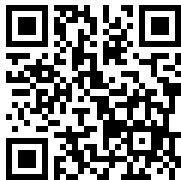

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

<http://books.google.com>



R 6544

Хемиског друштва
ГласникГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије.

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie.THE JOHN SERRAN LIBRARY
APR 30 1954

Уредник Проф. И. ПУШИН.

Редакција: Београд, Топличин Венац, 21 А.

САДРЖАЈ:

	Стр.
1. Александар Леко и Властимир Ивковић: О кондензационом продукту између хинолинске киселине и орто-фенилен-диаминa	3
2. N. A. Pušić i L. Sladović: Ravnoteža u binarnim sistemima, koji su sastav- ljeni od krezola i amina	11
3. Dr. Stanko S. Miholić: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Donjoj Koštvnici	25
4. Др. М. Ст. Мокрањац: Једна нова реакција езерина и њена примена	41
5. Панта С. Тугунџић: Галваноелектрично квантитативно одређивање метала	47
6. Ивк. П. Хрстић: О чилској шалитри и производњи јода	54
7. Из секције Београд.	71

Пажња ауторима

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:
проф. Н. Пушин, Топличин Венац 21-А.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *резиме* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *резиме* на немачком, француском или енглеском језику.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су написани на машини, ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Цртежи морају бити пажљиво израђени на белој дебљој хартији и то око два пута већи од клишеа, који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 50 *сепарата* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изvole ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци од $\frac{1}{2}$ табака — 50 дин., од 1 табака — 75 дин.,
» $\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., од 2 табака — 125 дин.

Паžња ауторима

Redakcija Glasnika Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije moli gospodu autore da svoje rukopise šalju na adresu:
prof. N. Pušin, Topličin Venac 21-A.

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *rezime* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *résumé* na nemačkom, francuskom ili engleskom jeziku.

Rukopisi moraju biti potpuno gotovi za štampu. Najbolje je ako su napisani na mašini, ako je to nemoguće — onda čitkim rukopisom. Na rukopisu je potrebno naznačiti tačnu adresu pisca.

Crteži moraju biti pažljivo izradjeni na beloј debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeа, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

Svaki autor dobija besplatno 50 *separata* svoga članka. Autori, koji bi hteli da dobiju veći broj posebnih otisaka, neka izvole staviti svoj zahtev na korekturi.

Svakih 50 otisaka više staju:

članci od $\frac{1}{2}$ tabaka — 50 din., od 1 tabaka — 75 din.
« $\frac{1}{2}$ tabaka — 100 din., od 2 tabaka — 125 din.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије.

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie.

Уредник Проф. Н. ПУШИН.

Редакција: Београд, Топличин Венац, 21 А.

САДРЖАЈ:

	Стр.
1. Александар Леко и Властимир Ивковић: О кондензационом продукту између хинолинске киселине и орто-фенилен-диамина	3
2. N. A. Pušin i L. Sladović: Ravnoteža u binarnim sistemima, koji su sastav- ljeni od krezola i amina	11
3. Dr. Stanko S. Miholić: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Donjoj Kostrivnici	25
4. Др. М. Ст. Мокрањац: Једна нова реакција езерина и њена примена	41
5. Панта С. Тутунџић: Галваноелектрично квантитативно одређивање метала	47
6. Инж. П. Христић: О чилској шалитри и производњи јода	54
7. Из секције Београд.	

Штамларија „КАРИЋ“ — Београд, Кр. Петра 51.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 1.

1930.

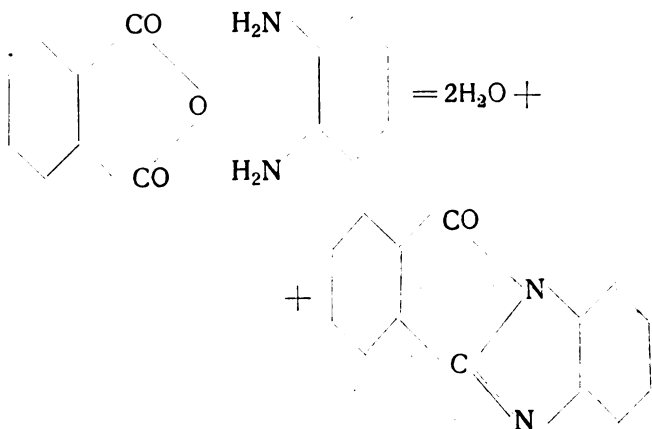
Свеска 1.

О кондензационом продукту између хинолинске киселине и орто-фенилен-диамина

од

Александра Леко и Властимира Ивковића.

Загревањем еквимолекулских тежина анхидрида фталне киселине и о-фенилен-диамина на 120—130° постаје бензоилен-бензимидазол ¹⁾:



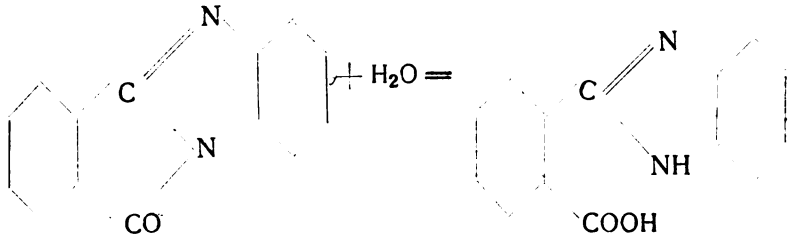
У овом једињењу поред два бензолова прстена постоје још друга два кондензована прстена, од којих је један имидазол прстен, а други прстен унутрашњег имида.

Овај се други прстен унутрашњег имида даје лако раскинути дејством алкалија, алкохола, амонијака, хидразина, анилина и фенил-хидразина, дајући одговарајућа орто-супституциона

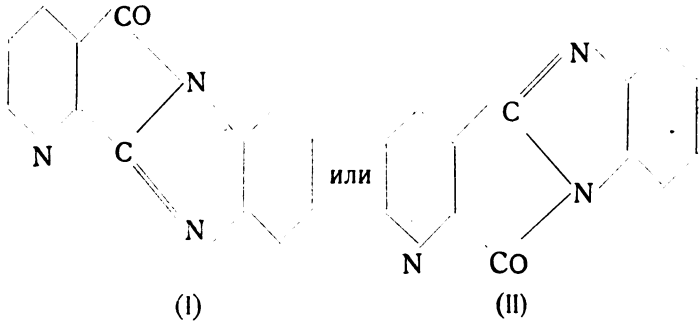
¹⁾ Helvetica Chimica Acta IV (1921) стр. 427.

54257

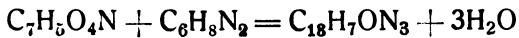
једињења бензоилен-бензимидазола. Тако на пример са калијум-хидроксидом бензоилен-бензимидазол даје бензоилен-бензимидазол-орто-карбонску киселину :



Ако се ова реакција пренесе на хинолинску киселину, онда се могу очекивати два разна изомерна једињења, према томе да ли је у стварању имидазолног прстена учествовала α -карбоксилна група или β -карбоксилна група :



Загревањем еквимолекулских тежина хинолинске киселине и о-фенилен-диамина Бистрицки и Лeko *) издвојили су из реакционе масе једињење, чија емпириска формула одговара кондензацији једног молекула хинолинске киселине са једним молекулом о-фенилен-диамина уз издвајање три молекула воде :



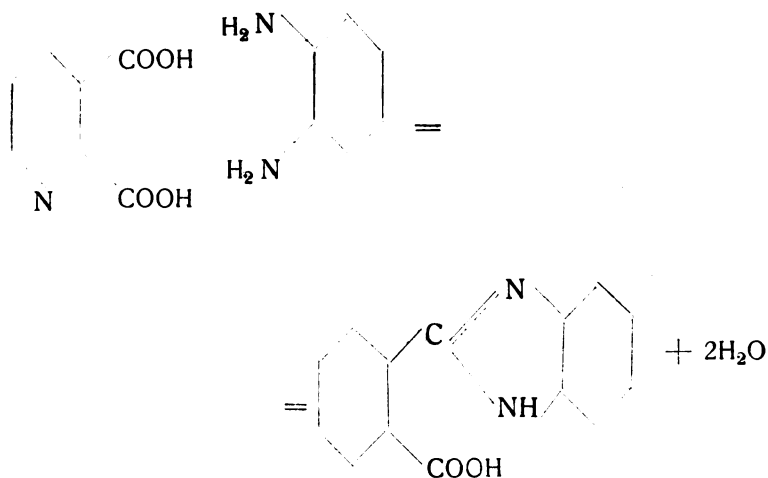
Једињење је издвојено у облику жућкастог кристалног праха, који се, под микроскопом гледан, састоји из скоро безбојних призама. Топи се на $219 - 220^{\circ}$, а при јачем загревању распада се уз развијање гасовитих продуката. Из бензола, у коме

*) Helvetica Chimica Acta IV (1921) стр. 432.

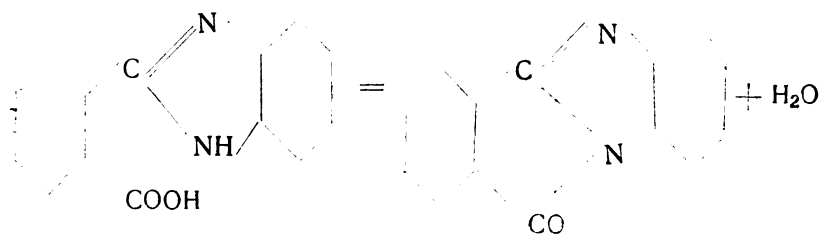
се прилично тешко раствара, издваја се у жућкастим, микроскопским иглицама. У апсолутном се алкохолу тешко раствара. Врло се лако раствара у глациалној сирћетној киселини. У концентрисаној сумпорној киселини раствара се са зеленкасто-мрко-жутом бојом.

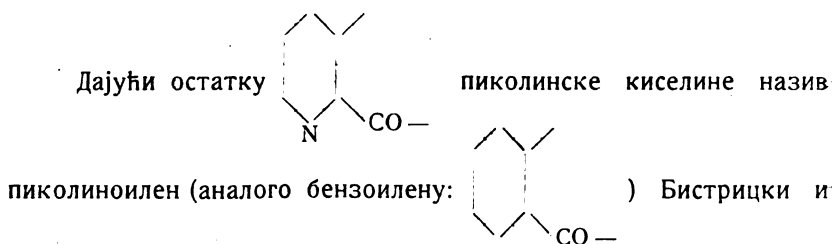
Са алкохолним калијум-хидроксидом, амонијаком и анилином реагује слично бензоилен-бинзимидазолу. Према томе и у овом једињењу мора постојати прстен унутрашњег имида.

Бистрички и Лeko су овом једињењу приписали формулу (II) из разлога, што је α -карбоксилна група хинолинске киселине услед близине базног азотовог атома ослабљења у свом киселом карактеру, док је β -карбоксилна група јаче кисела, па се према томе може претпоставити, да ће прво она ступити у реакцију са о-фенилен диамином, дајући одговарујући имидазол:



па тек после наступа стварање унутрашњег имида :

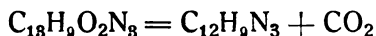




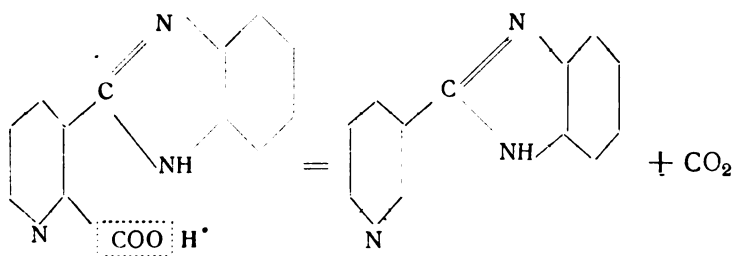
Леко назвали су ново једињење пиколинолен-бензимидазол.

Експериментално ова формула није била тада потврђена ¹⁾.

Ми смо сад покушали, да експериментално утврдимо, коју формулу треба приписати описаном једињењу. Већ су Бистрички и Леко загревањем са 0,25-п раствором натријум-хидроксида добили одговарајућу киселину, која се топи на 246—247°. Ми смо сад ову киселину загревали на 260°, на којој температури настаје интензивно разлагање. Искристалисавањем из разблажене сирћетне киселине добили смо микроскопске пљоснате кристале, који се топе на 216 — 217°. Анализом ових кристала утврђено је да су они постале из киселине, губитком CO₂.

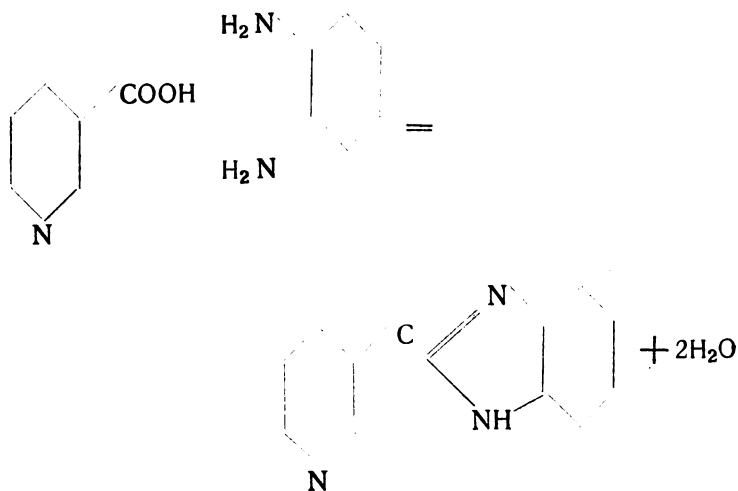


Ако имидазол у питању има формулу (II), онда би ово једињење добивено загревањем одговарајуће киселине морало имати формулу:

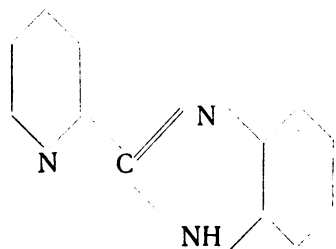


Ово пак није ништа друго до β-пиридил-2-бензимидазол који би се могао добити и непосредно из никотинске киселине и о-фенилен-диамина:

¹⁾ Helvetica Chimica Acta IV (1921) str. 433.



Међутим ми смо загревањем еквимолекулских количина никотинске киселине и о-фенилен-диамина добили бензимидазол, чија се тачка топљења разликује од тачке топљења имидазола, добивеног загревањем поменуте киселине. Овај се нови бензимидазол топи на 245° . Према томе формула (II) не би одговарала једињењу добивеном кондензацијом хинолинске киселине и о-фенилен-диамина. Ако пак томе једињењу припишемо формулу (I), онда би загревањем одговарајуће киселине на 260° морали добити једињење формуле:



добили би, значи, α -пиридил-2-бензимидазол, који би се могао добити непосредно из пиколинске киселине и о-фенилен-диамина. И заиста загревањем еквимолекулских тежина пиколинске киселине и о-фенилен-диамина на $170\text{--}200^{\circ}$ добили смо кристале, који се топе на $216\text{--}217^{\circ}$. Ово је једињење идентично са једињењем добивеним загревањем о-карбонске киселине имидазола

на 260°. Смеша кристала овог једињења и једињења добивеног кондензацијом пиколинске киселине са о-фенилен-диамином не показује никакву депресију тачке топљења.

Према томе изоловани кондензациони продукат између хинолинске киселине и орто-фенилен-диамина, који се топи на 219—220° није пиколиноилен-бензимидазол, већ никотиноилен-бензимидазол.

Из смеше, која се добија топљењем еквимолекулских тежина хинолинске киселине и о-фенилен-диамина, изоловали су Бистрички и Леко једно базно једињење, које се топи на 310° и које су они схватили као β-пиридил-2-бензимидазол. Међутим ово једињење није идентично са једињењем, које смо ми сад добили кондензацијом никотинске киселине и о-фенилен-диамина. Одређивање формуле једињења са тачком топљења од 310° биће предмет једног од наших идућих радова.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.

α-пиридил-2-бензимидазол

2 гр. [бензимидазоил-2']-2-пиридин-карбонска киселина-2 загрева се у уљаном или парарафинском купатилу на 260° докле не престане развијање гаса. Стопљена маса раствара се у разблаженој соној киселини и талози се пажљиво са натријум-карбонатом. Добивено је 1,2 гр. што одговара 74,5% теориском искоришћењу. Прекристалисано из разблаженог алкохола. Тачка топљења 216—217°.

* * *

1,3 гр пиколинске киселине у авану добро измешани са 1,1 грама о-фенилен-диамина загревани су у епрувети у парафинском купатилу до 220°. Реакција почиње већ на 170°. По хлађењу црвено обојена кристалинична маса растворена је у алкохолној сирћетној киселини; разблажено је затим с водом и на воденом купатилу испараван је алкохол уз додавање воде. Додатком неколико капи амонијака јавља се кристални талог, кога треба поново растворити у сирћетној киселини и сталожити с амонијаком. Осушен талог раствори се у алкохолу, прокува с коштаном угљем, процеди и пажљиво разблажи водом. Добивени кристали процеди се, оперу с водом и суше на

100°. Добивено 1,1 гр., што одговара 55% теориског искоришћења. Тачка топљења 216-217°.

За анализу узето 0,2193 гр.; добивено 0,5956 гр. CO₂ и 0,042 гр. H₂O;

За анализу узето 0,1894 гр.; добивено 35,4 ксм. азота на t = 19° и p = 752,3 мм.

За C ₁₂ H ₉ N ₃	израчунато	нађено
C	73,84 %	73,97 %
H	4,61 »	4,75 »
N	21,55 »	21,51 »

β-пиридил-2-бензимидазол

12,3 гр. никотинске киселине добро су измешани са 10,8 гр. о-фенилен-диаминa и у парафинском купатилу загревани на 230—240° све док се маса не умири. Реакција почиње већ на 210°. Пошто се маса расхлади раствори се у разблаженој соној киселини (1:4) загревајући је на воденом купатилу и процеди. Загрејаном филтрату додаје се постепено раствор натријум-карбоната, док се не почну издвајати кристали. Остави се да се потпуно охлади, кристали се оцеде и суше на 100°. Добивено 13 гр. Из филтрата се упаравањем може добити још 0,5 гр. Искоришћење је свега око 70%. Кристали се поново растворе у метил-алкохолу и прокувају с коштаном угљем. Врућ раствор процеди се и разблажи с водом. Тачка топљења 245°.

За анализу узето 0,2000 гр.; добивено 0,5417 гр. CO₂ и 0,0868 гр. H₂O;

За анализу узето 0,2139 гр.; добивено 41,2 ксм. азота на t = 21° и p = 758 мм.;

За C ₁₂ H ₉ N ₃	израчунато	нађено
C	73,84 %	73,86 %
H	4,61 »	4,82 »
N	21,55 »	21,86 »

Хемиско-технички Завод Университета
у Београду.

Примљено
27. марта 1930. г.

A. Lecco und V. Ivković.

Ueber einem Produkte der Kondensation von o-Phenylendiamin mit Chinolinsäure.

Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und o-Phenylendiamin entsteht das Benzoylen-bezimidazol. Wenn man dieselbe Reaktion mit Chinolinsäure anstatt mit Phthalsäure ausführt, so ist die Entstehung zweier Isomere möglich:

[Siehe die Formel (I) und (II), S. 4.]

Bistrzycki und Lecco haben aus dem Reaktionsgemisch eine Verbindung isoliert, welche bei 219—220° schmilzt, und demselben die Formel (II) zugeschrieben. Eine experimentielle Entscheidung zwischen beiden war damals nicht herbeizuführen.

Die vorliegende Arbeit bezweckt eben diese Entscheidung.

Wenn man die Verbindung mit Alkalien verseift, so entsteht die betreffende o-Carbonsäure, welche durch Erhitzen auf 260° CO₂ verliert, indem ein Pyridyl-benzimidazol entsteht. Dieses Imidazol erweist sich als identisch mit dem Verbindung, die man durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Picolinsäure und o-Phenylendiamin gewinnen kann.

Die Verbindung, die Bistrzycki und Lecco erhalten haben und als Picolinoylen-benzimidazol bezeichnet haben ist also Nicotinoylen-benzimidazol und ihr entspricht die Formel (I).

Es wurde auch das β-Pyridyl-benzimidazol durch Erhitzen der Nicotinsäure mit o-Phenylendiamin dargestellt.

Die Arbeit wird fortgesetzt, um die Formel derjenigen Verbindung zu ermitteln, welche Bistrzycki und Lecco aus dem Reaktionsgemisch von Chinolinsäure und o-Phenylendiamin erhalten haben und als β-Pyridyl-benzimidazol aufgefasst haben.

Chemisch-technisches Institut der Universität
Beograd.

Ravnoteža u binarnim sistemima, koji su sastavljeni od krezola i amina

Od

N. A. Pušina i L. Sladovića.

Kod izradjivanja dijagrama stanja binarnih sistema najčešće se primenjuje metoda proučavanja krivih ohladjenja, t. j. određuje se temperatura prelaza iz tečnog stanja u kristalno. Ova metoda pak katkada ne daje pouzdane rezultate, naročito u onim slučajevima, kada supstance sporo kristališu, ili su sklone znatnom preohladjenju. U zadnjem slučaju, uz uslov da su istražne supstance prozirne, dobijaju se bolji rezultati, ako se ne prelazi od tečnog stanja kristalnom, nego obratno od kristalnog tečnom, te se ne određuje temperatura izlučivanja prvih kristala iz tečne smeše, već temperatura isčeznuća zadnjih kristala kod sporog rastapanja kristalizovane smeše. To se objašnjuje time, dok su mnoge tečnosti kadre da se preohladjuju, dotle pojava preugrejanog kristala skoro nije poznata. Ipak samo određivanje temperature potpunog rastapanja, na koje se ograničuju neki istraživači, takodje nije dovoljno, budući da je za izradjivanje potpunog dijagrama stanja binarnog sistema potrebno još i poznavanje temperature potpune kristalizacije smeše. Radi toga je kod proučavanja prozirnih sistema najbolje da se određuje kako temperatura rastapanja zadnjih kristala, tako i potpuna kriva ohladjenja istražnih smeša. Ovoga načina su se držali autori u ovom radu kod proučavanja većine binarnih sistema. Ovo je bilo tim više potrebno, što krezoli, osobito pak njihove smeše sa drugim supstancama vrlo teško kristališu.

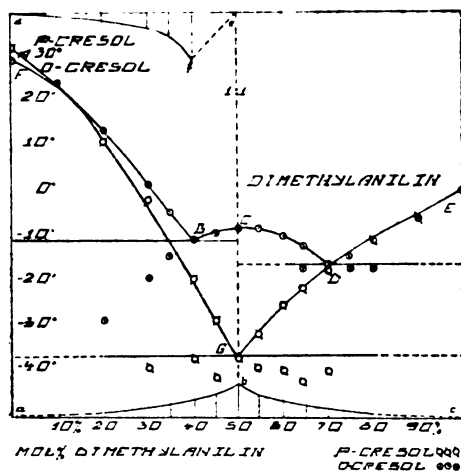
U dole navedenim tablicama znače:

- t_1 — temperaturu izlučivanja prvih kristala iz rastopljene smeše,
- t_2 — temperaturu eutektičke odnosno potpune kristalizacije smeše,
- ϑ — temperaturu rastapanja zadnjih kristala kod zagrevanja kristalizovane smeše,

z — trajanje eutektičke odnosno potpune kristalizacije, izraženo u minutama na 1 gram supstance.

1) Orto-krezol—dimetil-anilin. 2) Para-krezol—dimetil-anilin.

Slika 1.



Dijagram stanja sistema:
o-Krezol — Dimetil-anilin
p-Krezol — Dimetil-anilin.

U dimetil-anilinu su bažične osobine u toliko oslabljene prema anilinu da dimetil-anilin ne stvara jedinjenja sa fenolom kako je to dokazao Kremann ¹⁾ i potvrdio Bramley ²⁾.

Kako se vidi iz tablica 1 i 2 i slike 1, uvadjanje metilne skupine u fenol u orto položaju u toliko pojačava kisela svojstva potonjega, da o-krezol već daje određeno jedinjenje sa dimetil-anilinom. Međutim p-krezol stvara sa dimetil-anilinom samo mehaničke smeše.

O-krezol—dimetil-anilin

TABLICA 1.

Mol % Dimetil- anilina	t ₁	t ₂	z	Mol. % Dimetil- anilina	t ₁	t ₂	z
0	29.5 ^o	—	—	55	—	7.7	—
10	23.8	—	—	60	—	8.5	—
20	13.5	— 27.6 ^o	0.4	65	—	11.2	— 16.2
30	2.5	— 17.7	0.7	70	—	—	— 15.6
35	— 4.1	— 13.5	0.9	75	—	13.7	— 16
40	—	— 10.5	2.1	80	—	10.7	— 16.2
45	— 8.6	—	—	90	—	5	—
50	— 7.4	—	—	100	+	1.6	—

1) Kremann, Monatshefte f. Chemie, 27, 91 (1906).

2) Bramley, Journ. Chem. Soc. Lond. 109, 469, (1916).

Dijagram se sastoji od tri grane i karakteriše se sa dve eutek-
tičke tačke i sa jednim maksimumom, koji odgovara koncentraciji dimetilanilina od 50%. Poslednji upućuje na to da kompo-
nente stvaraju određeno jedinjenje ekvimolekularnog sastava $C_6H_4(CH_3)OH \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$, koje se topi na -6° . Eutek-
tičkim tačkama odgovaraju koordinate: jednoj --- koncentracija dimetilanilina od 40 mol. % i temperatura -9° , drugoj — kon-
centracija dimetilanilina od 70% i temperatura -14° . Trougao *def* pokazuje relativno trajanje kristalizacije kod i blizu prve eutek-
tičke tačke.

P-krezol—dimetilanilin.

Obe metode: proučavanja krivih ohladjenja i određivanja temperature definitivnog rastapanja smeša saglasno upućuju na to da krezol ne stvara sa dimetilanilinom određeno jedinjenje, nego daje u kristalnom stanju samo mehaničke smeše.

Dijagram se sastoji od dve grane, koje se seku u eutek-
tičkoj tački, a koja odgovara koncentraciji od 50 mol. % svake kompo-
nente i temperaturi od -35° . Položaj je eutek-
tičke tačke potvrđen određivanjem trajanja kristalizacije na eutek-
tičkoj temperaturi (trougao *abc*).

TABLICA 2.

Mol. % Dimetil- anilina	t_1	t_2	z	Mol. % Dimetil- anilina	t_1	t_2	z
0	33	—	—	55	- 31.3	- 38.4	1.4
10	24.6	—	—	60	- 24.8	- 39.3	—
20	11.7	—	—	65	- 20.7	- 41.7	—
30	- 0.8	- 39.8	1.3	70	- 16.4	- 39.4	0.6
40	- 19	- 36.2	1.5	80	- 10.2	—	—
45	- 28	- 41	2.0	90	- 5	—	—
50	—	- 37.2	2.9	100	+ 1.6	—	—

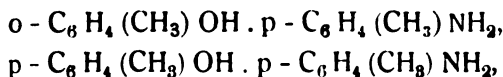
3. Orto-krezol — para-toluidin.

4. Para-krezol — para-toluidin.

Za ova dva sistema proučene su samo krive ohladjenja. Po svojem karakteru oba sistema su vrlo slična. Svaki se sastoji od tri grane i karakteriše se sa dve eutek-
tičke tačke i sa jed-

nim otvorenim maksimumom između njih, koji odgovara koncentraciji p-toluidina od 5 mol. %.

Iz dijagrama sledi da p-toluidin stvara kako sa o-tako i sa p-krezolom određena hemiska jedinjenja ekvimolekularnog sastava:



a oba jedinjenja sa komponentama mehaničke smeše. Prvo jedinjenje se topi na temperaturi od 38°, drugo na 20,5°. Sudeći po dijagramu oba jedinjenja se tope bez raspadanja.

Eutektičke tačke u sistemu o-krezol—p-toluidin odgovaraju: jedna — koncentraciji p-toluidina od 22 mol. % i temperaturi od 14°, druga — koncentraciji p-toluidina od 75 mol. % i temperaturi 25.6°.

U sistemu p-krezol—p-toluidin eutektičkim tačkama odgovaraju sledeće koordinate: prvoj — koncentracija p-toluidina od 32 mol. % i temperatura 12.1°, drugoj — koncentracija p-toluidina od 65 mol. % i temperatura 16.4°.

Za oba sistema je određeno trajanje eutektičke kristalizacije različitih smeša (trouglovi: *abc, cde, fgh, hik*), koje potvrđuje položaj eutektičkih tačaka.

TABLICA 3.

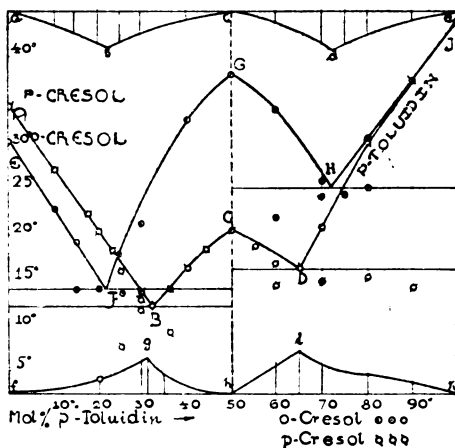
o - k r e z o l — p - t o l u i d i n .

Mol. % p-toluidina	t_1	t_2	z	Mol. % p-toluidina	t_1	t_2	z
0	30.3°	—	—	50	38	—	—
10	23	—	—	60	34	22.2	0.8
15	19.2	14°	1.5	70	26.5	24.5	1.9
20	—	14	2.2	75	—	24.8	2.2
25	17.6	13.8	1.6	80	31	25.6	1.5
30	21.4	12.9	1.6	90	37.3	22.5	0.5
40	32.8	—	—	100	43.5	—	—

Iz dijagrama se vidi da premda se čisti o-krezol topi na nižoj temperaturi (30.3°) nego čisti p-krezol (34.4°), ipak određeno jedinjenje, koje stvara o-krezol sa p-toluidinom, kristališe na temperaturi, koja za 18.5° nadmašuje istu za p-toluidin-p-kre-

Slika 2.

zolat. Ako se uzme da jača promena fizičkih osobina odgovara dubljoj promeni hemijske prirode supstance i većoj stalnosti novostvo-renog jedinjenja, to se mora priznati da je p-toluidin-o-krezolat postojaniji od p-krezolata.



Dijagram stanja sistema:
o-Krezol — p-Toluidin,
p-Krezol — p-Toluidin.

TABLICA 4.

p-krezol — p-toluidin

Mol. % p-toluidina	t_1	t_2	z	Mol. % p-toluidina	t_1	t_2	z
0	34.4	—	—	44	18.6	—	—
10	27.3	—	—	50	20.5	—	—
17.5	22.5	—	—	55	19.1	—	—
20	20.6	3.8	0.8	60	17.1	14.8	1.3
23	18.6	—	—	65	—	16.4	1.9
25	16.3	7.6	—	70	20.9	15.0	1.1
30	13.4	11.7	2.0	80	30.4	15.8	0.8
32	12.1	12.1	2.4	90	37.4	14.1	0.6
36	14	9.1	1.0	100	43.5	—	—
40	16.4	—	—				

5. Meta-krezol — para-toluidin.

Za ovaj sistem navedene su u tablici 5. slika 3, radi uporedjenja, kako temperature izlučivanja prvih kristala tako i temperature rastapanja zadnjih kristala. Prva kriva je pokazana punom, a druga isprekidanom linijom. Iz crteža se vidi da obe

krive idu skoro paralelno, ali ipak gornja kriva, koja odgovara procesu potpunog rastapanja kristala, daje odredjenije rezultate nego donja puna. Tako u intervalima 17,5—22,0% i 55—67,5% p-toluidina nije uspjelo, zbog slabe sposobnosti smeša da kristališu a i zbog blizine smeša eutektičkoj tački prema njihovom sastavu, odrediti temperaturu izlučivanja prvih kristala.

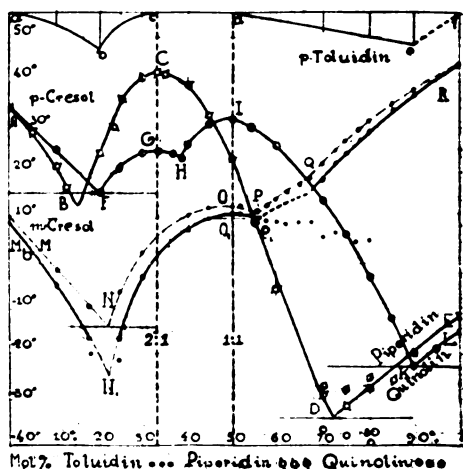
TABLICA 5.
m-krezol—p-toluidin.

Mol. % p-tolu- idina	t_1	θ	t_2	Mol. % p-tolu- idina	t_1	θ	t_2
0	+ 9.4	—	—	62.5	—	16	8.2
10	— 3.9	— 1	—	65	—	17.4	8.6
17.5	— 16.4	— 9	— 20	67.5	15.5	18.9	8.5
25	— 16.7	— 7.3	— 21.7	70.0	17.5	21.7	5.2
30	— 2.5	2.5	—	72.5	21.5	24.7	6.9
40	— 7.7	10.6	—	75	24	26.7	5.8
45	— 10.1	12.0	—	77.5	26.2	29.3	4.4
50	— 11.8	12.9	—	80	28.6	31	5
52	— 11.5	12.9	—	85	33.7	35.1	—
55	— 10.7	12.2	—	90	37.2	38	—
57.5	—	13.0	9.7	100	43.5	—	—
60	—	14.8	9.1				

Slika 3.

Radi toga položaj eutektičkih tačaka N_1 i P_1 na punoj krivoj može biti određen samo približno. Međutim gornja kriva sasvim određeno pokazuje da eutektička tačka N_1 leži kod koncentracije 22 mol. % p-toluidina i temperature od -14° , a eutektička tačka P_1 kod koncentracije od 56 mol. % p-toluidina i temperature $+12^\circ$.

Osim toga prema gornjoj krivoj možemo pretpostaviti, da ona kod 67 mol. % p-toluidina menja svoj smer. I zbilja na krivim ohladjenja



Dijagram stanja sistema:
m-Krezol — p-Toluidin,
p-Krezol — Hinolin,
p-Krezol — Piperidin.

smeša sa koncentracijom p-toluidina od 72.5—80 mol. % takodje je opaženo na temperaturi oko 15° neznatna promena u toku, koja odgovara nekom toplotnom efektu. Ali poslednji je bio toliko neznatan, da se autori ne usujduju tvrditi da on odgovara nekom pretvaranju kristala, koji su se izlučili na višoj temperaturi.

Kod koncentracije p-toluidina od 50 mol. % (tačka O) na krivoj se opaža maksimum, koji odgovara ekvimolekularnom jedinjenju komponenata, $m - C_6H_4(CH_3)OH \cdot p - C_6H_4(CH_3)NH_2$, a koje je po sastavu potpuno slično onima, koje p-toluidin stvara s o- i p-krezolom.

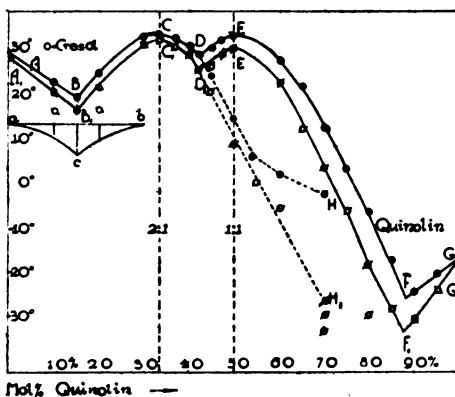
6. O-krezol — hinolin.

Za ovaj sistem na crtežu 4 su navedeni rezultati, koji su dobiveni na temelju proučavanja krivih ohlađenja (kriva $A_1B_1C_1D_1E_1F_1G_1$) i paralelno su navedeni rezultati određivanja temperature potpunog topljenja kristalizovanih smeša (kriva ABCDEFG). Kako se iz slike vidi, obe su krive vrlo slične jedna drugoj, ali mestimice su udaljene jedna od druge po osi temperatura na 12°.

Dijagram stanja ovog sistema se sastoji iz četiri grane i karakteriše se sa dva otvorena maksimuma C i E. Prvi odgovara koncentraciji od 50%, svake komponente, prema tome on karakteriše stvaranje ekvimolekularnog jedinjenja, hinolin-mono-o-krezolata, koje se topi na temperaturi 34,2°. Drugi maksimum E odgovara koncentraciji — 66,6% o-krezola. On upućuje na egzistenciju drugog jedinjenja, hinolin di-o-krezolata, koje se topi na

34,5°. Minimum D ili D_1 , koji leži izmedju oba jedinjenja, a koji odgovara koordinatama 57,5 mol. % o-krezola i 30,5°, ne pred-

Slika 4.



Dijagram stanja sistema
o-krezol — hinolin.

stavlja eutektičku tačku, pošto u intervalu 50—66,6 mol. % o-krezola eutektička kristalizacija nije bila nikako opažena na krivama ohladjenja. Poslednje po svom karakteru upućuju na stvaranje u ovom intervalu neprekidnog niza čvrstih rastvora. Eutektička tačka F između čistog hinolina i maksimuma E leži kod koncentracije 12 mol. % o-krezola i na temperaturi — 24°. Druga eutektička tačka B između čistog o-krezola i maksimuma C leži kod koncentracije o-krezola od 85 mol. % i na temperaturi 20°.

Što se tiče odsečaka DH i D₁H₁, to oni karakterišu područje metastabilnog stanja i predstavljaju krive, duž kojih se izlučuju i tope kristali hinolin-di-o-krezolata u metastabilnom stanju.

TABLICA 6.

6. O - krezol — hinolin.

Mol % hinolina	t ₁	θ	t ₂	z
0	29,5	—	—	—
10	23	24,4	18,6	1,3
15	18,7	20,7	18,7	3,7
20	22,8	26,6	18,5	1,7
30	32,8	34	—	—
33,3	33,5	34,5	—	—
37	32,5	33,7	—	—
40	30,1	32	—	—
42,5	—	30,5	27,2	—
45	22	26,4	—	—
45	28,3	31,7	—	—
47 5	30,7	33,4	—	—
50	10,5	17	—	—
50	32	34,2	—	—
55	2,8	7	—	—
60	— 3	+ 3,5	—	—
60	+ 24,1	+ 29	—	—
65	13,5	23	—	—
70	— 24,5	— 1,2	— 30,7	—
70	+ 5	+ 14	— 27,4	—
75	— 4,3	+ 5	—	—
80	— 16,7	— 4	— 27,7	—
85	— 26,4	— 15,5	—	—
90	— 28,7	— 22,8	—	—
95	— 22,3	— 19	—	—
100	— 16	— 15	—	—

Da duž ovih odsečaka kristališe u istinu ne mono- već di-o-krezolat, sleduje ne samo iz pravca krivih DH i D_1H_1 , koje su nastavak krivih CD i C_1D_1 , već i iz toga, što svakoj temperaturi kristalizacije smeše duž krivih D_1H_1 odgovara korespondenta temperatura duž krive DH, kod koje je čitava smeša već tečna, dok se kristali mono-o-krezolata tope samo na temperaturama, koje prikazuje kriva DEF.

7. Para-krezol — hinolin.

Dijagram stanja ovog sistema vrlo je sličan dijagramu stanja sistema o-krezol—hinolin. I ovde možemo primetiti dva otvorena maksimuma kod 50 i 66,6 mol. % p-krezola, koji pokazuju postojanje dvaju odredjenih jedinjenja: hinolin-mono-p-krezolata $C_9H_7N \cdot p - C_6H_4(CH_3)OH$ i hinolin di-p-krezolata $C_9H_7N \cdot 2p - C_6H_4(CH_3)OH$. Prvo se topi na temperaturi od $31,8^\circ$ a drugo na $24,5^\circ$. Minimum, koji leži izmedju dva maksimuma, odgovara koordinatama: 61,5 mol. % p-krezola i 23° . Da li je ovaj minimum eutektika ili je minimum u nizu čvrstih rastvora — detaljnije nije istraženo. Osim toga na dijagramu se nalaze dve eutektičke tačke: jedna izmedju čistog hinolina i monokrezolata, kod koncentracije od 10 mol. % p-krezola i 23° , druga izmedju dikrezolata i čistog p-krezola, kod koncentracije p-krezola 80 mol. % i temperature od 16° . Istraživanje trajanja kristalizacije na eutektičkoj temperaturi (trouglovi *abc* i *def*) potvrđuje položaj eutektičkih tačaka.

Ako se smeste dijagrami, koji su dobiveni za sistem o-krezol—hinolin i p-krezol—hinolin, na jednu istu koordinatnu mrežu, onda se lako vidi da krive prvog sistema skoro na čitavom svojem toku idu više nego krive drugog sistema. Tako n. pr. jedinjenja se tope:

Hinolin-mono-o-krezolat na $34,2^\circ$,	Hinolin-mono-p-krezolat na $31,8^\circ$,
Hinolin-di-o-krezolat na $34,5^\circ$,	Hinolin-di-p-krezolat na $24,5^\circ$.

Prema hinolinu se dakle oba krezola ponašaju isto tako, kao i prema dimetil-anilinu i p-toluidinu, samo s tom razlikom, što s hinolinom oni stvaraju ne po jedno, već po dva odredjena jedinjenja.

TABLICA 7.

p - krezol — hinolin

hinolin		hinolin		hinolin		t ₂	
mol. %	ϑ	t ₂	mol. %	ϑ	mol. %		ϑ
0	34,4°	—	37	24,2	70	14	— 25,6
10	25,0	6,7	38,5	23,2	75	6,3	— 27,2
20	16	—	40 ⁰	26	80	— 3,3	— 24,8
25	21,2	4	45	31	85	— 12,3	— 25,4
30	24,4	—	50	31,8	90	— 23	— 26
33,3	24,5	—	60	26	95	— 19	
					100	— 15	

8. P-krezol — piperidin.

Dijagram se sastoji od tri grane sl. 3) i karakteriše se sa dve eutektičke tačke i sa jednim otvorenim maksimumom. Posljednji leži kod koncentracije p-krezola od 66,6 mol. %, t. j. odgovara formuli C₈ H₁₁ N . 2p - C₈ H₄ (CH₂) OH. Piperidin-di-para-krezolat se topi na 42,1°.

Dvema eutektičkim tačkama odgovaraju koordinate: (1) 28 mol. % p-krezola i — 34° i (2) 84,5 mol. % p-krezola i — 14°. Potonja tačka je određena interpolacijom, budući da u području 80—87 mol. % p-krezola isto kao i u području 30—40 mol. % nama nije uspelo uz prkos svih nastojanja izazvati kristalizaciju smeša.

TABLICA 8.

P - krezol - piperidin.

Piperidin mol. %	ϑ	Piperidin mol. %	ϑ	Piperidin mol. %	ϑ	z
0	34,4°	30	40,9°	55	9,7°	—
5	29,5	33,3	42,1	60	— 5,6	—
10	21,5	35	41,9	70	— 28,6	— 36,7°
13	17	40	39,5	75	— 31,7	— 37,7
20	23,5	45	33	80	— 27,5	— 39,5
25	36	50	23	90	— 20	—
				100	— 12	—

Od interesa je zabeležiti da jedino jedinjenje piperidina sa krezolom, koje je se označilo na dijagramu, ne odgovara po svo-

jem sastavu piperidinu kao jednokiseloj bazi i p-krezolu kao jednobazičnom fenolu.

9. Para-krezol — naftilen-diamin.

Od naftilen-diamina kao dvokisele baze moglo je se očekivati stvaranje sa p-krezolom jedinjenja tipa 1. naftilen-diamin — 2. p-krezola. Eksperimenat je potvrdio očekivanje (slika 5).

Dijagram stanja se sastoji od tri grane i karakteriše se sa jednom eutektičkom tačkom kod 10 mol. % naftilen-diamina i 20° i sa jednom prelaznom tačkom kod 33 mol. % naftilen-diamina i 118°. Za odredjivanje sastava jedinjenja istraženo je trajanje kristalizacije kod prelazne temperature, koje je na dijagramu izraženo trouglom *ghi*, a koje pokazuje maksimum kod 33,3 mol. % naftilen-diamina. Iz navedenoga sleduje:

1. Da se sastav jedinjenja izražava formulom $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2p - C_6H_4(CH_3)OH$.

2. Da ovo jedinjenje nije stabilno i preko 118° lako se raspada na komponente.

TABLICA 9.

P - krezol — naftilendiamin

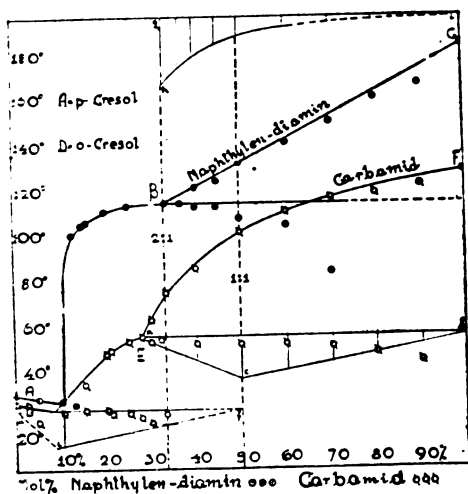
Naftilen-diamin mol. %	t_1	t_2	z	Naftilen-diamin			
				mol. %	t_1	t_2	z
0	33°	—	—	37	119,2°	118°	1,1
5	31,6	—	—	40	125	116,5	0,8
10	29	—	—	45	128,2	116,1	0,6
13	106	28,7°	—	50	136,5	111	0,4
15	109	—	—	60	145	107,8	—
15,8	110	13,5	—	70	154,6	86,7	—
20	114,2	—	—	80	164,1	—	—
25	116,9	—	—	90	170,5	—	—
33,3	118	118	1,5	100	189	—	—

10. Orto-krezol — ure.

Po Kremannu ¹⁾ ure stvara sa fenolom jedinjenja tipa: 1 ure: 2. fenola, a sa svima krezolima po tipu: 1 ure: 1 krezol. Kremann.

¹⁾ Kremann, Monatshefte 27, 125 (1906); 28, 1125 (1907).

Slika 5.



Dijagram stanja sistema:
p-krezol — naftylendiamin
o-krezol — karbamid.

u svim spomenutim sistemima nije odredjivao «solidus» već je proučio samo «likvidus». Sastav stvorenih jedinjenja on je odredio analizom odvojenih kristala.

U ovoj radnji su proučene potpune krive ohlađenja svih smeša. Rezultati Kremanna za sistem o-krezol—ure potpuno su se potvrdili.

Dijagram stanja ovog sistema se sastoji od tri grane i karakteriše se eutektičkom tačkom kod 8 mol. % ureta i 26° i prelaznom tačkom, koja leži kod 28

TABLICA 10.

o-krezol—ure.

Ure mol. %	t_1	t_2	t_3	z_1	z_2
0	29,5	—	—	—	—
5	27,4	21,2	—	—	—
10	29,9	25,1	—	—	3,7
15	38	25,9	—	—	3,6
20	51,7	26,1	—	—	3,2
21	53	25,1	—	—	—
25	57,2	24,4	—	—	—
28	59	22,6	59	—	—
30	66	20,5	56,9	—	—
33,3	78	24	58,3	—	—
40	88,2	—	55	0,6	—
50	105	—	55	1,0	—
60	115	—	55	0,9	—
70	120	—	54	0,6	—
80	122	—	51,3	0,5	—
90	124,5	—	47	0,3	—
100	133	—	—	—	—

mol % ureta i 59^o. Kod poslednje temperature raspada se odredjeno jedinjenje, koje stvaraju komponente. Za odredjivanje njegovog sastava proučeno je trajanje kristalizacije na temperaturi raspadanja (trougao *abc*, sl. 5) i na eutektičkoj temperaturi (trougao *def*). Maksimum trajanja se pokazao za smešu, koja sadrži 50 mol. % od svake komponente, iz čega sledi da se sastav jedinjenja, koje stvara ure sa o-krezolom, u istinu izražava formulom $o - C_6 H_4 (CH_3) OH . CO (NH_2)_2$.

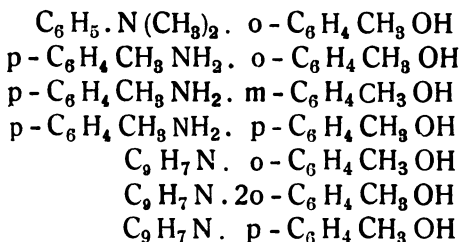
ZAKLJUČAK.

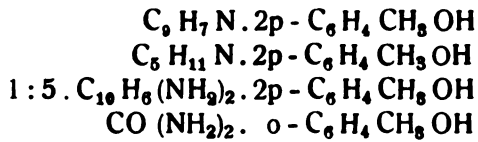
Proučeni su dijagrami stanja od 10 binarnih sistema, koji su sastavljeni s jedne strane od orto-, meta- i para-krezola, s druge od dimetilanilina, paratoluidina, hinolina, piperidina, naftilendiamina i ureta. Dokazana je egzistencija sledećih odredjenih jedinjenja: dimetilanilinortokrezolata, paratoluidinortokrezolata, hinolinortokrezolata, hinolindiortokrezolata, hinolinparakrezolata, hinolindiparakrezolata, piperidindiparakrezolata, naftilendiamindiparakrezolata, karbamidortokrezolata.

Od ovih jedinjenja samo poslednje se topi sa raspadanjem. Dimetilanilin sa p-krezolom stvara u kristalnom stanju samo mehaničke smeše.

Summary.

The diagrams of ten binary systems have been constructed for the cresols with dimethylaniline, paratoluidine, quinoline, piperidine, 1 : 5 naphthylendiamine and carbamide, and the existence of the following compounds has been demonstrated:





All except the last melt without decomposition.

Dimethylaniline and p-cresol form only mechanical mixtures.

Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Donjoj Kostrivnici.

Napisao

Dr. Stanko S. Miholić.

U zapadnom dijelu države nalazimo tri odjelita i međusobno nezavisna područja alkaličnih kiselica. Jedno područje (pohorska grupa) prostire se na podnožju Pohorja u Sloveniji. Na zapadnoj strani njegovoj imamo Tolstovršku Slatinu i Rimski Vrelec, na jugoistoku niz kiselica oko Gabernika, Kostrivnice i Rogaške Slatine, a na sjeveroistoku Slatinu Radence. U Hrvatskoj dolaze u nizini između Gorjanaca i Petrove gore uz rijeku Kupu kiselice Jamnica, Lasinja, Kamensko i Bučička Slatina. Konačno se proteže istočno od Zagreba između Druge Druge i treće područje, koje se genetski, a i po svom kemijskom sastavu bitno razlikuje od prva dva (petrolejske vode). Do nedavna jedini poznati reprezentant tog područja bio je Apatovac ¹⁾. Od ovih je grupa najbolje poznata i najdetaljnije proučena prva grupa, a najslabije treća. Ali su i istraživanja pohorske grupe već djelomice zastarjela i u neskladu sa današnjim naziranjem o postanku mineralnih voda, pa se ukazala potreba, da se prijašnja opažanja podvrgnu reviziji i upotpune novima.

Tektonski pružaju nam alkalične kiselice pohorske grupe jedinstvenu sliku. One su se smjestile na rubu pohorske dislokacije nastale iza miocena u povodu formiranja alpskog i dinarskog gorskog sistema ²⁾. Južno od brda Boč, Plešivec i Donat javljaju se očiti znaci dislokacije, na koju je upozorio već R. Hoer-

¹⁾ Opširnije o mineralnim vodama treće grupe u monografiji „Geo kemija joda“, Rad XI godišnjeg skupa Jugoslovenskog Lekarskog Društva. Beograd 1929.

²⁾ A. Winkler, Die Bedeutung des Alpen-Dinariden-Problems für den Alpenbau. Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, 78, 1928, 230.

nes ¹⁾, a koji se naročito ističu na Donatu. Mi danas znamo, da je ta dislokacija samo dio spomenute već pohorske dislokacije. Prije dovodile su se kiselice u vezu sa izbijanjem eruptivnog kamenja (augita i andezita) u okolišu, poimence na južnom obronku Plešivca, južno Rogaške Slatine kod Tržišča, te konačno istočno od Rogatca kod Vidine i Trlična, pa se smatralo, da su ekshalacije ugljičnog dvokisa, koje su dale povod postanku kiselica, tek zadnji znaci vulkanske djelatnosti, usljed koje su navedene augitne i andezitne mase prodrle na površinu ²⁾. U savezu s tim predpostavljao se čitav labirint tektonskih pukotina, koje bi stajale u vezi s jedne strane s termama u Topolščici, Dobrni, Laškom i Rimskim Toplicama, a s druge strane sa termama u Hrvatskom Zagorju ³⁾. Medjutim njihova je egzistencija posve nedostatno dokazana, a može se danas reći, da je i malo vjerojatna.

O postanku kiselica postoje u glavnom dva oprečna mišljenja. Po jednim bile bi kiselice bar djelomice po svojoj plinskoj komponenti (ugljkovom dvokisu) juvenilnog porijekla. Ugljikov dvokis kao produkt vulkanske djelatnosti prodire kroz pukotine na površinu i sastaje se sa površnom (vadoznom) vodom. Ovaka ugljičnim dvokisom presićena voda otapa u jačoj mjeri kamenje kroz koje prolazi i mineralizira se na taj način. Toga je mišljenja bio već G. Bischof ⁴⁾, a danas ga zastupa K. Keilhack ⁵⁾. Drugo stanovište zauzima A. Heim ⁶⁾. Raspravljajući o mineralnim vrelima u kantonu Graubünden (medju ostalima i Passugg, Tab. IV, 5—8) smatra, da je i sama mogućnost postanka njihova na gornji način isključena. Upozorivši na činjenicu, da ih većina izvire iz škriljevca kaže, da površna voda

1) R. Hoernes, Die Donatibruchlinie. Verhandlungen der k. k. Geologischen Reichsanstalt, 1890, 67.

2) Dr. J. Dreger. Cit. u E. Ludwig, Th. Panzer i E. Zdarek, Ueber die Styriaquelle in Rohitsch-Sauerbrunn. Wiener klinische Wochenschrift, 20, 1907, Nr. 13.

3) Dr. J. Knett, Geologisch-quellentechnische Verhältnisse von Rohitsch-Sauerbrunn. Wiener klinische Wochenschrift, 22, 1909, Nr. 30.

4) Dr. G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bd. I. Bonn 1847. (Adolph Marcus), Str. 244.

5) Prof. Dr. Keilhack, Lehrbuch der Grundwasser und Quellenkunde. 2. A. Berlin 1917. (Borntraeger). Str. 407 i Dr. J. Dreger. Loc. cit.

6) A. Heim, Geologie der Schweiz. Bd. II. 2. Leipzig 1922. (Tauchnitz). Str. 814.

koja uvijek sadržaje nešto kisika, u škrljencu dolazi u doticaj sa piritima, oksidira u njima sadržani sumpor i stvara tako sumpornu kiselinu, koja sa svoje strane otapa drugo kamenje naročito karbonate dajući ugljikov dvokis i sulfate.

Ne isključujući za sad a priori mogućnost bar djelomičnog juvenilnog porijetla pohorskih kiselica moramo ipak istaći, da je mnogo vjerojatnije, da su i mineralne vode pohorske grupe nastale na sličan način, na koji su po A. Heim u nastale i mineralne vode u Graubündenu. Tome u prilog govori i okolnost, da na rubovima triadičkih vapnenaca i dolomita, iz kojih su u glavnom izgradjeni Boč, Drevenik i Donat na mnogo mjesta proviruje karbonski škrljenc ¹⁾, a da u njemu mora da dolazi pirit, vidi se i iz toga, što se u škrljencu javlja na više mjesta siderit ²⁾, koji se nekoć i rudarski eksploatirao. Siderit pak često nastaje iz piritu. U Rudama kod Samobora, gdje su nalazišta željeznih rudača (siderit) takodjer uz karbonske škrljence, dolazi siderit u napuštenim željeznim rovovima u lijepim velikim kristalima (pentagondodekaedar [210]) kao pseudomorfoza po piritu. U Rogaškoj Slatini nadjen je kod kopanja pirit na više mjesta u neposrednoj blizini mineralnih vrela ³⁾. S druge se pak strane prigodom istraživanja terena oko Rogaške Slatine g. 1906. pokazalo, da se ispod površnog sloja nalaze oligocenske naslage bogate na ugljenu i željeznim vodama, pa se upravo s tog razloga na osnovu mišljenja J. Knetta kod preuredjenja mineralnih vrela odustalo od svakog bušenja u dubinu, koje bi svakako bilo najprirodnije, da se tu doista radi o juvenilnim vodama ⁴⁾. Da pojava kiselica nije vezana na vulkansku djelatnost u relativno blizoj geološkoj prošlosti, dokazuju najbolje prilike u Švedskoj, gdje od ranog paleozoika nije bilo jače vulkanske djelatnosti, pa ipak i tamo nalazimo alkalične kiselice (Tab. IV. 13), koje koncentracijom doduše zaostaju za poznatijim evropskim kiselicama, ali im inače posve naliče.

Interesantno je spomenuti, da je u principu već M. Macher

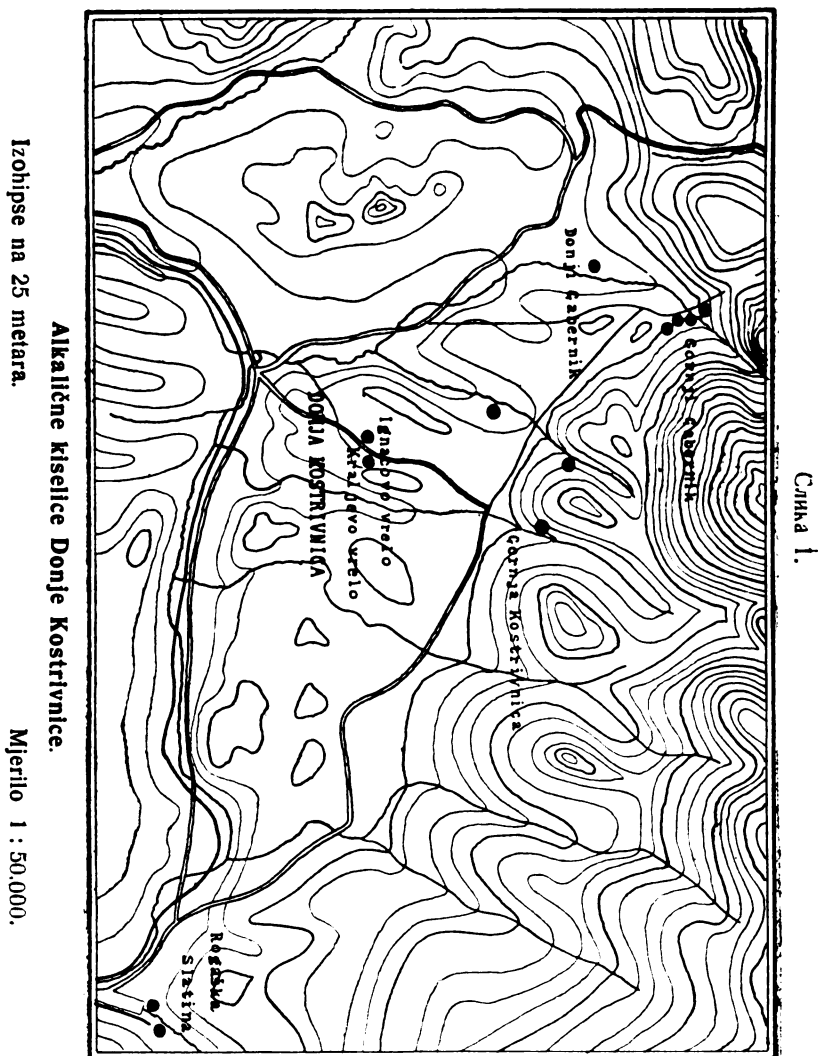
1) F. Teller, Die carbonischen Ablagerungen im Gebiet des Wotschberges in Südsteiermark. Verhandlungen der k. k. Geologischen Reichsanstalt, 1892, 281.

2) Friedrich Teller, Erläuterungen zur geologischen Karte Pragerhof-Wind. Feistritz. Wien 1899. Str. 43.

3) J. Knett, Geologisch-quellentechnische Verhältnisse von Rohitsch-Sauerbrunn. Wiener klinische Wochenschrift, 22, 1909, Nr. 30.

4) J. Knett, Loc. cit.

g. 1823. ¹⁾ držao, da kiselice Rogaške Slatine i susjednih vrela nastaju usljed unutarnjih procesa u obližnjim pećinama, pa da se glavna sastojina t. j. ugljikov dvokis može da dokaže u vapnencu, iz kojega vrela istječu, te ističe, da je već v. Vest



¹⁾ Mathias Macher, *Physikalisch medicinische Beschreibung der Sauerbrunnen bey Rohitsch in Steyermark*. Gratz 1823. Str. 19 i 20.

upozorio, da su te kiselice bogate na natrijevom sulfatu i natrijevom karbonatu.

Po svom kemijskom sastavu kiselice centralnog dijela pohorske grupe tvore dvije prirodne skupine. U jednu skupinu (alkalično-salinične kiselice) idu kiselice Gornjeg Gabernika (Aleksandrovo, koje po svom kemijskom sastavu čini prelaz k drugoj skupini, Matildino, Marijino i Josipovo vrelo), Gornje Kostrivnice (Rajmundovo vrelo) i Rogaške Slatine (Tabela I.), a u drugu skupinu (čisto alkalične kiselice) spadaju kiselice Donjeg Gabernika (Rimsko i Rozalijino vrelo), te Donje Kostrivnice (Ignacovo i Kraljevo vrelo). (Tabela II.) (Vidi sl. 1.).

Novo sistematsko istraživanje tog područja započeto je g. 1928. pa su najprije istražene alkalične kiselice Donje Kostrivnice (Ignacovo i Kraljevo vrelo). Vrela nalaze se na 46° 15' 16" sjev. širine i 15° 35' 12" ist. dužine od Greenwicha uz cestu, koja od stanice Kostrivnica—Podplat vicinalne željeznice Grobelno—Rogatec—Krapina, vodi u selo Gornju Kostrivnicu. Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid-hipsometrom iznaša 265 m.

Premda je J. B. Gründel još g. 1685. ¹⁾ u okolini Rogaške Slatine nabrojio preko četrdeset kiselica, ni jedno starije djelo ne spominje poimence kiselica kod Kostrivnice. Prvi to čini god. 1803. A. Suess ²⁾. G. 1823. daje nam M. Macher ³⁾ opis po Prof. v. Vestu, koji ih je istraživao g. 1821. i našao vrelo u Donjoj Kostrivnici (danas Ignacovo vrelo) usprkos toga, što je po njegovom mišljenju voda iz tog vrela bolja od one iz vrela u Gornjoj Kostrivnici (Rajmundovo vrelo), doduše kamenom ogradjeno, ali zapušteno i na pola razoreno. Naprotiv je vrelo u Gornjoj Kostrivnici bilo crnim mramorom obzidano i strehom natkriveno. Od Prof. v. Vesta potječe i prva (i dosad jedina) analiza Rajmundovog vrela (Tab. I. 5.). G. 1838. posjetio je Rajmundovo vrelo Prof. J. G. Seidl i ostavio nam opis, koji se

¹⁾ J. B. Gründel, *Roitschocrene, seu scrutinium physico-medico-chemicum acidular. Roitschensium. Vindobonae 1685.* Cit. po M. Macher, *Loc. cit.* Str. 5.

²⁾ B. Suess, *Chem. physikal. Untersuchung des Rohitscher Sauerbrunnens. Gratz 1803.* Str. 25. Cit. po Dr. E. Osann, *Physikalisch-medicinische Darstellung der bekanntesten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europas.* Bd. II. 2. A. Berlin 1841. (Dümmler). Str. 210.

³⁾ M. Macher, *Loc. cit.* Str. 4.

Tabela 1.

Na	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
K	39,10	42,15	25,01	24,73	19,63	18,12	15,96	16,34	16,65	17,70	18,72	18,28	18,88
Li	0,12		1,57	0,22		0,29	0,29	1,64	1,51	0,35	0,45	0,37	0,34
NH ₄	0,03						0,01	0,01			0,01		0,01
Ca	1,44	3,44	6,72	5,22	14,67	4,65	0,20	9,22	3,27	0,05	0,08	0,03	0,03
Sr							5,93			3,74	7,60	2,16	2,66
Mg	1,43	4,65	3,63	5,22		10,36	0,01	8,43	11,94	0,04	0,07	0,01	0,02
Mn							11,10		0,06	11,32	8,53	12,03	11,49
Cl	0,30	0,85	0,54	0,98	1,62	1,87	0,01	0,55	0,91	0,01	0,01	0,01	0,01
Br							0,77	0,02		0,84	0,96	0,80	0,49
SO ₄	1,70	19,54	24,78	23,47	27,92	24,43	20,37	16,41	22,51	22,18	16,94	24,14	24,48
CO ₃	55,50	28,78	36,94	37,85	28,75	39,60	44,02	46,22	42,44	42,55	45,94	41,38	41,02
NO ₃							0,03			0,03			
PO ₄			0,05			0,02	0,01	0,25	0,02	0,01	0,12	0,01	0,01
B ₄ O ₇							0,08			0,11	0,53	0,10	0,03
SiO ₂	0,26	0,54	0,58	1,88		0,60	0,96	0,87	0,65	0,75	0,01	0,63	0,39
Al ₂ O ₃	0,07		0,03					0,01			0,01		0,05
Fe ₂ O ₃	0,05	0,05	0,15	0,43	7,41	0,06	0,08	0,03	0,04	0,07	0,03	0,05	0,09
Org. tvar							0,17			0,25			
Salinitet (u 1000 dije- lova vode)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Slobodni CO ₂	6,597	3,339	4,302	1,879	1,544	5,508	4,817	3,692	6,312	6,041	5,392	7,949	7,621
Temperatura	1,573	0,2160	2,541	2,064	2,517	2,449	2,293	0,7590	3,150	2,343	0,6952	2,028	0,5360
	8,5°		11,5°				10,2°	10,0°		10°	10,8°	11,2°	10,8°

1. Gornji Gabernik. Aleksandrovo (prije Marijino) vrelo. Analiza Prof. Dr. J. Mitteregger'a iz g. 1898. (Österreichisches Bäderbuch. Offizielles Handbuch der Bäder, Kurorte und Heilanstalten Österreichs. Herausgegeben von Dr. Karl Diem. Berlin-Wien 1914. (Urban & Schwarzenberg). Str. 269).
2. Gornji Gabernik. Matildino vrelo. Analiza općeg austrijskog ljekarničkog društva u Wien'u. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 270).
3. Gornji Gabernik. Marijino (prije Gornje Rogaško) vrelo. Analiza c. kr općeg zavoda za ispitivanje živežnih namirnica u Grazu iz g. 1904. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 270).
4. Gornji Gabernik. Josipovo vrelo. Analiza Prof. E. Ludwiga. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 269).
5. Gornja Kostrivnica. Rajmundovo vrelo. Analiza Prof. Dr. Lorenz'a v. Vest'a iz g. 1821. (Der Aufmerksame, Gratz, 1821, Nr. 50. Cit. u djelu: M. Macher, Physikalisch medicinische Beschreibung der Sauerbrunnen bey Rohitsch in Steyermark. Gratz 1823. Str. 5).
6. Rogaska Slatina. Tempel-vrelo. Analiza Prof. M. Buchner'a iz g. 1874. (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, 73, Abt. II., 1876, 221).
7. Rogaska Slatina. Tempel-vrelo. Analiza Prof. E. Ludwiga, Prof. Th. Panzera i Dr. E. Zdareka iz g. 1905 (Österreichisches Bäderbuch. Str. 254).
8. Rogaska Slatina. Tempel-vrelo. Analiza Prof. Dr. Ambroža iz g. 1921. (Dr. F. Kolterer, Rogaska Slatina i njezina ljekovita sredstva. Celje 1923. Str. 14).
9. Rogaska Slatina. Styria-vrelo. Analiza Prof. M. Buchner'a iz g. 1884. (Wiener klinische Wochenschrift, 20, 1907, Nr. 13).
10. Rogaska Slatina. Styria-vrelo. Analiza Prof. E. Ludwig'a; Prof. Th. Panzer'a i Dr. E. Zdarek'a iz g. 1905. (Wiener klinische Wochenschrift, 20, 1907, Nr. 13).
11. Rogaska Slatina. Styria-vrelo. Analiza Prof. Dr. Amboža iz g. 1921. (Dr. F. Kolterer, Loc. cit. Str. 14).
12. Rogaska Slatina. Donatovo vrelo. Analiza Prof. E. Ludwig'a, Prof. Th. Panzer'a i Dr. E. Zdarek'a iz g. 1908. (Wiener klinische Wochenschrift, 22, 1909, Nr. 30).
13. Rogaska Slatina. Donatovo vrelo. Analiza Prof. Dr. Ambroža iz g. 1921. (Dr. F. Kolterer, Loc. cit. Str. 14).

posve podudara sa opisom v. Vesta ¹⁾). Vrelo bilo je u pogonu od g. 1812, kad je uredjeno, pa do g. 1840. Mineralna se voda razasijljala na daleko. Jedno s toga, što je pristup do vrela težak, a drugo valjda i s razloga, što su vrela u Donjoj Kostrivnici bogatija svojim sadržajem na solima, napušteno je kasnije Rajmundovo vrelo. G. 1916. oštetio je mramornu ogradu vrela potok, koji neposredno do njegovog protječe, a nekoliko godina kasnije dovršila je objesna ljudska ruka rušenje, koje je priroda započela. Danas je vrelo pusto i neupotrebivo. Ignacovo vrelo popravljeno je g. 1823., a g. 1842. preuredjeno je, pa je tom zgodom sagradjen i paviljon nad njim. Prva analiza potječe od ljekarnika Nagy'a ²⁾, druga iz g. 1847. od Prof. Dr. E. Hruschauer'a (Tab. II. 2.).

¹⁾ Prof. J. G. Seidl, Das St. Mareiner-Thal. Steiermärkische Zeitschrift Neue Folge, 5, 1838, 98.

²⁾ Dr. Josef Seegen, Compendium der allgemeinen und speciellen Heilquellenlehre. 2 Bd. Wien 1858. (W. Braumüller). Str. 49.

Tabela II.

	1	2	3
Na	41,34	39,83	36,14
K		0,15	0,32
Li			0,02
Ca	0,90	0,79	2,18
Sr			0,02
Ba			0,04
Mg	0,55	1,28	2,70
Cl	3,23	2,72	2,57
J			0,03
SO ₄		0,26	0,85
CO ₃	53,81	54,04	54,63
NO ₃			0,18
Si O ₂	0,14	0,48	0,27
Al ₂ O ₃	} 0,03	0,23	0,03
Fe ₂ O ₃		0,22	0,02
Salinitet (u 1000 dijelova vode)	100,00	100,00	100,00
Slobodni CO ₂	4,599	6,963	6,277
Temperatura	0,0539	0,8278	2,802
		13°	12°

1. Donji Gabernik. Rozaliino vrelo. Analiza iz g. 1901. (Prospekt u-prave).

2. Donja Kostrivnica. Ignacovo vrelo. Analiza Prof. Dr. Franz'a Hruschauer'a iz g. 1847. (Liebig's Annalen der Chemie und Pharmazie, 63, 1847, 229).

3. Donja Kostrivnica. Kraljevo vrelo. Analiza Dr. Johann'a Gottlieb'a iz g. 1870. (Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Wien, 62, II, 1870, 730).

Od onda pa do danas vrelo se nije mnogo promijenilo. Kraljevo vrelo otvoreno je g. 1857. Prvo je iskopan bunar dubok 7,70 m, a na dnu njegovom izbušena bušotina do u dubinu od 10,58. Da se poveća izdašnost vrela produbjen je bunar g. 1872. do dubine od 24 m, ali je količina mineralne vode, koju vrelo dnevno daje, ostala ista. Vodu analizirao je g. 1870. Dr. J. Gottlieb (Tab. II. 3.). I to je vrelo danas prilično onakovo, kakvo je bilo, kad je izgradjeno.

Kod kemijske analize služio sam se uobičajenim prokuša-

nim metodama ¹⁾, od kojih sam tek mjestimice odstupio kao primjerice kod odredjivanja magnezija ²⁾. Radioaktivitet odredjen je fontaktometrom po H. Mache'u i St. Meyer'u ³⁾. Rezultati analize izraženi su u jonima na način, koji je usvojila nje-mačka i austrijska kupališna knjiga. Tabeli jona, milimola i mi-livala dodana je četvrta tabela, koja prikazuje relativan sastav isparnog preostatka. Ovaj je način naročito podesan za uspo-redjivanje raznih mineralnih voda, pa su s toga razloga sve analize mineralnih vrela, koje se u ovoj publikaciji navode, pre-računane i dane u ovom obliku.

a) *Ignacovo vrelo*. Vrelo nalazi se s lijeve strane ceste, uda-ljeno od ceste 3 metra. Bunar je obzidan i nad njim podignut šesterokutan zidan paviljon. Temperatura mjerena 4. marta 1928. iznašala je 8.8° C, a 21. oktobra 1928. iznašala je 10.7° C. Uzorci za analizu uzeti su dne 4. marta 1928, a istoga je dana odredjen i radioaktivitet vrela. Radioaktivitet iznaša 0.632 MJ (Mache'ovih jedinica). Voda je bistra, bez boje i mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije slabo alkalične (lakmus). Iz vode dižu se mjehurići ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje ana-liza A.

b) *Kraljevo vrelo*. Vrelo nalazi se s desne strane ceste, tik uz samu cestu. Okrugao bunar obzidan i nad njim je podig-nut osmerokutan drven paviljon. Temperatura mjerena 4. marta 1928. iznašala je 9.8° C, a 21. oktobra 1928. iznašala je 11.0° C. Uzorci za analizu uzeti su dne 4. marta 1928., a istoga je dana odredjen i radioaktivitet vrela. Radioaktivitet iznaša 0.755 MJ (Mache'ovih jedinica). Voda je bistra, bez boje i mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije slabo alkalične (lakmus). Iz vode dižu se mjehurići ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje analiza B.

1) Dr. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. II. Bd. 8. A. Leipzig und Wien 1919. (F. Deuticke) i Dr. L. Grünhut, Unter-suchung von Mineralwasser. (u: Dr. J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs und Genussmittel Bd. III. 3. 4. A. Berlin 1918. (J. Springer). Str. 596)

2) Journal Chemical Society, 1930, 200.

3) Dr. S. Mayer-Dr. E. R. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig-Berlin 1916. (B. G. Teubner). Str. 240.

ANALIZA A.
Ignacovo vrelo.

Spec. težina : 1.00657 (kod 0°C) Temperatura : 8.8° C			
1 kg. vode sadrži			Preračunano u postotcima krute tvari :
jona :	grama :	milimola :	milivala :
Kationa :			
Natrija (Na ⁺)	1.749	76.05	76.05
Kalija (K ⁺)	0.03929	1.005	1.005
Litija (Li ⁺)	0.000934	0.135	0.135
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.1345	3.357	6.714
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0.1308	5.378	10.756
Aniona :			94.66
Hlorida (Cl ⁻)	0.1344	3.791	3.791
Broma (Br ⁻)	0.00134	0.017	0.017
Joda (J ⁻)	0.000922	0.007	0.007
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0.008405	0.088	0.176
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	5.500	90.14	90.14
Nitrata (NO ₃ ['])	0.03281	0.529	0.529
Koloidalno otopljenih oksida :			94.66
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0.01481	0.025	
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.000359	0.004	
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.000528	0.003	
Ukupno :	7.748	180.5	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate :	4.953		
Isparni preostatak :	4.989		
Sulfatna kontrola :			
Računom :	6.617		4.953
Nadjeno analizom :	6.636		
Slobodni ugljikov dvokis (CO ₂)	3.297		
			100.00
			Salinitet (u 1000 dijelova vode)

ANALIZA B.
Kraljevo vrelo.

1 kg. vode sadrži				Preračunano u postotcima krute tvari :	
jona :	grama :	milimola :	milivala :		
Kationa:				Na	36.64
Natrija (Na ⁺)	2.204	95.81	95.81	K	0.45
Kalija (K ⁺)	0.02691	0.688	0.688	Li	0.01
Litija (Li ⁺)	0.000611	0.088	0.088	Ca	3.04
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.1830	4.567	9.134	Mg	1.80
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0.1084	4.457	8.914	Cl	2.36
Aniona:				Br	0.01
			114.6	J	0.01
Hlora (Cl ⁻)	0.1422	4.103	4.103	SO₄	0.11
Broma (Br ⁻)	0.000704	0.009	0.009	CO₃	54.70
Joda (J ⁻)	0.000617	0.005	0.005	NO₃	0.62
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0.006476	0.067	0.134	Si O₂	0.23
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	6.693	109.7	109.7	Al₂ O₃	0.01
Nitrata (NO ₃ ['])	0.03745	0.604	0.604	Fe₂ O₃	0.01
Koloidalno otopljenih oksida:				114.6	100.00
Kreemičnog oksida (SiO ₂)	0.01411	0.023			
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.000149	0.001			
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.000368	0.002			
Ukupno:	9.418	220.1		Salinitet (u 1000 dijelova vode)	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	6.016				
Isparni preostatak:	6.034				
Sulfatna kontrola:					
Računom:	8.045				6.016
Nađeno analizom:	8.085				
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	2.259				

Tabela III.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na	31,15	8,60	34,09	32,87	33,40	25,61	36,45	34,96	34,08	33,85	37,66
K	2,24	1,37	2,88	2,35	0,01	7,93	1,01	1,40	2,23	2,29	0,79
Li			0,10	0,05	0,01	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
NH ₄								0,07			0,97
Ca	5,74	23,81	3,03	4,36	4,95	3,64	3,26	3,10	5,21	5,47	1,18
Sr								0,02			0,01
Ba								0,01			0,04
Mg	1,72	4,79	1,14	1,56	1,87	3,79	0,85	1,05	0,74	0,72	0,32
Mn								0,01			0,04
Cl	17,71	0,35	8,23	8,82	3,95	1,71	10,94	13,29	0,92	0,75	28,84
Br			0,01					0,01			0,05
I								0,01			0,01
SO ₄	0,14		6,26	2,38	8,31	0,02	0,01	5,16	0,02	51,43	0,35
CO ₃	40,76	59,67	43,73	46,44	47,25	51,77	0,80	39,59	50,57		29,38
NO ₃								0,07			
PO ₄		0,03		0,02	0,04		0,05	0,01			
B ₂ O ₃		0,13									0,01
S			0,01								
SiO ₂	0,05	0,89	0,36	0,88	0,03	2,51	0,49	0,47	5,92	5,17	0,32
Al ₂ O ₃	0,47	0,01	0,01	0,13	0,02	0,26	0,01	0,13	0,13	0,11	
Fe ₂ O ₃	0,02	0,35	0,15	0,14	0,17	0,08	0,19	0,05	0,18	0,21	0,06
Org. tvar							0,20	0,72			
Salinitet (u 1000 dijelova vode)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Slobodni CO ₂	1,659	1,529	5,835	2,989	3,729	1,999	5,542	5,448	1,929	2,358	6,449
Temperatura	1,279	2,530	2,019	2,473	1,751	2,948	1,077	1,485	1,741	2,105	1,095
	10°	10°	12,7°	12,8°	14,2°	11,9°	15,6°	15,6°	12,5°	12,5°	31,5°

Tabela IV.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na	32,93	35,27	37,10	35,84	34,66	21,85	36,10	4,92	28,75	34,52	26,63	35,18	39,17
K	2,82	2,88	2,75	3,35	0,78	1,65	0,15	0,56	1,35	1,75	5,33	1,53	2,35
Li	0,08		0,07	0,08	0,05	0,03	0,07		0,02	0,08	0,02		
NH ₄					0,08	0,11	0,17	0,06	0,01				
Ca	5,31	2,29	1,81	2,62	3,50	13,13	2,64	30,55	3,88	2,99	5,69	3,93	0,48
Sr		0,04			0,18	0,28	0,15	0,31		0,02	0,02		
Mg	0,49	1,11	0,25	0,26	1,85	2,91	1,76	2,24	4,72	1,00	2,39	0,70	0,17
Mn					0,01	0,01		0,09			0,02	0,01	
Cl	6,74	6,17	7,00	6,71	8,41	4,16	8,42	0,73	9,25	4,51	1,04	3,00	5,39
Br					0,07	0,07	0,07		0,01				
J					0,02	0,01	0,02						
F	4,77	3,75	3,80	3,51	2,44	4,55	1,83	1,69	6,57	0,02	0,10	1,72	1,87
SO ₄	45,97	45,57	45,88	46,40	47,08	50,15	47,50	56,32	44,19	42,53	51,55	51,13	48,31
CO ₈									0,04				
NO ₈								0,01	0,01		0,01	0,02	
PO ₄		1,52											
AsO ₄		0,04							0,01				
B ₄ O ₇					0,14	0,09	0,31	0,03	0,08	0,10	0,17	0,44	
SiO ₂	0,87	1,32	1,31	1,20	0,45	0,86	0,33	1,60	1,03	0,83	5,01	2,14	0,49
Al ₂ O ₃					0,06	0,06	0,10	0,02		0,01	0,01	0,01	
Fe ₂ O ₈	0,02	0,04	0,03	0,03	0,28	0,08	0,38	0,87	0,08	0,05	0,39	0,03	1,77
Org. tvar													
Salinitet (u 1000 dijelova vode)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Slobodni CO ₂ :	3,447	5,249	4,972	5,132	5,891	3,141	6,610	1,767	2,734	5,067	1,115	2,816	0,5928
Temperatura:	2,175	0,8494	0,8494	1,177	2,317	2,298	2,106	2,649	3,10	2,317	2,495	2,215	7,8°
	12°		44°	31°	8,25°				25°	10,2°	12,5°	7,8°	

(K TABELI III)

1. Tolstovrška Slatina. Analiza Prof. Dr. J. Mitteregger'a iz g. 1895. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 268).
2. Rimski vrelec. Analiza Prof. E. Ludwig'a i T. Panzer'a iz g. 1908. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 259).
3. Slatina Radenci. Zdravilno vrelo. Analiza H. Mohorčiča i K. Caza-fure iz g. 1924. (Глас Српске Краљевске Академије у Београду, 113, 1924, 108). U navedenoj radnji pogriješno je označena količina slobodnog ugljikovog dvokisa sa 3.46532 g. u 1 kg. vode. Iz tamo navedenih analitičkih podataka slijedi, da cjelokupni ugljikov dvokis iznaša 7.20635 g., a vezani i poluvezani ugljikov dvokis iznaša 5.18709 g. Prema tome ostaje samo 2.01926 g. za slobodni ugljikov dvokis. U tabeli navedena je ova ispravljena vrijednost.
4. Slatina Radenci. Vrelo sv. Jurja. Analiza Dr. A. F. Reibenschuh'a iz g. 1900. (Dr. Josef Höhn, Bad Radein und seine Quellen. 3. A. Wien und Leipzig 1914. (W. Braumüller). Str. 58).
5. Slatina Radenci. Kraljevo vrelo. Analiza Prof. Dr. Godeffroj'a iz g. 1885. (Dr. J. Höhn. Loc. cit. Str. 60).
6. Slatina Radenci. Gizelino vrelo. Analiza Prof. Dr. Ad. Jolles'a iz g. 1910. (Dr. J. Höhn, Loc. cit. Str. 61).
7. Jamnica. Analiza Prof. Dr. G. Janeček'a iz g. 1886. (Rad Jugosla-venske akademije znanosti i umjetnosti u Zagrebu, 78, 1886, 78).
8. Lasinja. Analiza Prof. Dr. S. Vošnjakovića iz g. 1896. (Проф. Др. М. Т. Лeko, Проф. Шчербаков и Др. Х. М. Јоксимовић, Лековите воде и климатска места у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца. Београд 1922. Str. 248.).
9. Bukovička kisela voda. Izvor Kn. Miloša. Analiza Prof. S. M. Lo-zanića. (Гласник Српског Ученог Друштва, 54, 1883, 102).
10. Bukovička kisela voda. Izvor Kn. Mihaila. Analiza Prof. S. M. Lo-zanića. (Гласник Српског Ученог Друштва, 54, 1883, 102).
11. Mladenovačka kisela voda. Analiza Dr. A. Žege iz g. 1900. (Leko, Loc. cit. Str. 195).

(K TABELI IV).

1. Vichy. Vrelo Célestins. Analiza Prof. G. Pouchet'a iz g. 1901. (Pro-spekt uprave).
1. Vichy. Vrelo Grande-Grille. Analiza H. Bouquet'a iz g. 1854. (An-nales chim. phys. (3), 42, 1854, 304).
3. Vichy. Vrelo Grand-Grille. Analiza Prof. G. Pouchet'a iz g. 1901. (Prospekt uprave).
4. Vichy. Vrelo Hopital. Analiza Prof. G. Pouchet'a iz g. 1901. (Pro-spekt uprave).
5. Passugg. Vrelo Ulricus. Analiza Prof. F. P. Treadwell'a iz g. 1896. (F. P. Treadwell, Die chemische Untersuchung der Heilquellen von Pas-sugg bei Chur. Zürich 1897).
6. Passugg. Vrelo Helene. Analiza G. Nussberger'a iz g. 1900. (G. Nussberger, Heilquellen und Bäder im Kt. Graubünden. 1914. Str. 69).
7. Passugg. Vrelo Fortunatus. Analiza G. Nussberger'a iz g. 1904. (G. Nussberger, Loc. cit. Str. 68).
8. Passugg. Vrelo Belvedra. Analiza Prof. F. P. Treadwell'a iz g. 1897. (F. P. Treadwell, Loc. cit.).
9. Apollinaris. Analiza Kyll'a iz g. 1909. (Bäder Almanach. 12. A. Ber-lin 1913. Str. 235).
10. Bilin. Analiza Prof. Dr. Gintl'a iz g. 1907—1903. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 264).
11. Giesshöbl. Analiza Prof. E. Ludwig'a, Dr. E. Zdareka i V. Gegen-bauer'a iz g. 1906. (Österreichisches Bäderbuch. Str. 271).

12. Preblau. Analiza Prof. E. Ludwig'a iz g. 1889. (Wiener klinische Wochenschrift, 3, 1890, Nr. 19).

13. Ramlósa alkalična kiselica. Analiza Prof. I. Bang'a iz g. 1912. (Prof. J. G. Edgren, Prof. S. Jolin, Läkemedlens användning och dosering. 5. upplagan Stockholm 1914. (A. Bonniers) Str. 242—243).

Razmotrimo li relativnu koncentraciju pojedinih sastojina u analizama A i B, to vidimo, da mineralna voda iz vrela u Donjoj Kostrivnici spada u red mnogo cijenjenih, a relativno rijetkih čistih alkaličnih kiselica. Iz Tabela III. i IV. razabiremo, da pretežna većina i jugoslavenskih i poznatijih evropskih alkaličnih kiselica spada bilo u red alkalično-muriatičkih kiselica (Tolstovrška Slatina, Jamnica, Mladenovačka kiselica voda, Passugg) ili pak u red alkalično-saliničnih kiselica (Rogaška Slatina) ili konačno u mješovitu grupu (Slatina Radenci, Lasinja, Vichy, Apollinaris, Bilin). Medju čiste alkalične kiselice spadaju samo vrela Donje Kostrivnice i Aleksandrovo vrelo u Gornjem Gaberniku, te Bukovička kiselica voda, Giesshübl i Preblau. Potonje zaostaju međutim svojom koncentracijom za prvima. U slučajevima dakle, kad želimo terapijski da iskoristimo djelovanje alkalijskih hidrokarbonata, a gdje je istodobno farmakološki učinak hlorida i sulfata nepoželjan, alkaličnim kiselicama Donje Kostrivnice jedva da imade premca medju poznatijim prirodnim mineralnim vodama. Količinom slobodnog ugljikovog dvokisa nadvisuje Ignacovo vrelo sve u Tabelama I—IV navedene alkalične kiselice, dok se Kraljevo vrelo u tom pogledu može da takmi sa najjačim domaćim i stranim kiselicama.

Usporedbom sa starim analizama (Tab. II. 2. i 3.) dolazimo do zaključka, da se karakter vode u zadnjih pedeset godina nije promijenio. Sastavni dijelovi pokazuju samo neznatnu fluktuaciju. Veća razlika postoji samo u koncentraciji Ignacovog vrela. Nova naime analiza pokazuje nešto manju koncentraciju soli, ali s druge strane znatno veću koncentraciju slobodnog ugljikovog dvokisa, no analiza iz g. 1847. Djelomice se ta razlika imade svesti na tadašnje manje savršene analitičke metode, ali nije isključeno, da je nastupila mala promjena u koncentraciji. Ako se postanak tih kiselica ima da svede na oksidaciju piritu u škriljevcima, tada bi takovu promjenu tijekom vremena morali da očekujemo.

Kemijsko odjeljenje
Higijenski zavod sa školom narodnog zdravlja
u Zagrebu

Primljeno
15 novembra 1929.

Résumé.

Stanko S. Miholić.

Analyse chimique des eaux alcalines de Kostrivnica Inférieure en Slovenie.

Dans les alentours de Rogaška Slatina (Rohitsch-Sauerbrunn) des nombreuses sources minérales saillent le long du versant sud des montagnes Boč, Drevenik et Donat qui constituent les dernières avancées du massif de Pohorje (Bachern). Selon leur composition chimique on les peut diviser en deux groupes: les eaux alcalines riches en sulfates de Gabernik Supérieur, Kostrivnica Supérieure et de Rogaška Slatina se trouvant justement au pied de la montagne et les eaux alcalines pures de Gabernik Inférieur et de Kostrivnica Inférieure dans la vallée, un peu en aval du versant. L'origine de ces eaux était attribuée jusqu'à présent aux axhalaisons de l'acide carbonique libre juvénile, faisant le dernier signe de l'action volcanique intense qui autrefois bouleversa la contrée. Des investigations nouvelles, dont le travail présent constitue la première part, ont pourtant montré que ces eaux probablement doivent leur naissance à l'action de l'eau vadose chargée de l'oxygène qui traverse des schistes bitumineux contenant des pyrites. Par l'oxydation des pyrites l'acide sulfurique est formée qui dissout à son tour les carbonates contenus dans les gisements donnant des sulfates et de l'acide carbonique libre. Selon A. Heim c'est par cette manière qu'ont naquit les eaux minérales du Canton de Grisons en Suisse. Table A donne l'analyse de la Source St. Ignace et la Table B celle de la Source Royale. En les comparant avec les analyses des eaux alcalines le meilleur connues de la Yougoslavie (Table III) et de l'Europe en général (Table IV) on voit que la plupart d'elles appartient soit aux eaux alcalines-muriatiques, soit aux eaux alcalines-salines, soit à la groupe mixte. Les eaux alcalines pures semblent ainsi d'être assez rares et de cette groupe les eaux de Kostrivnica Inférieure sont des représentants les plus caractéristiques et les plus prononcés.

Једна нова реакција езерина и њена примена

Од

Др. М. Ст. Мокрањца.

Општи део.

Физостигмин или езерин је један алкалоид, који се налази у семену биљке *physostigma venenosum*, која расте нарочито на западним обалама Африке. Име езерин, које се сад чешће употребљава, долази од речи езере, како у Калабару домородци називају биљку, у којој се налази овај алкалоид.

Езерин је веома отрован: неколико милиграма већ претстављају токсичну дозу. Алкалоид су изоловали Jobst ¹⁾ и Hesse још 1863 год. Његова бруто формула је $C^{15} H^{21} N^3 O^2$. Овај алкалоид су нарочито изучавали Vée ²⁾, Polonowski ³⁾, Salway, Straus и други. Али његова тачна конституциона формула још није одређена. По Полоновском ⁴⁾ езерин садржи три језгра: једно бензолово језгро, једно пиролово и једно хетероциклично језгро. Толико о езерину у опште, а сад ћу да пређем на његове карактеристичне реакције, што има директне везе са мојим радом.

Познато је да алкалоиди у опште не обилују специфичним реакцијама: Док су опште реакције на алкалоиде многобројне, дотле су специфичне и добре реакције за поједине алкалоиде доста малобројне. Међутим, за истраживање алкалоида, баш су веома важне и потребне те специфичне реакције.

Наравно езерин, као и сви алкалоиди, даје реакције са општим реактивима за алкалоиде: као Мејеров реагенс (двоструки јодид живе и калијума), Лигол (јод-јод-калијум), Бертранов реагенс (силико-тунгстенова киселина) и т. д.

1) Liebig's Annalen, 129, 115.

2) Liebig's Annalen, 141, 86.

3) Bull. Soc. Ch. 17, 235, 269, 390, 420 (1915).

4) Bull. Soc. Ch. 19, 33, 46, 54, (1616); 33, 970 (1923).

Међу карактеристичним реакцијама за езерин имамо сумпорну киселину која боји езерин жуто, а после 24 часа ова боја прелази у црвено. Хлорна вода претвара првобитну жуту боју, добивену с сумпорном киселином у црвено.

Друга реакција је са пушљивом азотном киселином: Ова се дода езерину, па се испари до сува, и тако се добија талог затворено жуте боје, који постаје затим зелен.

Али и ове горе наведене реакције нису сигурне, и дешава се да се неки пут добије реакција, док се са другим каквим примерком езерина не добију те реакције. Сем тога у овим реактивима главну улогу игра сумпорна или азотна киселина, и зато су те реакције врло незгодне, ако се ради са каквим нечистим талогом, који садржи мање количине езерина, као што се то специјално дешава у токсиколошким истраживањима. У том случају ове реакције са сумпорном или азотном киселином могу бити маскиране, услед присуства разних прљавштина, на које ће да дејствује сумпорна или азотна киселина.

До сада је као најпоузданија реакција за езерин била његова физиолошка реакција, т. ј. његово дејство на очну зеницу. Езерин скупља зеницу кад се мало алкалоида унесе у око. Али и ова реакција није специфична, пошто и други алкалоиди имају исто дејство, као н. пр. мускарин и пилокарпин.

Експериментални део.

Истражујући у опште специфичне реакције за разне алкалоиде, ја сам дошао на мисао да покушам какве ће ми реакције дати са разним алкалоидима бензидин и перхидрол (водоник-супероксид).

Оксидирајућа сретства дају са бензидином и његовим хомологама плава или зелено-плава једињења и ова особина бензидина може да послужи као реакција за извесна тела. Тако на пример ова се реакција употребљава за доказивање присуства крви. Најмањи трагови крви дају са раствором бензидина у сирћетној киселини, кад се овом дода мало водоник-супероксида, зелено-плаву боју. Ову реакцију дају у опште све пероксидазе, па према томе дају је и природни продукти, који садрже те оксидазе, као пљувачка, млеко, разно поврће и т. д. Тако н. пр. овом се реакцијом може констатовати да ли је једно млеко кувано или не. Некувана млека третирана бензидином и перхидролом боје-

се зелено, док кувано млеко, где су оксидазе уништене, не даје ову реакцију. Најзад да поменем да и хлориди и бромиди са овим реактивом дају веома интензивну плаву боју.

Дакле испитујући дејство бензидина са перхидролом на разне алкалоиде ја сам нашао ову нову реакцију физостигмина.

Ево у краћим цртама испитивања, која сам извршио:

Реактив, који сам употребљавао, спремио сам на следећи начин: 1 грам бензидина раствори се у 10 cc сирћетне киселине, и дода 30 cc воде, па се загрева, док се сав бензидин не раствори. Затим се допуни до 50 cc, охлади и филтрира, ако је то потребно. Раствор се чува у мрким боцама.

На талог, који садржи алкалоида, дода се 2–3 капи овог реактива, па затим још и кап перхидрола, и посматра се боја, која се добија.

На овај начин ја сам испробао следеће алкалоиде: Морфин, Кодеин, Папаверин, Нарцеин, Стрихнин, Атропин, Вератрин, Тебаин, Пикртоксин, Наркотин, Кинин, Кофеин, Кокаин, Бруцин, Пилокарпин, Скополамин, Кинидин, Колшицин, Хиосиамин, Делфинин, Аконитин. Ни један од ових алкалоида није дао са овим реактивом никакву карактеристичну боју, већ сви они после дужег или краћег времена дају жуто-неранцасту, ни мало карактеристичну боју. Наравно, ако се алкалоид налази у облику хлорида или бромида добиће се зелено-плава боја, карактеристична за хлориде и бромиде.

Међутим езерин, третиран на исти начин, даје са горњим реагенсом врло лепу, карактеристичну, љубичасту боју. Ова боја се појави одмах, или после краћег времена, према томе да ли је количина езерина већа или мања.

Пошто се код извесних реакција дешава да присуство једног алкалоида маскира карактеристичну реакцију другог алкалоида, то сам ја, да би се уверио о осетљивости ове нове реакције езерина, измешао већи број алкалоида (помешане су биле једнаке количине атропина, бруцина, стрихнина, кинина, нарцеина, наркотина, морфина, кодеина, хиосиамина), па сам се уверио да та смеша не даје реакцију са горњим реактивом. Затим сам тој смеси додао езерина (у облику сулфата или салицилата) и тако добивена смеша дала је са реактивом љубичасту боју, карактеристичну за езерин.

Као што сам горе поменуо хлориди и бромиди дају са

овим реактивом плаво-зелену боју, и ако се алкалоид налази у облику хлорида или бромида, онда се може добити зелено-плава боја са овим реактивом. Наравно у том случају, да би се избегла забуна, треба просто изоловати алкалоид као базу.

Међутим ја сам хтео да се уверим у коликом степену ова реакција хлорида може да маскира карактеристичну реакцију езерина. Зато сам езерин помешао са разним алкалоидима у облику хлорида, па сам са том смешом пробао горњу реакцију. Сем тога помешао сам езерин са натријум-хлоридом. У овом случају у првим тренутцима појављује се зелено-плава боја, коју дају хлориди, односно бромиди, али убрзо почиње да се јавља љубичаста боја, карактеристична за езерин, и затим ова последња постаје све интензивнија и потпуно поклопи зелено-плаву боју хлорида, односно бромида. Тако дакле чак и у случају да се не изолују алкалоиди у облику базе, ипак ће се и поред присуства хлорида или бромида, добити са горњим реактивом потпуно јасно карактеристична реакција езерина. Што се тиче осетљивости ове реакције, испитивања, која сам у том погледу вршио, показала су да један талог, који садржи 0,00002 гр. езерина, даје још јасно карактеристичну љубичасту боју.

Примена у токсикологији.

Да би се уверио да ли се ова реакција може с успехом применити и за токсиколошка испитивања, где се у опште алкалоиди налазе измешани са доста прљавштина, а специјално са птомаинима, који често маскирају, или измене карактеристичне реакције алкалоида, извршио сам две врсте истраживања.

1) Прво сам додао директно у један дроб 2—3 гр. езерин-сулфата, и оставио сам га тако да стоји неколико дана у контакту са дробом. Затим сам екстраковао езерин по уобичајеној методи Stas-Otto, која се састоји у сукцесивном пречишћавању екстракта помоћу алкохола, етер-петрола, и екстраковању помоћу етра.

Талог из тако званог алкалног етра, т. ј. талог добивен екстраковањем заалкалинисаног раствора помоћу етра, у коме се алкалоиди налазе слободни, у облику базе, дао је са реактивом бензидин-перхидрол карактеристичну реакцију езерина. Ка-

рактеристична љубичаста боја обично се не појављује одмах, већ тек после неколико тренутака, постајући све јаснија.

Тако дакле птомаини не маскирају ову реакцију.

А да би се уверио какву реакцију дају сами птомаини, ја сам их екстраковао из три разна дроба, и констатовао сам да се у овом случају добија једино нека сасвим бледо-зелена боја, која је врло мало постојана, и убрзо постаје прљаво-сива, док међутим карактеристична љубичаста боја езерина остаје више од једног сата.

2) Најзад да би се уверио да ће ова реакција бити позитивна и пошто се езерин апсорбује и прође кроз стомак, извршио сам и следеће опите:

Једном питомом зецу дато је у слаткој води 0,04 гр. езерина. Зећ је апсорбовао један део овог раствора, и после нешто више од 1 сата подлегао је. Затим је извађен дроб тог зеца и из њега је екстракован езерин по методи Stas-Otto. Добивени талог раздељен је на више сатних стаклића, и на тај сув остаток додата је једна кап реактива и 1 кап перхидрола. После неколико тренутака почела је да се појављује љубичаста боја езерина, која је постала врло интензивна после неколико минута.

Закључак.

Тако дакле, као што се види из овог што сам изложио, ова нова реакција (љубичаста боја добивена дејством сирћетног раствора бензидина и перхидрола) карактеристична је и специфична за езерин; од 20 главнијих алкалоида ниједан није дао какву сличну реакцију. Сем тога та се реакција може да примени и за токсиколошка испитивања, т. ј. у опште за истраживање езерина кад се овај налази помешан са прљавштином, из које га је тешко чистог изоловати.

По извесним индицијама изгледа ми да ће се ова реакција моћи употребити и за квантитативно одређивање езерина. У том правцу мислим да покушам да извршим даља истраживања.

Résumé :**Une nouvelle réaction caractéristique de l'ésérine
(physostigmine),**

par M. Mokragatz.

L'auteur propose une nouvelle réaction de l'ésérine, consistant dans l'obtention d'une coloration violette caractéristique, produite par la solution acétique de la benzidine et l'eau oxygénée.

La réaction est spécifique et sensible: un résidu contenant 0,00002 g. d'ésérine donne encore nettement la réaction. Elle peut être avantageusement appliquée aux recherches toxicologiques.

Галваноелектрично квантитативно одређивање метала.

Панта С. Тутунџић.

С. Ullgren ¹⁾ је дао једну методу за галванопластично таложење и квантитативно одређивање бакра у платинској шољи. Њему је пошло за руком да квантитативно издвоји око 0,1 гр. бакра за 4—5 часова. На истоме принципу израдио је и А. Hollard ²⁾ једну доста компликовану методу за квантитативно одређивање никла. А. Classen спомиње ту методу у својој књизи: *Quantitative Analyse durch Elektrolyse* 1927. и даје следеће мишљење о њој: «Електроаналитичко таложење у једном галванском елементу, како га је измислио А. Hollard има за сада интересантности једино као куриозитет».

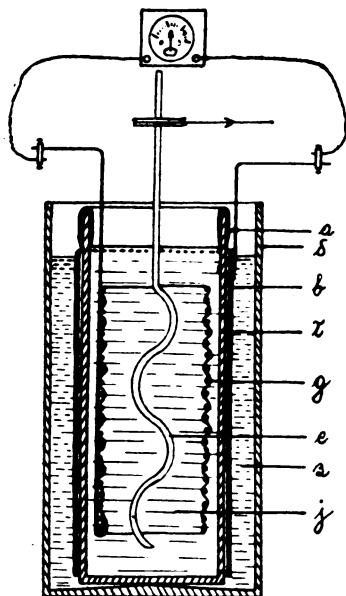
Ја сам успео да на истом принципу израдим једну методу за квантитативно одређивање бакра и та метода је већ са успехом примењена и за квантитативно одређивање сребра. Метода је брза, једноставна (проста) и тачна и могла би зато имати и практичног значаја.

У пехару од дебелог стакла величине 13×6,5 см. налази се једна порозна ћелија величине 12×4,5 см. израђена од оне исте масе од које су обично израђене порозне ћелије у Данијеловим елементима. Око ћелије обавијен је цинкани лим дебео око 1 мм., величине 10×32 см. и он служи као анода. У стакленом пехару се налази као анолит око 5%-тни водени раствор цинка сулфата, који је закисељен са једном капи концентрисане сумпорне киселине. Да би се спречило прелажење цинка сулфата преко ивице порозне ћелије или прелажење раствора, који се анализира, из порозне ћелије напоље, парафинира се

¹⁾ *Ztsch. f. analyt. Chemie* 7. 442 (1868).

²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (3), 29, 116 (1903).

Апаратура.



- а) Парафинирани обод порозне ћелије
- б) Стаклена посуда
- в) Цинкана електрода
- г) Порозна ћелија
- д) Бакарна електрода
- е) Стаклена мешалица
- з) Водени раствор цинка-сулфата
- ј) Раствор бакра за анализу.

горња ивица порозне ћелије и споља и изнутра од прилике за 3 см. Тако припремљена порозна ћелија се стави у стаклени пехар у коме се већ налази раствор цинка сулфата, налије се дестилисаном водом до парафинираног обода и остави тако једно извесно време да би усисала у себе одговарајућу количину цинка сулфата. Када се у води у унутрашњости порозне ћелије докажу цинкови јони, онда је апарат потпуно приправљен да се у њему врше квантитативна одређивања.

Тако склопљена ћелија може да служи за читав низ одређивања и тек је после дужег времена, после неколико недеља, потребно да се испразни, опере и поново напуни. У току употребе потребно је с времена на време разблажити раствор цинка сулфата са водом и додати по неколико капи концентрисане сумпорне киселине. После једног завршеног одређивања пипетира се раствор из порозне ћелије и она испере неколико пута са дестилисаном водом. У ћелију се сипа неколико ссм. дестилисане воде и одмах затим идући раствор који је потребно анализирати. Ако се не врше одређивања једно за другим, већ у размаку од по неколико дана, онда се испрана порозна ћелија напуни водом и остави зароњена у раствору цинка сул-

фата. Да би се спречило искакање порозне ћелије под притиском анолита, учврсти се она у пехару са две наспрамне еластичне опруге.

Најбољи се резултати добијају на катоди од бакарне мреже, која је направљена у облику цилиндричне Винклерове платинске електроде. Мрежа, као и доводне жице, морају да буду израђене од сасвим чистог бакра. Катода мора добро да се очисти азотном и сумпорном киселином и да се опере водом и алкохолом. Ако између два одређивања треба да прође неколико дана, онда треба држати катоду у каквој кутији, да би се спречио утицај лабораториског ваздуха и тиме избегло чешће прање катоде.

За окретање катоде може да служи, као и обично, један мали електромотор или и једна водена турбина, јер је потребно највише 120—150 окретаја у минути.

Исто тако добро, али још угодније се може радити и са непокретном катодом од бакарне мреже, само је у томе случају потребно снажно мешати раствор са погодном стакленом мешалицом.

У коло струје се укључи један амперметар, да би могао да се прати ток одређивања и јачина струје и да се према томе одреди потребна дужина трајања једног одређивања.

Квантитативно одређивање бакра.

Као материјал за анализе употребљавани су бабра сулфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck pro analysi и електролитички бакарни лим. Због неједнаке садржине кристалне воде има у резултатима анализа бакра сулфата мало већих одступања од теориске вредности, али су резултати анализа употребљеног бакарног лима скоро потпуно једнолични.

У порозну ћелију се сипа неколико ссм. дестилисане воде и затим раствор, који треба анализирати, и допуни се, ако је потребно, са дестилисаном водом до обода од парафина, што износи око 120—150 ссм. раствора. Ако раствор не садржи већ сумпорне киселине, онда се он закисели са 1,5 ссм. концентрисане сумпорне киселине и дода још 1,2—1,5 ссм. концентрисане азотне киселине. Измерена катода се учврсти тачно центрирана за осовину електромотора или какве друге трансмисије,

веже за контакт и пошто се учврсте сви остали контакти, зарони се скоро до дна порозне ћелије. Катода се стави у покрет и забележе време и јачина струје.

При рацу са непокретном катодом учврсти се она на један изоловани статив и успостави се коло струје. Чим се катода зарони у раствор који треба анализирати, стави се стаклена мешалица у покрет.

Када се употребе ћелија и анода у горе наведеним димензијама, онда струја на почетку одређивања има јачину од 0,5 — 0,6 ампера. Са већом анодом могу се лако постићи и веће јачине струје. Мада се са повећавањем јачине струје скраћује време трајања једног квантитативног одређивања, ипак треба избегавати струје јаче од 0,8 ампера, јер се онда деполаризатор (HNO_3) брзо потроши и при крају одређивања почне развијање водоника, што чини да се последњи делови бакра из раствора таложу у облику мрког волуминозног праха који је непогодан за мерење. У току одређивања опадне јачина струје поступно од 0,5—0,6 ампера до од прилике 0,3 ампера при крају. Са наведеном јачином струје на почетку, разбојадеше се раствор који садржи 0,25 гр. бакра, за неких 30 минута, и у року од даљих 30—35 минута је завршено квантитативно издвајање. Ако раствор садржи 0,5 гр. бакра онда цело одређивање траје око 90 минута. Да би се одредило потребно време трајања за једно квантитативно одређивање, студирале су квантитативне промене за време трајања једног одређивања, и дошло се до закључка да се теориски потребном количином струје, израженом у кулонима, издвоји из раствора главна количина метала до неколико милиграма који још остану у раствору. Да би се постигло квантитативно издвајање, потребно је продужити израчунато време трајања за још 25 минута, јер се последњи делови метала издвајају врло полако из раствора.

Када прође потребно време за једно одређивање, извади се катода из раствора без прекида кола струје и добро се опере дестилисаном водом. Онда се скине са статива, испере алкохолом, брзо осуши, остави 10—15 минута да се охлади и измери. Катода је увек врло чиста и светла и има лепу карактеристичну боју електролитичког бакра.

Потребно је да ниво раствора цинка сулфата буде на почетку нешто виши од нивоа раствора бакра у порозној ћелији.

Тај мали хидростатички притисак заједно са усисавањем које ствара мешалица у покрету, спречава да раствор бабра прође за време одређивања кроз зидове порозне ћелије. И заиста ни у једном случају није утврђен губитак бабра кроз зидове порозне ћелије, наравно пошто је порозна ћелија била предходно добро натопљена раствором цинка сулфата. Издвајање бабра је квантитативно и случајне нетачности у анализи могу да потичу само од погрешног рада или мерења, а ни у ком случају се не смеју сматрати као принципијелне нетачности методе.

На место парафинираних порозних ћелија могу се употребити и порозне ћелије са глазираним ободом.

За време израђивања ове методе и ради контроле њене тачности израђен је велики број одређивања бабра. Од тих многобројних одређивања наводе се овде неколико њих :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pro analysi од E. Merck'a.

Одмерено $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ гр.	Нађено гр.	Cu %	Теориски
2,0296	0,5148	25,36	25,45% Cu у
2,0190	0,5123	25,37	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2,0335	0,5134	25,25	
2,1354	0,5411	25,34	

Електролитички бакарни лим са 99,94% Cu.

одмерено Cu гр.	Јачина струје ампера	Време трајања минута	Нађено Cu гр.	Cu %
0,2603	0,44—0,30	75	0,2600	99,88
0,2527	0,42—0,28	75	0,2523	99,84
0,5041	0,40—0,26	100	0,5035	99,88
0,5011	0,43—0,28	100	0,5005	99,88
0,5089	0,50—0,52	90	0,5048	99,90
0,2649	0,50—0,30	65	0,2646	99,88
0,4664	0,40—0,50—0,38	67	0,4660	99,91
0,5897	1,1 —1,05	47	0,5892	99,93
0,5042	0,82—0,45	90	0,5036	99,88
0,5002	0,70—0,45	90	0,4997	99,90

Као што се види из наведених анализа, издвајање метала је квантитативно и погрешке које износе 0,05—0,1% потичу од неизбежних погрешака при мерењу.

За време одређивања улазе јони цинка у порозну ћелију, али се понашају у катодном простору потпуно индиферентно и не ометају ни у колико квантитативно издвајање бакра. На тај начин су ова одређивања једновремено врло тачна и лака квантитативна одвајања бакра од цинка.

Према привременим опитима може се бакар одвојити по овој истој методи лако и квантитативно и од кадмијума, кобалта и никла.

Квантитативно одређивање сребра.

По истој методи, са малим изменама, може се врло тачно и врло брзо квантитативно одредити и одвојити и сребро помоћу сребрне катоде.

При употреби аноде од цинка и раствора цинка сулфата је разлика потенцијала између цинка и сребра и сувише велика и зато се сребро издваја из раствора, и при мањим јачинама струје, неједнолично и у облику праха.

Да би се добило једнолично издвајање сребра које добро пријања за катоду, мора се употребити не само анода од другог метала, него се и јачина струје мора помоћу једног малог отпорника смањити до 0,25—0,30 ампера. При већим јачинама струје таложи се сребро неједнолично и не пријања добро за катоду.

Добри резултати се добијају када се као катода употреби металан никел, а као анолит око 2%-тни раствор никла сулфата, слабо закиселен сумпорном киселином. Као катода служи један цилиндер од сребрне мреже. Раствор сребра, који се анализира, треба да је слабо закисељен сумпорном киселином и да садржи још око 1—1,2 ссм. азотне киселине. Под тим условима се сребро таложи једнолично и у погодне облику.

За једно одређивање од 0,25 гр. сребра потребно је округло 12 минута, тако да ова метода у исто време представља и једну од најбржих метода за квантитативно одређивање сребра.

И при одређивању сребра улазе у порозну ћелију јони никла, али њихово присуство ни у колико не омета квантита-

тивно издвајање сребра из раствора. На тај начин представљају ова квантитативна одређивања сребра једновремено и квантитативна одвајања сребра од никла.

Даље се ради на томе да се сребро по истој методи одвоји квантитативно и од других метала.

Закључак.

Израђена је једна галваноелектрична метода за квантитативна одређивања и одвајања метала.

По овој методи се могу бакар и сребро у једној галванској ћелији одредити врло тачно и брзо са најобичнијим помоћним средствима, а бакар се може и одвојити од других метала.

Велика предност ове методе се састоји нарочито у томе, што ни катода ни анода нису од платине.

Хемиско-Технички Завод Университета.
Београд.

Примљено 27. марта 1930.

Résumé.

L'auteur propose une méthode galvano-électrique pour doser et séparer les métaux.

Cette méthode permet de doser rapidement et avec une grande précision le cuivre et l'argent dans une cellule galvanique en se servant d'un appareil simple.

Cette méthode permet aussi de séparer quantitativement le cuivre des autres métaux.

Le grand avantage de cette méthode est en ce qu'elle évite l'emploi des électrodes en platine.

О чилској шалитри и производњи јода

Од

Инж. П. Христића.

Писац овог чланка је радио неко време у чилским фабрикама шалитре и жели да изнесе пред читаоце неке појединости добијања и чишћења шалитре и јода, од којих прва, како је познато, сада игра улогу једноа од најважнијих производа хемиске индустрије.

Шалитра се налази у бескишном делу западне обале Јужне Америке, на узаној траци земљишта од око 700 км. дужине и 50 км. ширине, која се простира између Приморске Кордиљере и Кордиљере Анда, а између 18° и 26° јужне ширине. То је пуста висораван од 1000—1500 м. надморске висине, т. зв. *рапра salitrera*, која је северно продужење Пустине Атакама.

Док је и на самом приморју киша врло ретка појава, на источној падини Приморске Кордиљере кише у опште нема. Цео је предео покривен беличастим песком без и једног трага вегетације и лишен чак и најпотребнијег за исхрану. Дању пече немилосрдно жарко сунце а ноћу је увек хладно услед јаког одблеска топлоте, а зими има често и мраза, док се дан не разликује много од летњег. Докле год допире поглед не види се ништа друго до простране пешчане равнице, са местимице набацаним камењем, опкољеном брежуљцима вулканског порекла.

Први пут су европљани ту наишли 1535. г. Те је године шпањолски војсковођа Диего де Алмагро пошао са једном четом војника из Перуа на југ, у нади да ће наћи нове златне рудокопе. Али пошто му је помрло $\frac{9}{10}$ војника од жеђи и напора, морао се вратити не слутећи колико богатство садржи тај пустињски песак.

Шалитра, шпањолски *salitre*, се први пут помиње као користан производ за земљорадњу у почетку прошлог века.

Први су произвођачи уз највеће напоре подигли своје примитивне колибе у близини наслага шалитре, и доносили су воду и гориво на мазгама из пристаништа и на исти начин отправљали шалитру у пристаниште. Каличе, руду која носи шалитру, прерађивали су излуживањем у котловима од ливеног гвожђа на најпримитивнији начин.

Данас се на месту тих скромних колиба, дижу величанствене творнице, зване «oficina», са високим гвозденим димњацима (због честих земљотреса цигља или камен су неупотребљиви) и најсавршенијим постројењима, опкољене пространим насеобинама у којима чиновници, радници мање, уживају потпуну удобност.

Док моћне пумпе ваде слану воду за производњу из бунара, ископаних ту близу, воду за домаће потребе спроводи скоро 100 км. дугачак водовод чак са Кордиљере.

Све су офисине из једног округа везане међу собом жељезницом, која их спаја са пристаништем, у којима се шалитра укрцава за разне делове света.

Офисине су све подигнуте по сличном типу, и то у непосредној близини наслага шалитре. Поред постројења за излуживање, maquina, диже се брдо остатака излуживања, girio, а већ исцрпљено поље, ratra, личи на разривено бојиште, јер се ровови одакле је вађен каличе обично не затрпавају.

Данас припада цело то подручје шалитре, «белог злата», Чилеу, који га је одсвојио у победоносном Пацифичком Рату 1879—1884 г. од побеђених Перуа и Боливије. Оно се дели на четири области и то са севера на југ: област Тарапака са главном луком Икике, па затим области Токопиља, Антофагаста и Талтал са истоименим главним лукама. Ова последња је једина припадала Чилеу пре Пацифичког Рата.

Процене постојећих количина шалитре врло су различите према изворима. Често су подценивање услед непотпуног познавања предела, као на пример када је «delegado fiscal» (финансијски делегат) изјавио године 1888 да ће у чилским пољима нестати шалитре за 25 година т. ј. 1913 године. Али је 1900 г. исти тај делегат објавио да ће шалитре бити још за 46 година. Ма да је велики део поља још не испитан ипак се може проценити количина постојеће чилске шалитре на близу 500.000.000 т.

што би задовољило производњу још за 100 година рачунајући да се данашња производња удвостручи.

О постанку шалитре у тим пределима постоје многе теорије. Напомињем као вероватну Nöllner'ову, који заступа мишљење да се исушивањем језера, створеним услед издизања морског дна и трулењем заосталих алга, створила шалитра из азотних једињења ових последњих. Томе у прилог иде свакако што натриум-нитрат прате натриум-хлорид, калциум-карбонат, борат, и нарочито јод и калиум и то у сразмери која одговара истима у алгата. Müntz као и Plageman, мисле да је шалитра животињског порекла, јер су у близини шалитарских поља нађени костури циновских гмизаваца из терцијера, што показује да су климатске прилике у том добу омогућавале живот. Постоје још и електродинамичке теорије о постајању нитрата из ваздушног азота и амониака услед електричних пражњења као и многе друге у које не могу да се упуштам. Пошто ниједна не задовољава потпуно до данас познате чињенице, постоји вероватноћа да су се мањи или већи делови шалитре могли стварати по претпоставкама свих тих теорија, не дајући искључивост ни једној од њих.

Руда или боље речено слој земље који садржи натриум-нитрат, каличе, налази се ретко на површини али никад дубље од 3—4 м. и захвата дебљину од 0,2—5 м. Каличе садржи осим, натриум-нитрата у променљивој сразмери још и натриум-хлорид-натриум-сулфат, магнезиум-сулфат, калциум-сулфат и земљу, која се састоји из силиката, песка, калциум-карбоната, гвожђе-оксида, а у малим количинама има натриум-јодата и калиум-перхлората, што је од велике важности, јер први доприноси богатству јодом а други се мора избегавати, јер је врло штетан на биљке. Не сме га бити у шалитри више од 0,8%.

Преко Калича налази се слој зван «costra» (кора), која се састоји поглавито из натриум-хлорида и нешто мало натриум-нитрата, који ретко достиже 15%. Дебљина костре је 0,1—1,5 м. По некад садржи фосфате и гуано. Костра прелази идући ка земљиној површини у слој зван «chusa», који се поглавито састоји из песка.

Испод калича налази се «congelato» и «соба», такође богати у морској соли, а ови леже на вулканским стенама који сачињавају цео костур Кордиљере.

Semper i Michels ¹⁾ наводе следеће анализе калича:

Узорак	I	II	III
Натриумнитрат	34,2	34,4	43,3
Калиумнитрат	1,6	није одређиван	
Натриумјодат	0,2	—	—
Натриумхлорид	32,0	4,0	трагови
Натриумсулфат	8,4	1,6	25,3
Калциумсулфат	6,3	1,6	30,9
Магнезиумсулфат	2,0	5,4	—
Нерастворљиво	14,0	49,69	6,4
Вода	1,1	—	—
	99,8	96,69	99,9

Најбољи бели каличе садржи на неким местима танке слојеве скоро чистог кристалнога натриумнитрата и достиже садржину од 70% нитрата. Мрки каличе налази се у густим масама од 40—45% и прелази под различитим променама у обичну шалитарску земљу од 20—30% NaNO_3 .

Док се у прво време прерађивао само прворазредни материјал, прешло се временом и на прераду лошијег материјала, и да се не би остављало много сиромашног калича, који се не би више могао или би се могао тешко прерадити, праве се мешавине сиромашног и богатог са садржином од 16—20%, како би се штоо бље искористила целокупна «рапра» (поље).

Најслабија тачка данашње производње шалитре лежи у обделавању. Каличе се добија искључиво спољим обделавањем. Како се систем растварања у топлоте, као што је до данас био скоро опште усвојен систем Shanks, не би исплатило са сиромашнијим материјалом од 15%, и како су слојеви каличе јако различитог садржаја нитрата, местимице нестају и налазе се на различитим дубинама, то је данашња индустрија везана за многобројно радништво, које рукама одобира парче по парче калича, како би се постигао тражени проценат. Ради контроле тог огромног радничког апарата потребна је врло велика организација за надзор. Она се своди ипак на минимум тиме што предузеће одкупљује каличе, са унапред утврђеним процентом,

¹⁾ Die Salpeterproduktion Chiles.

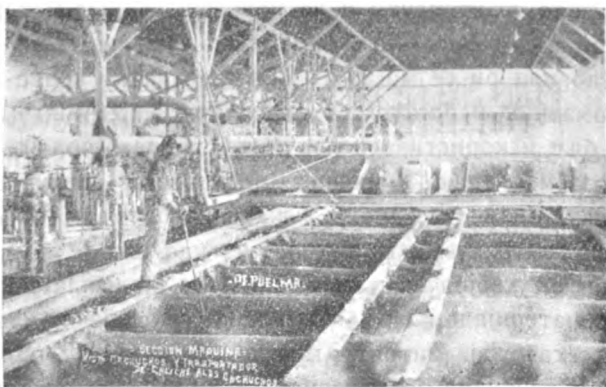
од раденика, на кубни метар, а цена се утврђује према каквоћи терена, како би се сваком раднику осигурала просечно иста дневна зарада.

Слојеви каличе појављују местимице те се с тога земљиште најпре извиђа копањем рупа, «tiro», које се пуне црним барутом, који се справља у самој творници, па се затим баца у ваздух костра.

У тако ровитој земљи отвара се ров, «calichera», будаком и ашовом и са тешким чекићима одваја каличе од костре.

Извађени и изкубицирани материјал довози се колима, које вуку мазге на рампе, одакле се истоварује у вагонете, које локомотива довлачи у творницу.

У творници се каличе наново истреса на једну рампу, пошто се је претходно мало полило са матичном лужином из кристализације шалитре, како се не би дизала велика прашина. Са те стрме рампе груб материјал пада у једну серију млинова, и тако изломљен у комаде од око 2" иде каишем за пренос на «тақипи» како зову целокупно постројење за растварање. Ту се обично преко сита издваја материјал у три разне величине, које редом иду у «cachucho» (кацу за излуживање).



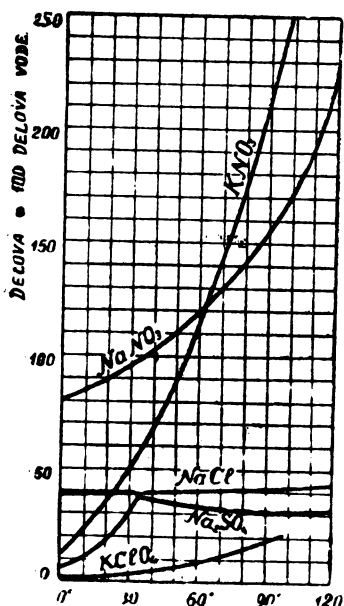
Сл. 1. Излуживање калича на «макини».

На тој макини се диже дању и ноћу паклена ларма, која преовлађује цело време у офисини. Ту се мешају у нехармоничну хуку и буку туп одјек материјала, који се истреса на рампи, вика раденика, који су завршили пражњење качуча и

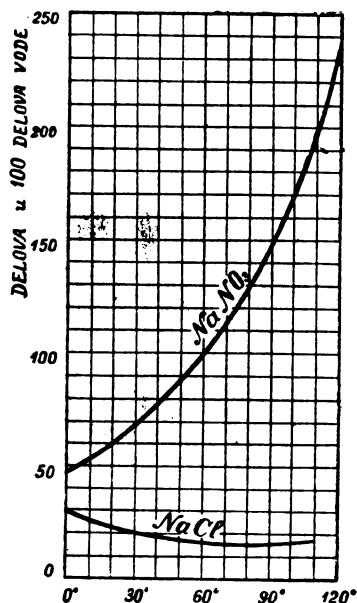
дају тако знак за кретање вагонета, тутњава колица, која одводе «герио» (отпатке) из качуча, и празних, која се враћају, дување сирена, која дају знак за смену и т. д. и т. д. Машина ради без прекида дању и ноћу, недељом и празником изузев 18 и 19 септембра, дан ослобођења Чила, и дан када се од празновања долази к себи.

Машина се састоји из једног система котлова за излуживање, качучо, који лежи на дрвеном костуру 1—2 м. изнад земље, како би се могао празнити одоздо подметањем вагонета, у које истоварује рипио, чврст остатак лужења.

Принцип излуживања лежи у томе што се при температури од 20° растварају 89,55 делова нитрата у 100 делова воде, док се на 120° растварају 225,30 делова. Практично се своди ово лужење на издвајање натриумнитрата од натриумхлорида, јер су ове две соли главни састојци калича. Као што је познато и како је приказано на сл. 2 и 3, растворљивост натриумхлорида скоро се не мења са растећом температуром, чак шта



Сл. 2. Растворљивост неких соли натриума и калиума независно једне од друге.



Сл. 3. Растворљивост натриумнитрата и натриум-хлорида у заједничком присуству.

више у присуству великих количина натриумнитрата иста опада, Међутим, такође је упливисана растворљивост натриумнитрата од присутности хлорида али само при обичној температури, што ће нам производњу још и повећати. Из овога видимо да ће при хлађењу из раствора кристалисати само нитрати. Наравно да израђена шалитра садржи увек још нешто мало хлорида (0,5 - 2%) али то долази од тога, што није оцеђена до краја матична лужина, те се тако један део испарава и оставља хлорид као талог.

Растварање се врши на принципу противног струјања.

Котлови у које се пуни каличе, «cachucho», садрже 30—100 тона материјала. Тај се товар зове «fondada» (топљење) и он проведе око 8 сати са матичном лужином ослобођеном после кристализације шалитре и загрева се паром, која пролази кроз цеви које се налазе у самом том котлу, на клучање. Када раствор достигне густину од око 100° Twadell (сп. т. 1,5) испушта се топли раствор «caldo» (чорба) у корита звана «chullador» ради таложења муља, који са собом носи, па се после једно десет до петнајест минута пушта у каце за кристализацију. «batea», где се препушта хлађењу пет дана.



Сл. 4. Изглед једне офисине (Of. Puelma).

После тог рока испусти се матична лужина, искристалисана шалитра набаца се на вишље дно тих каца (дно је нагнуто), док се остатак лужине не оцеди, па се затим товари у вагонете, мери, и истоварује на бетониране платформе. На истим лежи по који пут по месец дана, док се остатак лужине не оцеди.

чили на топлем ваздуху не испари, па се затим пакује у вреће од 100 кг. и преноси жељезницом у пристаниште.

Пошто се чврст остатак у качучу испере још три до четири пута, што траје још 8—10 сати, остави се да се оцеди па се онда избацује на нарочиту гомилу, која лежи поред офисине и изгледа као велика погача. Тај избачени заостатак, «grito», садржи према каквоћи калича 2,5 до 15% нитрата.

Једно велико предузеће је увело за излуживање т. зв. систем Guggenheim, који се састоји у излуживању при температури од 30—45°. Главно преимућство тог начина састоји се у уштеди потрошње паре, јер се за ово слабо грејање искоришћује излазећи гасови из погонских стројева. Стога се овде може искористити и материјал са много слабијом садржином нитрата, тако да је рад обделовања пампе знатно упрошћен на тај начин, што се каличе вади од реда огромним аутоматским лопатама, са једним делом богате костре. Тај се систем данас употребљава у једној офисини, која производи 25.000 т. шалитре месечно.

Излуживање по том систему се врши у циновским танковима од армираног бетона који хватају око 7000 т. каличе, а излуживање траје више дана. Кристализација се врши хлађењем засићеног раствора испод 0°, услед чега су првобитно добијени врло ситни кристали, кристално брашно, који су се показали неумесни за употребу у агрикултури јер их ветар лако разносио. Томе је пак доскочено тиме, што се то кристално брашно гранулира растварањем у врелу воду, и прскањем тог раствора у нарочитим кулама са висине од 10 до 12 м, при чему се из капљица које падају вода испари а на дно те куле пада већ осушено зрнце шалитре.

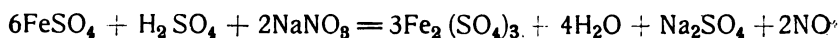
Према последњим вестима Anglo-Chilean Consolidated Nitrate Corporation фузионира је са једним великим предузећем и диже нове творнице по горњем систему на ново купљеним теренима, што значи да је систем Guggenheim показао успех и да ће ускоро истиснути систем Shanks.

Контрола производње и анализе полазних,
међу- и крајних производа.

Као што смо видели за производњу треба додати машини каличе од одређеног састојка. Стога се са разних оде-

љака пампе, secciones, шаљу на анализу узорци, у којима се мора што брже и не баш са великом тачношћу одредити нитрат, на основу којег ће предстојник пампе одредити број кола, који ће се утоварити из разних одељака, како би добио одређену средњу вредност процента нитрата.

Тих се анализа врши 50—100 свакодневно у свакој офиси. Пошто се ту тражи само садржај NaNO_3 , то се исти получује титрацијом са феросулфатом. Овај се последњи додаје суспензији калича, јако закисељеној сумпорном киселином, све док се течност боји.



Крајња тачка реакције је често нејасна, али код извежбаног манипуланта грешке нису веће од 0,5%.

За тачније анализе, н. пр. средњег узорка калича, који је за 12 или 24 часа ушао у макини, нитрат се редуцира легуrom Devarda (50 делова Cu , 45 д. Al , 5 д. Zn) у алкаличном раствору и добивени амониак одређује на познати начин.

Код раствора засићене лужине са макине (caldo) и матичне лужине из кристализације (agua vieja) азот се такођер одређује методом Devarda, хлориди по Mohr-у.

1. АНАЛИЗА ЗАСИЋЕНЕ ЛУЖИНЕ ПРЕ ОДЛАСКА НА КРИСТАЛИЗАЦИЈУ — CALDO.

(Oficina F. Puelma)

Густина 99° Tw. (Сп. т. 1,495).

Температура 18°

Одређивано	Изражено као		
NO^{3r}	натриум-нитрат	706	g/l
Cl'	натриум-хлорид	111	»

Свакодневне пробе шалитре састоје се у одређивању страних састојака, а нитрат се одуђује рачунским путем. Пошто се често дешава да има KNO_3 поред NaNO_3 , то је често купац оштећен, јер он купује азот, а њега има мање у KNO_3 него у NaNO_3 . (13.5% N у KNO_3 и 16.5% N у NaNO_3).

2. АНАЛИЗА МАТИЧНЕ ЛУЖИНЕ — AGUA VIEJA

Oficina F. Puelma

Густина 89° Tw.

Температура 18°.

Одређивано	Израђено као		
NO ^{3'}	натриумнитрат	476	g/l
Cl [']	натриумхлорид	149	»
IO ^{3'}	јод	10,01	»
BO ^{3'}	борна киселина	55,1	»

3. АНАЛИЗА ШАЛИТРЕ САКУПЉЕНЕ СА ДНА «ВАТЕА»

Одређивано	Изражено као	%
Cl [']	натриумхлорид	2,97
SO ^{4''}	натриумсулфат	0,58
влага		7,90
BO ^{3'}	борна киселина	0,81
B ⁴ O ⁷	борат	0,64

4. АНАЛИЗА ИЗМЕРЕНЕ ШАЛИТРЕ

Одређивано	Изражено као	%
Cl [']	Натриумхлорид	2,40
Влага		4,90

5. АНАЛИЗА УТОВАРЕНЕ ШАЛИТРЕ

Одређивано	Изражено као	I	II
Разлика до 100	Натриумнитрат	95,64%	96,77%
Cl [']	Натриумхлорид	1,91 »	1,64 »
SO ^{4''}	Натриумсулфат	0,29 »	0,19 »
Нерастворљиво		0,16 »	0,10 »
Влага		2,00 »	1,30 »
		100,00	100,00
B ⁴ O ^{7''}	Натриумборат	0,44%	0,41%

Све горње анализе извршене су у лабораторијуму офисине «F. Puelma», и типови су свакодневних анализа.

Ево неколико комплетних анализа, какве се врше с времена на време ради веће контроле.

6. КАЛИЧЕ

I. Муљав каличе (caliche borriente). II. Зрнаст каличе (caliche granzo) Oficina «Chacabuco»

Одређивано	Изражено као	I	II
Нитрати	NaNO^{B}	40,72 %	12,25 %
Хлориди	NaCl	20,25 »	15,75 »
Сулфати	$\text{Na}^{\text{2}}\text{SO}^{\text{4}}$	2,16 »	10,23 »
Калиум	KNO^{B}	0,36 »	3,05 »
Перхлорати	KClO^{4}	0,05 »	0,05 »
Калциум	CaO	1,45 »	1,94 »
Магнезиум	MgO	0,06 »	0,95 »
Борати	$\text{Na}^{\text{2}}\text{B}^{\text{4}}\text{O}^{\text{7}}$	0,05 »	0,08 »
Борна киселина	$\text{H}^{\text{3}}\text{BO}^{\text{3}}$	—	0,10 »
Јодати	J^{2}	0,008 »	0,021 »
Влага	$\text{H}^{\text{2}}\text{O}$	1,34 »	0,73 »
Нерастворљиво		33,51 »	55,93 »
		100,058	100,181

7. ПРОСЕЧНА ПРОБА КАЛИЧЕ ПРЕРАЂЕНОГ ЗА МЕСЕЦ ДАНА
I. Oficina «Aconcagua». II. Oficina «Pinto».

Одређивано	Изражено као	I	II
Нитрати	Натриумнитрат	21,35 %	16,29 %
Хлориди	Натриумхлорид	15,86 »	41,47 »
Сулфати	Натриумсулфат	7,83 »	4,74 »
Калиум	Калиумнитрат	2,07 »	0,70 »
Перхлорати	Калиумперхлор.	0,07 »	0,12 »
Калциум	Калциумоксид	0,94 »	1,04 »
Магнезиум	Магнезиумокс.	1,34 »	0,18 »
Борати	Натриумборат	0,18 »	0,26 »
Борна киселина	Борна киселина	0,13 »	0,05 »
Јодати	Јод	0,059 »	0,022 »
Нерастворљиво		50,01 »	35,24 »
Влага		0,79 »	0,52 »
		100,629	100,632

8 ЗАСИЋЕНА ЛУЖИНА (CALDO)

Oficina «Aconcagua»

Одређивано	Изражено као	
Густина	—	1,490 (98 Tw)
Целокупне соли	—	899,61 g/l
Вода	—	600,39 »
Нитрат	NaNO^3	722,40 »
Хлорид	NaCl	126,00 »
Сулфат	Na^2SO^4	20,33 »
Калциум	CaO	трагови
Магнезиум	MgO	22,60 »
Борат	$\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$	5,12 »
Борна киселина	H^3BO^3	50,91 »
Калиум	KNO^3	87,42 »
Перхлорат	KClO^4	8,10 »
Јодат	I^2	3,25 »

9. МАТИЧНА ЛУЖИНА (Agua vieja)

Oficina «Aconcagua»

Одређивано	Изражено као	I	II	III
—	Температура	20 ⁰	11,5 ⁰	24,5 ⁰
—	Спец. тежина	1,435	1,419	1,400
—	Целокупне соли	707,80 g/l	664,04 g/l	742,40 g/l
—	Вода	727,20	744,96	657,60
$\text{NO}^{3'}$	Натриумнитрат	499,63	427,50	473,50
Cl^{\prime}	Натриумхлорид	165,48	167,00	159,30
$\text{SO}^{4''}$	Натриумсулфат	60,86	34,69	41,87
K^{\cdot}	Калиумнитрат	252,54	135,73	169,39
$\text{Ca}^{\cdot\cdot}$	Калциумоксид	трагови	1,24	трагови
$\text{Mg}^{\cdot\cdot}$	Магнезиумокс.	52,18	56,99	37,52
$\text{IO}^{4'}$	Јод	8,67	9,68	8,86
$\text{B}^4\text{O}^{7''}$	Натриумборат	9,09	10,10	7,07
$\text{BO}^{3'''}$	Борна киселина	31,62	32,86	34,10
$\text{ClO}^{4'}$	Калиумперхлор.	9,00	—	2,60

10. ШАЛИТРА

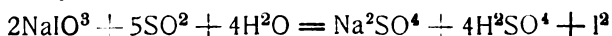
- I. Средња месечна проба шалитре остављене на сушење — Oficina „Aconcagua“
- II. Средња месечна проба шалитре са дна кристалizacionих каца (batea) — Oficina „Aconcagua“.

Одређивано	Изражено као	I	II
—	Влага	3,97 ‰	2,25 ‰
—	Нерастворљиво	0,09 »	0,06 »
Cl'	Натриумхлорид	1,30 »	1,04 »
SO ⁴ '	Натриумсулфат	0,34 »	0,25 »
Разлика до 100	Натриумнитрат	94,30 »	96,40 »
Ca''	Калциумоксид	трагови	трагови
Mg''	Магнезиумокс.	0,36 ‰	0,35 ‰
K'	Калиумнитрат	0,96 »	6,61 »
ClO ⁴ '	Калиумперхлор.	0,27 »	3,50 »
B ⁴ O ⁷ '	Натриумборат	0,04 »	0,06 »
BO ³ '	Борна киселина	0,22 »	0,22 »
IO ⁴ '	Јод	0,063 »	0,056 »

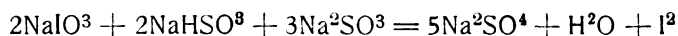
Производња јода.

Као што се види из анализа велики део јодата, који се налази у каличе, остаје у матичној лужини, која временом постаје врло богата са јодатом. Из ње се добија јод редукцијом јодата.

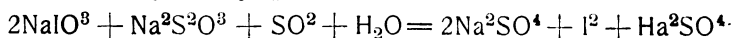
Редукција се може вршити обичним увођењем сумпор-диоксида, који се добија сагоревањем сумпора, кроз лужину, при чему се одиграва следећа реакција:



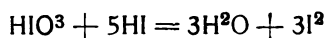
Може се још редуцирати помоћу натриумбисулфита по следећој реакцији:



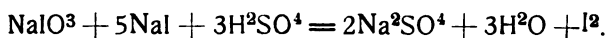
Много се брже дође до резултата када се редуцира са натриумтиосулфатом и сумпорном киселином. Место сумпорне киселине може се прво пуштати сумпор-диоксид кроз течност, док иста не почне да реагује са киселом, па се онда додаје потребна количина натриумтиосулфата.



Код свих тих реакција треба обраћати пажњу да се не редуцира до краја, јер ако би лужина, која се враћа у фабрицију шалитре, садржавала јодида, онда би настало одвајање јода на макини по следећој реакцији:



што огромно смета радницима на макини. Да се не би редукцијом ишло сувише далеко, узима се с времена на време у епрувету по једна проба течности, која се редуцира, па се додаје натриумјодид и концентрисана сумпорна киселина. Док још има много јодата у раствору, добија се много црвенога талога јода, међутим при крају углед у епрувети се само лако зацрвени, што је знак да треба прекинути реакцију.



Јод се накупи као пена изнад лужине, остави се неколико минута да се целокупан попне, па се затим испусти лужина која иде натраг у макину као «agua feble» а јод се хвата у вреће у којима се оцеди и испере, па се затим пресује у колаче који се зову «queso de yodo» (сир).

Ови колачи који садрже 80—90% јода сублимирују се у ретортама који су изнутра цементиране, и после једне или двеју сублимација добија се јод са преко 99% садржине. Исти се пакује у буриће од 70 кг, који се зашију у сирове коже, како би се што мање јода изгубило при транспорту.

Нажалост се целокупна количина јода не може искористити, ер нема примене за толику количину.

Статистички подаци.

При крају ћу дати неколико статистичких података о производњи шалитре и јода.

Чилска производња шалитре кретала се како следује:

1830 — 1839 год.	51,655 t
1840 — 1849 »	168,066 »
1850 — 1859 »	409,466 »
1860 — 1869 »	923,872 »
1870 — 1879 »	2,461,046 »
1880 — 1889 »	5,539,466 »
1890 — 1899 »	11,018,306 »

1900	год.	1,493,831 t
1905	»	1,754,605 »
1926	»	2,016,698 »
1927/28	«	2,547,582 »

Из ових бројева видимо велики пораст производње шалитре, која је често доводила до великих криза услед суперпродукције. Ма да 80% шалитре служи земљорадњи, ипак има знатног пораста производње у годинама ратова, а нарочито да време Светског Рата, када је велики део шалитре служио Савезничким Силама за муницију.

Услед појаве синтетичког азота, чилска је шалитра претрпела велики удар. Из приложене таблице ће се видети колико је шалитра раније предњачила над осталим производима азота. Године 1913 била је извор за $\frac{2}{8}$ светске производње азота, а године 1927 покрива свега $\frac{1}{5}$ исте.

	1913	1924/25	1925/26	1926/27
Синтетичан азот	54.000 t	450.000 t	583.000 t	434.000 t
Из споредних производа	285.000 »	275.000 »	300.000 »	310.000 »
Из чилске шалитре	431.000 »	363.000 »	323.000 »	241.000 »
Укупно	770.000 t	1.088.000 t	1.206.000 t	1.315.000 t

Према предвиђањима Савеза Произвођача Шалитре, требала је да буде следећа светска производња азота за даље године.

	1927/28	1928/29	1929/30
Синтетички азот	925.000 t	1.305.000 t	1.559.000 t
Из споредних производа	367.000 »	397.000 »	438.000 »
Из чилске шалитре	335.000 »	335.000 »	335.000 »
Свега	1.627.000 t	2.037.000 t	2.332.000 t

Међутим произведено је године (од 1 јула — 30 јуна) 1927/28, 388.657 t. азота из шалитре, што одговара 2.547.582 t. шалитре, а 1928/29 године произвело се око 500.000 t. азота, што одговара производњи од преко 3.000.000 t. шалитре.

Ма да чилска влада чини све могуће напоре да се производња шалитре што више рационализује, и што је услед нове организације продаје наново тржиште придобијено, ипак повећање производње шалитре не корача упоредно са повећањем производње целокупног азота.

СТАТИСТИЧКИ ПОДАЦИ О ЈОДУ.

Извоз из Чиле:

1894	334,000	кг.
1895	152,000	»
1896	221,000	»
1900	590,000	»
1904	460,000	»
1911	438,000	»
1925	867,000	»
1927	1,132,000	»
1928	871,000	» (производња)

Извоз према земљама одредења:

	1925	1926	1927
U. S. A.	159 t.	371	271
Француска	73 »	—	7
Немачка	280 »	153	277
Велика Британија	310 »	598	288
Италија	45 »	10	16
Русија (U. S. S. R.)	—	—	12
Свега	867 t.	1,132 t.	871 t.

Светска производња јода 1911 г.

Чиле	438.000	кг.
Европа	180.000	»
Јапан	60.000	»
Свега	678.000	кг.

по цени од £ 1. 12 по kg. £ 1.120.000.

Чилска држава је од 1880—1902 године убрала на извозној царини :

од шалитре \$ 684.092.754. — у чилској монети = 18 d.
од јода 7.395.364. —

\$ 691.588.118. — m/c

= \$ 259.345.596. — у злату (по 48 d).

Примљено 15. фебруара 1930.

Из секције Београд.

На дан 25. марта 1930. године одржана је годишња скупштина Београдске секције Хемиског Друштва Краљевине Југославије, на којој је управа поднела годишњи извештај о раду секције у 1929. години.

У току прошле године било је 10 редовних састанака, на којима је одржано 12 предавања, за 4 више него претпрошле године.

Реферисали су г. г. Др. Б. Петровић «О млеку у опште и о млеку, које се продаје у Београду», Др. В. Николић «О могућности добивања кокса из наших лигнита», Проф. Н. Пушин «О границама кристалног стања материје», Инж. Новак Поповић «О дестилацији лигнита и употреби швел-гаса као градског гаса», Проф. М. Т. Леко «О Паланачком кисељаку», Инж. П. Христић «О чилској шалитри», Проф. Д. Томић «О међународној изложби у Барселони и изложби хиспано-сид-американа у Севиљи (Утисци са путовања)», Проф. Н. Пушин «О пикратима», Др. Б. Петровић «О пројекту закона о контроли животних намирница», Драг. Јовановић «О одређивању радиоактивности лековитих вода», Проф. А. Шчербаков «О горкој води у Торби (Банат), Д. Урошевић «О чл. 40 закона о државним чиновницима».

За 1930 год. изабрана је следећа Управа секције Београд :

Претседник	Потпретседник
Проф. Душан Томић	Проф. Александар Леко

Чланови Управног Одбора :

Инж. Драг. Урошевић	Др. Ристо Бесарић
Проф. Петар Матавуљ	Инж. Зора Јањушевић
Даница Бајић	Др. Јадвига Решовска

Надзорни Одбор :

Проф. Милан Ђорђевић	Мирољуб Тодоровић
Свет. Дреновац	

Редакциони Одбор

Проф. Никола Пушин	Др. Павле Јовановић
Проф. Александар Леко	Др. Момчило Мокрањац
Проф. Петар Матавуљ	Др. Панта Тутунџић.

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

— БЕОГРАД —

8. КНЕЗ МИХАЈЛОВА УЛ. 8.

Има стално на стоваришту најглавнија дела из свих грана хемиске и фармаколошке литературе. Извршава наруџбине најсолидније и најбрже. Шаље на захтев опширне каталогe бесплатно.

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

— БЕОГРАД —

8. КНЕЗ МИХАЈЛОВА УЛ. 8.

«LABOR»

zavod za nauku i tehniku

BEOGRAD

Kr. Milana 66, tel. 36-73

predje **BRESLER A. D.**

Kompletan uredjaj sviju vrsta
LABORATORIJA I KABINETA

Stalno na stovarištu:

laboratorijsko staklo Schott & Gen., Jena, Le Pyrex, Paris i Thüringensko. Čiste hemikalije firme E. Merck, Darmstadt. Porculan Berlinski i drugih vrsta, Filterpapir firme Carl Schleicher & Schüll, Düren i drugi. Analičke vage i sve vrste aparata i pribora za laboratorije.

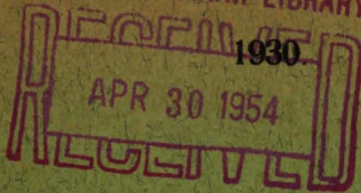
u 1 Complete in 2 nos.

THE JOHN CREERAN LIBRARY

Књига 1.

1930

Свеска 2.



R6544

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије.

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie.

Уредник Проф. Н. ПУШИН.

Редакција: Београд, Тоћличин Венац, 21-А.

САДРЖАЈ:

	Стр.
1. Н. А. Пушин и П. С. Тутунџић: Електроспроводљивост раствора калијум-перре- ната	3
2. Josip Mikšić i Zvonimir Pinterović: Djelovanje oksalilklorida na timol, gvajakol, piro- katehin i hidrokinon	9
3. Dr. Stanko S. Miholić: Odredjivanje magnezija kao magnezijev pirofosfat	16
4. Prof. ing. Ignacij Majdel: Uticaј P ₂ O ₅ na odredjivanje SO ₄ ²⁻ -jona s BaCl ₂	25
5. Josip Mikšić i Adolf Režek: Ulje iz sjemenki direktne vinove loze Noah	29
6. N. A. Pušin i M. G. Kauhčev: Elektrolitička fabrika natriјum-hipohlorita pri Pet- rogradskom Vodovodu	47

БЕОГРАД.

Редакциони Одбор:

Д-р. П. Јовановић, проф. А. Лeko,
проф. П. Матавуљ, д-р. М. Мокрањац,
проф. Н. Пушин, д-р. П. Тутунџић.

Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. Н. Пушин, Топличин Венац, 21-А.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) *кратак резиме* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *резиме* на немачком, француском или енглеском језику.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су написани на машини, ако је то не могуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Цртежи морају бити пажљиво израђени на белој дебљој хартији и то око два пута већи од клишеа, који треба да се изradi. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 50 *separata* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ „ $1\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., „ 2 табака — 125 дин.

Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. Н. Пушин, Топличин Венац, 21-А.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) *кратак резиме* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *резиме* на немачком, француском или енглеском језику.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су написани на машини, ако је то не могуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Цртежи морају бити пажљиво израђени на белој дебљој хартији и то око два пута већи од клишеа, који треба да се изradi. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 50 *separata* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ „ $1\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., „ 2 табака — 125 дин.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије.

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie.

Уредник Проф. Н. ПУШИЋ

Редакција: Београд, Топличин Венац, 21-А.

САДРЖАЈ:

	Стр.
1. Н. А. Пушин и П. С. Тутунџић: Електроспроводљивост раствора калијум-перре- ната	3
2. Josip Mikšić i Zvonimir Pinterović: Djelovanje oksalilklorida na timol, gvajakol, piro- katehin i hidrokinon	9
3. Dr. Stanko S. Miholić: Odredjivanje magnezija kao magnezijev pirofosfat	16
4. Prof. ing. Ignacij Majdel: Uticaj P_2O_5 na odredjivanje $SO_4^{''}$ -jona s $BaCl_2$	25
5. Josip Mikšić i Adolf Režek: Ulje iz sjemenki direktne vinove loze Noah	29
6. N. A. Pušini i M. G. Kauhčev: Elektrolitička fabrika natrijum-hipohlorita pri Pet- rogradskom Vodovodu	47

БЕОГРАД.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 1.

1930.

Свеска 2.

Електроспроводљивост раствора калијум-перрената

од

Н. А. Пушина и П. С. Тутунџића.

Ренијум, други аналогон мангана, открили су 1925. год. супрузи W. и I. Noddack. Премда су до пре кратког времена располагали врло незнатном количином овог елемента — количином мањом од 1 грама — успели су они ипак да у својим класичним радовима проуче многе физичке и хемиске особине ренијума и његових кисеоникових једињења. Последњих месеци пошло је за руком Vereinigte Fabriken zu Leopoldshall да добију и пусте у продају неколико килограма врло чистог препарата калијум-перрената $KReO_4$, и тиме је омогућено истраживање ренијума и његових једињења и већем броју хемичара.

Благодарећи материјалној помоћи добивеној из фонда пок. Луке Ђеловића — Требињца, успело нам је добавити извесну количину ове ренијумове соли. И овом приликом изражавамо Управи Фонда нашу искрену захвалност на додељеној помоћи, која ће омогућити и југословенској хемији да суделује у испитивању овог интересантног елемента.

Због незнатне растворљивости калијум-перрената у води — на 20° се раствара око 1% — одређена је спроводљивост његових раствора само за слабе концентрације. Извршене су две серије испитивања, једна на температури од 18° и 25° и друга на 30° и 40° . Претходно је била одређена спроводљивост воде употребљене за растварање соли, и у резултате одређивања је унета одговарајућа корекција. Резултати су изложени у таблицама 1—3. У њима означавају:

- m — број грам-мола у литру раствора,
 κ — специфичну спроводљивост,
 λ — молекуларну спроводљивост,
 l — покретљивост јона,
 α — степен дисоцијације растворене соли.

ТАБЛИЦА 1. Температура 18°.

m	$\kappa \times 10^6$	λ	l	α
0,02	1923	96,1	36,5	0,862
0,01	1009	100,9	40,2	0,905
0,005	519	103,8	42,0	0,930
0,002	211	105,5	42,7	0,946
0,001	108	108	44,7	0,968
0,0005	55	110	46,3	0,986
0		111,5	46,9	(граф. екстропол. \sqrt{m})

ТАБЛИЦА 2. Температура 25°.

m	$\kappa \times 10^6$	λ	l	α
0,02	2248	112,4	45,5	0,894
0,01	1164	116,4	47,6	0,926
0,005	596	119,2	49,0	0,948
0,002	243	121,5	49,8	0,966
0,001	124	124	51,5(?)	0,986
0		125,7	51,3	(граф. екстропол. \sqrt{m})

ТАБЛИЦА 3.

m	$\kappa \times 10^6$		λ		α	
	30°	40°	30°	40°	30°	40°
0,04174	5067	5976	121,4	143,2		
0,01391	1797	2134	129,2	153,4		
0,00696	929	1106	133,5	159		
0,00348	469	559	134,8	160,7		
0,00174	240	286	138,0	164,4		
0,00087	123	146	141,4	167,9		
0			141,8	169		

граф. екстр. \sqrt{m}

Интерполисане вредности.

0,04	4866	5736	121,6	143,4	0,86	0,85
0,02	2510	2976	125,5	148,8	0,89	0,88
0,01	1308	1556	130,8	155,6	0,92	0,92
0,005	670	799	134	159,8	0,95	0,95
0,002	274	327	137,2	163,6	0,97	0,97
0,001	140	167	140,6	167,1	0,99	0,99
0			141,8	169		граф. екстр. \sqrt{m}

При израчунавању молекуларне спроводљивости узета је атомска тежина ренијума 186,31, према одређивањима Hönigschmida и Sachtleben'a ¹⁾, и према томе износи молекуларна тежина калијум-перрената 289,41.

За израчунавање молекуларне спроводљивости при бескрајном разблажењу постоји, како је познато, неколико екстраполационих метода. Две од њих припадају Kohlrausch'у: то је т. зв. метода кубног корена и метода квадратног корена. Трећу методу, која се оснива на теориској криви Hertz'a дао је Lorenz у својој изврсној књизи: Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1922. стр. 163—192. Најзад четврта метода оснива се на правилу Ostwald-Walden-Bredig'a. Ми смо применили Kohlrausch-ову методу квадратног корена, као једну од најтачнијих и у исто време једну од најједноставнијих.

Према Kohlrausch'овом правилу једнака је молекуларна спроводљивост при бескрајном разблажењу молекуларној спроводљивости при којој било концентрацији plus производ из једне константе и квадратног корена из исте концентрације: $\lambda_{\infty} = \lambda_m + K\sqrt{m}$. При израчунавању смо се послужили графичком методом, која је згоднија и савршенија од алгебарске. На осу апсцисе су пренете вредности \sqrt{m} , а на осу ординате λ_m . На тај начин су добивене за температуре 18°, 25°, 30° и 40° следеће вредности: $\lambda_{18^\circ}^0 = 111,5$; $\lambda_{25^\circ}^0 = 125,7$; $\lambda_{30^\circ}^0 = 141,8$ и $\lambda_{40^\circ}^0 = 169$.

У таблицама 1 и 2 наведена је, осим специфичне и молекуларне спроводљивости, и покретљивост јона ReO_4' на 18° и 25°. Она је израчуната из молекуларне спроводљивости, а за покретљивост јона K' за различите концентрације узете су вредности за 18° из Kohlrausch-Holborn'a ²⁾ и за 25° од Lorenz и Michael'a ³⁾.

¹⁾ Hönigschmid u. Sachtleben: Zeitschr. f. anorg. Chem. 191, 309, (1930).

²⁾ Kohlrausch u. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916, 214.

³⁾ Lorenz u. Michael: Zeitschr. f. anorg. Chem. 116, 161, (1921).

Како се из таблица 1 и 2 види, спада ReO_4' међу мање покретљиве анорганске јоне. По својој бројној вредности је покретљивост ReO_4' приметно мања од покретљивости јона MnO_4' и доста близу покретљивости јона F' и BrO_3' .

Ако се упореди покретљивост различитих анорганских једновалентних јона при концентрацији од 0,0005 грам-мола на литру са покретљивошћу истих јона на бескрајном разблажењу, то се може опазити да на 18° , код већине анорганских једновалентних јона, надмашује ова друга прву за 1,5—2,0%, како се то види из доње таблице, која је састављена по подацима узетим из Kohlrausch и Holborn'a.

Ion	l_0	$l_{0,0005}$	Δ у %	Ion	l_0	$l_{0,0005}$	Δ у %
F'	46,6	45,8	1,7	Li'	33,4	32,8	1,8
Cl'	65,5	64,4	1,7	Na'	43,5	42,8	1,6
Br'	67,6	66,5	1,7	K'	64,6	63,7	1,4
I'	66,5	65,3	1,8	Cs'	68	66,9	1,6
OH'	174	171	1,7	Ag'	54,3	53,1	1,8
SCN'	56,6	55,7	1,6	Ti'	66	64,8	2,3
ClO_3'	55,0	54,0	1,8	H'	315	312	1,0
NO_3'	61,7	60,8	1,5				
O_3'	33,9	33,1	2,4				

При концентрацији од 0,0005 је покретљивост јона ReO_4' на $18^\circ = 46,3$, а на 25° износи она 52,9. Претпостављајући на основу горње таблице, да покретљивост јона ReO_4' надмашује при бескрајном разблажењу ову вредност за 1,7%, као што је то случај код најближег, по апсолутној вредности, јона F' , добијамо на 18° за покретљивост јона ReO_4' $l_\infty = 47,1$. Покретљивост јона K' на 18° $l_\infty = 64,6$. Одбивши ову последњу вредност од оне, коју смо добили графичком екстраполацијом молекуларне спроводљивости KReO_4' при бескрајном разблажењу, добијамо за покретљивост јона ReO_4' при бескрајном разблажењу вредност $111,5 - 64,6 = 46,9$, која је врло близу горе наведене вредности $l_\infty^0 = 47,1$.

I. и W. Noddack¹⁾ одредили су молекуларну спроводљивост различитих концентрација перренијумове киселине HReO_4 на 22° . Ми смо израчунали из њихових података по методи квадратног корена помоћу графичке екстраполације молекуларну спроводљивост при бескрајном разблажењу и добили смо за

1) I. u. W. Noddack: Zeitschr. f. anorg. Chem. 181, 1 (1929).

H Re O_4 $\lambda_{22}^0 = 391$. Најновије вредности за покретљивост јона H^+ , које су добили Kraus и Kurtz ¹⁾ за 18° и 25° износе $l_{\text{H}^+}^{18,0} = 315,6$ и $l_{\text{H}^+}^{25,0} = 349,85$. Одавде се израчунава интерполацијом за 22° вредност $l_{\text{H}^+}^{22,0} = 335,2$. Одбивши ову вредност од 391 добијамо за покретљивост јона $\text{Re O}_4'$ $l_{\text{ReO}_4'}^{22,0} = 55,8$.

При интерполацији наших вредности за молекуларну спроводљивост K Re O_4 ($\lambda_{18}^0 = 111,5$, $\lambda_{25}^0 = 125,7$) добије се за 22° вредност $\lambda_{22}^0 = 119,6$. С друге стране налазимо код Kohlrausch'a за покретљивост јона K^+ на 18° $l_{\text{K}^+}^0 = 64,6$ и температурни коефицијенат $s = 0,0217$. Одавде се израчунава за 22° покретљивост јона K^+ $l_{22}^0 = 64,6 (1 + 0,0217 \times 4) = 70,2$, и према томе покретљивост јона $\text{Re O}_4'$ на 22° $119,6 - 70,2 = 49,4$, вредност која се знатно разликује од оне, коју смо горе израчунали из података I. и W. Noddack'a.

Ако се за молекуларну спроводљивост перренијумове киселине H Re O_4 на 22° и при бескрајном разблажењу узме вредност, коју су I. и W. Noddack ²⁾ добили за најразблаженији од раствора, које су испитивали, наиме за $m = 0,00059$, $\lambda = 385$, то се мора приметити да се онда за покретљивост јона Re O_4 на 22° добије из Noddack'ових података једна вредност, која је врло близу нашој и то $l_{\text{ReO}_4'} = \lambda - l_{\text{H}^+} = 385 - 335,2 = 49,8$.

У таблицама 1—3 наведен је степен дисоцијације α раствора K Re O_4 при различитим разблажењима. Он је израчунат по познатој формули $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Из таблица се види да при повишавању температуре од 18° до 40° расте степен дисоцијације ове соли у разблаженим растворима.

Температурни коефицијенат специфичне спроводљивости између 18° и 40° израчунат је по формули $\beta = \frac{1}{\lambda_{18}} \cdot \frac{\lambda_{40} - \lambda_{18}}{22}$.

За концентрацију $m = 0,01$ он је једнак 0,0247, а за концентрацију $m = 0,001$ износи његова вредност 0,0248.

З А К Љ У Ч А К.

Одређена је специфична спроводљивост водених раствора K Re O_4 за 18° , 25° , 30° и 40° за различите концентрације од 0,04 до 0,0005 грам-мола на литар и израчуната молекуларна

¹⁾ Kraus и Kurtz: Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2443, (1922).

²⁾ I. с.

спроводљивост и дисоцијациони степен соли, а исто и покретљивост јона ReO_4' при различитим концентрацијама на 18° и 25° и температурни коефицијенат за концентрације 0,01 и 0,001.

Хемиско-Технички Завод Университета.
Београд.

Примљено
20. септембра 1930.

Résumé.

Conductibilité électrique des solutions de perrhénate de potassium

par

N. A. Pušhin et P. S. Tutundžić.

Les auteurs ont déterminé la conductibilité spécifique des solutions aqueuses de perrhénate de potassium KReO_4 à la température de 18° , 25° , 30° et 40° et pour les différentes concentrations, allant de 0,04 à 0,0005 molécule-grammes par litre. Ensuite ils ont calculé aussi la conductibilité moléculaire et le degrés de dissociation du sel, ainsi que la mobilité du ion ReO_4' , aux différentes concentrations, à la température de 18° et 25° , et le coefficient de température pour les concentrations de 0,01 et 0,001.

Djelovanje oksalilklorida na timol, gvajakol, pirokatehin i hidrokinon.

od

Josipa Mikšića i Zvonimira Pinterovića.

Nadovezujući na radnju prvog autora: *Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin*¹⁾, te na radnju obih autora: *Neue Darstellungs-methode des Diphenyloxalesters und der Dikresyloxalester*²⁾, u kojoj smo proučili djelovanje oksalilnog klorida na obični fenol te o-m-i-p-krezole u eternoj otopini uz sudjelovanje elementarnog natriuma proširili smo tu reakciju i na u naslovu navedene fenole.

C. A. Bischoff i A. v. Hedenström³⁾ priredili su različite diarilne estere oksalne kiseline grijanjem u uljnoj kupelji bezvodne oksalne kiseline sa fenolima, a u prisutnosti fosfornog oksiklorida, kao sredstva za vezanje vode. Roger Adams i H. Gilman⁴⁾ prirediše dijelom iste, a dijelom i druge arilne estere. Kao izlazni materijal nijesu uzimali slobodnu oksalnu kiselinu, nego njen diklorini derivat oksalilklorid, koji je prvi u nečistom stanju priredio Fauconnier⁵⁾, dok ga je 1908 god. u čistom stanju dobio Staudinger⁶⁾. Posljednji autori za vezanje solne kiseline poslužili se piridinom.

Proučavajući reakcije oksalilklorida sa raznim fenolima u eternoj otopini uz sudjelovanje elementarnog natriuma dobismo iste oksalne estere, kako će se niže videti, koje su drugi autori priredili gore navedenim metodama. Inače je reakcija bila svuda jednako izvedena: odvagutoj količini fenola (2 mola) dodana je potrebna količina oksalilklorida (1 mol) u eteru. Ta je smjesa

1.) Journal für praktische Chemie, Band 119, 1928, Nr. 7 u. 8.

2.) Ibidem.

3.) Ber. 35, 3443 (1902).

4.) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2716 - 2720 (1915).

5.) Fauconnier, Compt. rend. 114, 122 (1892).

6.) Ber. 35, 3443 (1902).

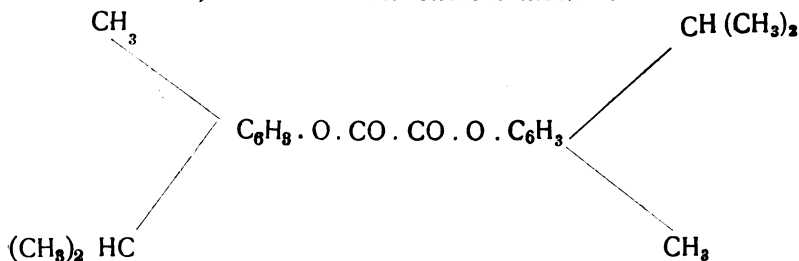
pomalo dodavana ekvivalentnoj količini Na - praha, priređenog po Brühlu ¹⁾ grijanjem u ksilolu i nakon dekantovanja ksilola, suspendovanog u suvom eteru. Reakcija obično teče s početka burno, zato ju je bolje izvoditi uz pomalo dodavanje i ohlađivanje sa vodom u samom početku. Međutim važno je istaći, da ako se uzimaju fenoli i eter u potpuno suhom stanju, da reakcija naskoro zastane, i da je potrebno smjesi dodavati pomalo sa vodom zasićeni eter ili kap po kap vode uz protresivanje. Jeli čitava smjesa odmah jako vlažna reakcija preburno teče i usljed povišenja temperature i prisutne vode dolazi dijelom do cijepanja već stvorenih esetra, a dijelom se oksalilklorid pretvara u više nereagujuću oksalnu kiselinu. Baš zbog toga i dobici estera, tim više što su prema vodi osjetljivi, nijesu osobito veliki. Sam tok reakcije je lako shvatljiv: Natrium reaguje sa fenolima u smjeru tvorbe fenolata, koji se zamjenjuju sa oksalilkloridom. Prisutnost malenih količina vlage je neophodno potrebna.

Reakcije uz elementarni kalium teku suviše burno, te se smjesa jako zasmoli.

Određenje oksalne kiseline uslijedilo je u obliku Ca-oksalata odnosno CaO. Estere se osapunilo metodom po Benediktu i Ulzeru ²⁾ tako, da se 0,1 do 0,2 gr estera otopilo u 20 cc alkohola i otopini dodano 20 cc 2/n - KOH, kuhano 6—7 sati na vodenoj kupelji uz povratno hladilo. Nakon toga zakiseljeno sa octenom kiselinom, oksalna kiselina taložena sa vrelom otopinom kalciumklorida i dalje obično postupano kao kod gravimetričkog određenja oksalne kiseline.

Eksperimentalni dio.

a) Ditimilni ester oksalne kiseline.



Ovaj su ester priredili najprije C. A. Bischoff i A. Heden-

1.) Ber. 35, 3516 (1902).

2.) M. 1, 835 (1880) i M. 8, 41 (1887).

ström¹⁾ iz timola i bezvodne oksalne kiseline grijanjem sa fosfornim oksikloridom. Dobivanje i izolacija bile su teške. Ester su konačno destilovali u vakuumu uz dodatak benzola. Talište mu je određeno kod 61° C.

Mi priredismo ester ovako: eternoj otopini od 20 gr timola dodavano je malo po malo 10 gr oksalilklorida u eteru uz neprestano hlađenje. Ova je smjesa opet uz hlađenje ulijevana po malo u bocu, koja je sadržavala 3,6 gr elementarnog praškastog natrija, suspendovanog pod eterom. Ispočetka je reakcija burna, kasnije biva slabijom. Slijedećeg je dana reakcija dovršena uz lagani dodatak par kapi vode. Eter je isparen kod niže temperature, ostatak protresivan sa kloroformom i ocijeđen. Kloroform je na to predestilovan a zaostao je žuti uljasti dio, iz kojeg se stajanjem izledila bezbojna tvar, koja iz alkohola preuleđena daje sjajne iglice sa talištem 61° C.

Ditimilni ester oksalne kiseline topi se lako u eteru, alkoholu, benzolu i kloroformu.

0,1290 gr tvari dalo je 0,3519 gr CO₂ i 0,0863 gr H₂O.

Izračunano za C₂₂H₂₆O₄ (354,2): Nađeno:

C 74,53 74,40%

H 7,39 7,49%

Osapunjenje: 0,1815 gr tvari dalo je 0,0283 gr CaO, dok je izračunano 0,0287 gr.

b) Digvajacilni ester oksalne kiseline:



Ovaj su ester prvi priredili C. A. Bischoff i A. Hedenström²⁾ grijanjem gvajakola sa bezvodnom oksalnom kiselinom uz fosforni oksiklorid, a Roger Adamas i H. Gilman³⁾ iz gvajakola i oksalilklorida uz piridin. Prvi i drugi autori odrediše mu talište kod 127° C.

Naša priredba: 17 gr gvajakola u eteru dodano je lagano 17 gr oksalilklorida uz hlađenje. Ta smjesa ulijevana je pomalo u tikvicu sa 6 gr praškastog natriuma, suspendovanog u eteru. Reakcija je protekla mirno kroz nekoliko sati kod obične temperature. Kad je sav natrium utrošen, eter je isparen, ostatak izvučen sa kloroformom; iz kloroformnog filtrata otapalo pre-

1.) Ber. 35, 3446 (1902).

2.) Ber. 35, 3449 (1902).

3.) C. 1916, I. 599.

destilovano a zaostala uleđena masa dvaput prekrizalizovana iz alkohola. Talište 127° C.

Digvajajaciloksat topi se vrlo lako u kloroformu, lako u benzolu i vrućem alkoholu, a teže u eteru i hladnom alkoholu.

0,1244 gr tvari dalo je: 0,2892 gr CO₂ i 0,0535 gr H₂O .

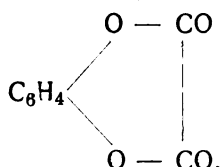
Izračunano za: C₁₆H₁₄O₈ (320,1): Nađeno:

C 63,55 63,40%

H 4,67 4,81%

Osapunjenje: 0,1922 gr tvari dalo je 0,0355 gr CaO, dok je izračunano 0,0358 gr.

c) *Pirokatehinester oksalne kiseline.*



Ovaj je ester pokušao načiniti H. Tröster¹⁾, ali mu nije uspjelo niti grijanjem same oksalne kiseline i pirokatehina, niti uz dodatak octenog anhidrida, te fosfornog oksiklorida.

Sa dioksibenzolima ne reaguje niti dietilni ester oksalne kiseline. C. A. Bischoff i A. Hedenström²⁾ načinili su ga iz mononatrijevog pirokatehinata i etilnog estera kloroksalne kiseline kuhanjem u benzolu, te grijanjem u metalnoj kupelji pirokatehina i defeniloksalata. Talište mu je nađeno kod 185° C.

Pirokatehinoksalat priredismo tako, da smo eternoj otopini od 14 gr. pirokatehina dodali uz hlađenje lagano 17 gr oksalil-klorida u eteru. Smjesa je pomalo prenešena na 6 gr praškastog natrija pod eterom. Reakcija je početka burna poslije oslabi. Slijedećeg je dana dodano par kapi vode, dok je sav natrium utrošen. Na to je ester isparen, a ostatak otapan u alkoholu te otopina ocijeđena. Alkohol je dijelom isparen, a iz ostatka je ispala kristalinična masa, koja je još jednom iz alkohola, a zatim iz benzola preuleđena. Bezbojne iglice talile su se kod 184° C.

Ester se lako topi u alkoholu, teže u eteru, benzolu i kloroformu.

1.) Ber. 29, 2644 (1896).

2.) Ber. 35, 3452 (1902).

0,1637 gr tvari dalo je 0,3505 gr CO₂ i 0,0376 gr H₂O .
Izračunano za C₈H₄O₄ (164):

	Nađeno :
C 58,52	58,39%
H 2,46	2,57%

Osapunjenje: 0,1882 gr tvari dalo je 0,0640 gr CaO, dok je izračunano 0,0644 gr.

d). *Hidrokinonoksalat* (?) su navodno dobili Bischoff i Hedenström¹⁾ grijanjem hidrokinona i difeniloksalata u kovinskoj kupelji. Čišćenjem su dobili čvrstu bijelu masu, koju su iskuhali sa acetonom, ali se ta masa nije otapala ni u jednom otapalu. Stoga su držali da je to polimerni oblik hidrokinonoksalata. Talište je bilo iznad 280° C.

Izvedeci ovu reakciju sa oksalilhloridom i hidrokinonom uz elem. natrium analogno, kako je u prijašnjim slušajevima navedeno, ne mogosmo doći do ovog estera, jer unatoč očigledno normalno proteklog procesa se event. nastajući ester lako raspada. Kloroformni ekstrakt reakcionog produkta nadaje velike količine čistog hidrokinona. Iz njegove matičnice je ispalo nešto uledene tvari, koja je dvaput iz benzola prekriztalizovana. Talište je bilo toj tvari kod 142° C.

0,1073 gr tvari dalo je: 0,2381 gr CO₂ i 0,0460 gr H₂O odnosno 60,51% C i 4,80% H, dok bi hidrokinonoksalat, koji bi morao biti izomeran sa pirokatehinoksalatom imao: 58,52% C i 2,46% H.

U kloroformu netopivi dio, ekstrahovan je sa vodom, konačno je preostao jedan dio, koji se nije ni u čem otapao. Dakle je analogan produktu dobivenu po Bischoffu i Hedenströmu.

Iz tog se razabire, da se hidrokinonester oksalne kiseline li uopće ne stvara, ili ako se stvori, da se vrlo lako raspada.

Résumé.

Delovanjem oksalilklorida na fimol, gvajakol i pirokatehin u eternoj otopini uz praškasti elementarni natrij priređeni su ovi esteri:

ditimilester oksalne kiseline,	
digvajacilester	" "
pirokatehinester	" "

1.) Ber. 35, 3455 (1902).

Analogno djelovanje oksalilklorida na hidrokinon ne dovodi do pirokatehinesteru izomernog hidrokinonestera, jer se isti vjerojatno, ako se i stvara, brzo raspada.

Za tok reakcije potrebne su minimalne količine vlage, jer u abs. suhom eteru reakcija zastane. Odnos reagujućih tvari bio je ovaj: 2 mola fenola (2 - OH skup.) na 1 mol oksalilklorida, te ekvivalentna količina natriuma. Budući da je tok reakcija spočetka buran potrebno je hlađenje i dodavanje smjese fenola i oksalilklorida u eternoj otopini k praškastom natriumu, suspendovanom u eteru.

ZUSAMMENFASSUNG.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf Thymol, Guajacol, Pyrocatechin und Hydrochinon

von

Josip Mikšić und Zvonimir Pinterović.

Durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Thymol, Guajacol und Pyrocatechin in ätherischer Lösung in Anwesenheit gepulverten Natriums wurden folgende Ester dargestellt: Oxalsäuredithymylester, Oxalsäurediguajacyl ester und Oxalsäurepyrocatechinester. Es ist uns nicht gelungen den dem Letztgenannten isomeren Hydrochinonester herzustellen. Das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte war: 2 Mol Phenol (2 OH-Gruppen), 1 Mol Oxalylchlorid und 2 Mol Natrium. Die Reaktion ist anfangs stürmisch und ist es nötig dieselbe durch Abkühlen zu dämpfen. In abs. trockener ätherischer Lösung geht die Reaktion nicht vorwärts, darum werden tropfenweise kleine Mengen Wasser oder mit Wasser gesättigter Aether zugesetzt.

Oxalsäuredithymylester: Nach Vollendung der Reaktion wurde der Aether verdampft, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen und abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein gelbes Oel, aus welchem durch Stehen eine farblose Substanz krystallisierte, welche durch Umkrystallisieren aus dem Alkohol glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 61° C ergab. Der Ester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Oxalsäuredigvajacylester: analog wie oben behandelt. Schmelzpunkt des Esters 127° C. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und heissem Alkohol, schwer in Aether und kaltem Alkohol.

Oxalsäurepyrocatechinester: Nach Verdampfen des Aethers wurde der Reaktionsrückstand mit Alkohol behandelt und filtriert; nachher der Alkohol grösstenteils vertrieben, worauf aus conc. Lösung eine krystallinische Masse ausfiel, welche einmal aus Alkohol und dann nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der farblosen Nadeln lag bei 184° C.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether Benzol und Chloroform.

Medicinsko-kemijski Institut Kr. Univerziteta u Zagreb u.

Upravnik Prof. Dr. F. Bubanović.

Zaprimljeno
20. augusta 1930.

Odredjivanje magnezija kao magnezijev pirofosfat.

Napisao

Dr. Stanko S. Miholić.

Malo imade metoda u analitičkoj kemiji, o kojima bi se toliko pisalo kao o metodi odredjivanja magnezija kao magnezijev pirofosfat. Čovjek bi iz toga mogao da zaključi, da ta metoda ne odgovara onim zahtjevima, koji se na valjanu analitičku metodu moraju da stave. Novija istraživanja pokazala su međjutim, da ta metoda daje vrlo tačne rezultate, ali valja, da se kod izvajanja svrati pažnja na dvije stvari. Prvo je potrebit naročit oprez, da se poluči talog, koji se sastoji samo iz amonijevog-magnezijevog ortofosfata $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Da postigne taj cilj obara K. K. Järvinen (1) talog za hlada iz neutralne otopine u odsutnosti viška amonijevih soli, W. Gibbs (2) iz vrele neutralne otopine u prisuću amonijevog hlorida, a B. Schmitz (3) iz vrele slabo kisele otopine. Čini se, da Schmitzova metoda još najbolje odgovara gornjem zahtjevu, jer se danas najviše upotrebljava. U najnovije doba obradila je ovu stranu problema potanko Alice W. Epperson (4).

Druga je mana ove metode, što je magnezijev pirofosfat nakon žarenja rijetko bijel, već je u većini slučajeva siv budući onečišćen ugljenom iz organskih tvari, koje su u talogu redovno prisutne makar u malim količinama. Da tome predusretne W. M. Mc Nabb (5) dodaje talogu amonijevog-magnezijevog ortofosfata, nakon što ga je isprao razredjenim amonijakom, 4 — 5 kapi zasićene otopine amonijevog nitrata. C. R. Fresenius preporuča, da se žareni već magnezijev pirofosfat pokvasi sa dvije, tri kapi dušične kiseline, ispari do suha i ponovno žari. Brookman (6) otapa talog amonijevog-magnezijevog ortofosfata u dušičnoj kiselini, isparuje dobivenu otopinu do suha i žari. W. F. Hilde-

brand (7) međutim upozoruje na to, da se ovakvim postupkom magnezijev pirofosfat kemijski mijenja, pa da konačan rezultat nije čisti magnezijev pirofosfat, već smjesa fosfata, od kojih je jedan vjerojatno metafosfat, pošto je gotovo netopiv u solnoj i dušičnoj kiselini. I W. M. Mc Nabb (8) zabacuje dodatak dušične kiseline prije žarenja. A. W. Epperson (4) pokazala je nedavno, da sva ta sredstva nisu štetna, ali da s druge strane i ne koriste mnogo. U svakom slučaju za žarenje se taloga upotrebljava visoka temperatura (900—1200°), što opet dovodi do izvjesnih poteškoća. Dok se primjerice inače tako praktični Goochovi lončići ne mogu upotrebiti, jer im težina varira u znatnoj mjeri, kako je to pokazao W. M. Mc Nabb (5), dotle su platineni Neubauerovi lončići veoma skupi i lako se kvare (7).

Teoretska razmatranja vode nas međutim do zaključka, da temperatura, kod koje nastupa potpuna disocijacija amonijevog-magnezijevog ortofosfata u magnezijev pirofosfat, amonijak i vodu ne može ni u kojem slučaju da leži tako visoko. Kod većine amonijevih soli nastupa disocijacija kod temperatura nižih od 500°, a ortofosforna kiselina pretvara se u pirofosfornu kiselinu već kod 250°. Osim toga poznata je stvar, da je organsku tvar tim laglje spaliti i da će nastali pepeo biti tim bjelji, što je niža temperatura, koju smo upotrebili kod spaljivanja. Suviše pokazao je W. M. Mc Nabb (9), da je amonijev-magnezijev ortoarsenat $\text{NH}_4 \text{MgAsO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, koji po svojim svojstvima veoma nalikuje na amonijev-magnezijev ortofosfat $\text{NH}_4 \text{MgPO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (10), kod temperature od 500—600° potpuno disociiran. Pokušao sam stoga da i kod žarenja amonijevog-magnezijevog ortofosfata upotrebim što nižu temperaturu, pa sam u tu svrhu odabrao temperaturu od 480°. Talog filtriran je kroz lončiće za filtriranje iz jenskog stakla (br. 3. Schott & Gen. u Jeni sa prosječnim promjerom pora od 20—30 μ) (11), koji su se pokazali vrlo uporabivim za ovu svrhu. Jedan je od njih primjerice upotrebljen preko pedeset puta, služi još i danas, a ipak je kroz cijelo to vrijeme izgubio tek 0,021 g na težini usljed opetovanog pranja koncentrovanom solnom kiselinom i vrelom vodom. Pri tom su se manji lončići (10 G 3) pokazali znatno otporniji kod žarenja od većih (1 G 3), pa im stoga valja dati prednost. Ako se upotrebljavaju veći lončići, tada je bolje, da se žare kod 600°, jer su novija istraživanja pokazala, da ju lončići mnogo bolje podnašaju od nižih temperatura (350—550°), kod kojih su oni daleko

osjetljiviji (12). Za filtriranje mogli bi se upotrebiti i lončići od berlinskog porcelana sa poroznim dnom (Staatliche Porzellan-Manufaktur u Berlinu broj 1 ili 2) (13), koji promjenu temperature podnašaju mnogo bolje, ali imaju tu manu, što su im pore mnogo manje (6,0—7,5 μ). Poradi toga traje filtriranje znatno dulje. Za žarenje taloga služio sam se Heraeusovom električnom peći za lončiće sa spiralom od legure hroma i niklja. Ta peć daje kod napetosti od 150 volti temperaturu od 850—900°. Ukopča li se pak na vod sa napetošću od 110 volti, dat će vrlo jednoličnu temperaturu od 480—490°.

Pokuse pravio sam sa $\frac{1}{20}$ n. otopinama magnezijevog hlorida i magnezijevog sulfata, priredjenim iz kemijski čistih Merckovih preparata. Preparati su prethodno sušeni kod obične temperature u vakuumu nad kalcijevim hloridom kroz 24 sata. Radi kontrole odredjen je sadržaj na magneziju u $\frac{1}{20}$ n. otopini magnezijevog hlorida dvjema različitim metodama. Prvo je magnezij odredjen kao magnezijev oksid. Pipetom uzeo sam 25 cm³ otopine, stavio u platinenu zdjelicu, dodao 0,5 g. žutog živinog oksida suspendiranog u 20 cm³ vode, ispario do suha na vodenoj kupelji i žario. Dodavanje živinog oksida, isparivanje i žarenje opetovao sam tako dugo, dok težina stvorenog magnezijevog oksida nije postala konstantnom. Četiri pokusa dala su sljedeće vrijednosti: (Tabela I.)

Tabela I.

25 cm ³ $\frac{1}{20}$ n otopine Mg Cl ₂ · 6H ₂ O dalo je MgO		
računom:	nađeno analizom	razlika:
0,0505	0,0513	+ 0,0008
0,0505	0,0505	0,0000
0,0505	0,0512	+ 0,0007
0,0505	0,0516	+ 0,0011
Prosječna vrijednost:	0,0512	+ 0,0007

Drugi put odredjen je magnezij kao magnezijev sulfat. Pipetom uzeo sam 25 cm³ otopine, stavio u platinenu zdjelicu, dodao 0,5 cm³ koncentrovane sumporne kiseline, ispario do suha.

na vodenoj kupelji, žario i vagao kao MgSO_4 . Opetovanim žarenjem kroz 15 minuta nastali gubitak iznosio je u prosjeku 0,00014 g. Četiri pokusa dala su sljedeće vrijednosti: (Tabela II.)

Tabela II.

25 cm ³ $\frac{1}{20}$ n otopine $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalo je Mg SO_4		
računom :	nadjeno analizom:	razlika :
0,15049	0,15040	— 0,00009
0,15049	0,15061	+ 0,00012
0,15049	0,15048	— 0,00001
0,15049	0,15051	+ 0,00002
Prosječna vrijednost:	0,15050	+ 0,00001

Obadvije se serije dobro podudaraju i međusobno i sa teoretskom vrijednošću. Prema tome je koncentracija upotrebijene $\frac{1}{20}$ n. otopine magnezijevog klorida tačna.

Kod analize otopine magnezijevog sulfata nije se mogla upotrebiti metoda određivanja magnezija kao oksid, pa je magnezij određen samo kao sulfat načinom, koji je gore opisan. Četiri pokusa dala su sljedeće vrijednosti: (Tabela III.)

Tabela III.

25 cm ³ $\frac{1}{20}$ n otopine $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalo je Mg SO_4		
računom :	nadjeno analizom:	razlika :
0,15049	0,15339	+ 0,00290
0,15049	0,15340	+ 0,00291
0,15049	0,15343	+ 0,00294
0,15049	0,15348	+ 0,00299
Prosječna vrijednost:	0,15343	+ 0,00294

Vrijednosti za magnezij neznatno su više, nego bi to po računu izlazilo za $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. To po svoj prilici potječe od toga, što je upotrebljeni magnezijev sulfat djelomice prešao u

$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Taj je prelaz potpun već kod 48° (14), a kao labilna modifikacija može $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, da dolazi i kod nižih temperatura. Zbog toga sadržavala je $1/20$ n. otopina magnezijevog sulfata nešto više magnezija, no je to trebalo da bude. Usljed toga uvrštene su ispravljene vrijednosti za računom dobivene količine $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u tabelama V. i VI.

Nakon što je tako dvjema različitim metodama utvrđen sadržaj na magneziju u matičnim otopinama, određen je magnezij u njima kao magnezijev pirofosfat na sljedeći način :

Tabela IV.

Pipetom odmjerenjena količina $1/20$ n otopine $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:					
10 cm ³ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ računom 0,0557.		20 cm ³ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ računom 0,1114.		50 cm ³ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ računom 0,2785	
nađeno analizom:	razlika:	nađeno analizom;	razlika:	nađeno analizom:	razlika:
0,0545	— 0,0012	0,1100	— 0,0014	0,2770	— 0,0015
0,0541	— 0,0016	0,1098	— 0,0016	0,2770	— 0,0015
0,0551	— 0,0006	0,1117	+ 0,0003	0,2775	— 0,0010
0,0556	— 0,0001	0,1107	— 0,0007	0,2770	— 0,0015
0,0556	— 0,0001	0,1102	— 0,0012	0,2778	— 0,0007
0,0551	— 0,0006	0,1105	— 0,0009	0,2783	— 0,0002
0,0550*	— 0,0007*	0,1105*	— 0,0009*	0,2774*	— 0,0011*

*) Srednja vrijednost.

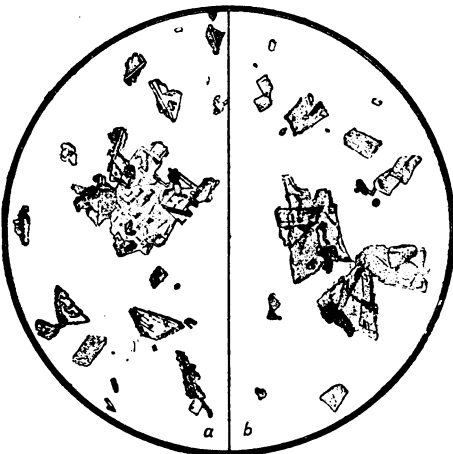
Odmjerenju količinu matične otopine stavio sam u čašicu, razrijedio sa 200 cm³ destilovane vode, zakiselio tekućinu sa tri kapi koncentrovane solne kiseline i dodao svježe priredjenu i filtriranu otopinu od 0,5 g amonijevog hlorida i 1 g amonijevog fosfata u 20 cm³ vode, kojoj sam prije filtriranja dodao 2—3 kapi alkoholne otopine fenolftaleina (1 : 100). Tekućinu ugrijao sam do vrenja i dodavao lagano pipetom amonijevog hidroksida uz neprestano miješanje, dok tekućina nije zadržala slabu ružičastu boju. Nakon toga usuo sam u vrelu tekućinu još 50 cm³ amonijevog hidroksida (sp. težine 0,96). Sljedeći dan filtrirana je tekućina kroz stakleni lončić za filtriranje, talog ispran sa

otprilike 50 cm³ 2½ %-ne otopine amonijevog hidroksida, žaren u električnoj peći kod 480° kroz dva sata i odvađnut. Ponovno žarenje kod iste temperature i vaganje pokazalo je, da je talog postigao svoju konstantnu težinu već nakon prvog žarenja. Talog

Tabela V.

Pipetom odmjereni količina 1/20 n otopine MgSO ₄ · H ₂ O :					
5 cm ³ Mg ₂ P ₂ O ₇ računom 0,0284.		25 cm ³ Mg ₂ P ₂ O ₇ računom 0,1420.		50 cm ³ Mg ₂ P ₂ O ₇ računom 0,2839.	
nađeno analizom:	razlika:	nađeno analizom:	razlika:	nađeno analizom:	razlika:
0,0293	+ 0,0009	0,1415	- 0,0005	0,2845	+ 0,0006
0,0297	+ 0,0013	0,1404	- 0,0016	0,2852	+ 0,0013
0,0286	+ 0,0002	0,1408	- 0,0012	0,2838	- 0,0001
0,0284	0,0000	0,1409	- 0,0011	0,2848	+ 0,0009
0,0283	- 0,0001	0,1404	- 0,0016	0,2850	+ 0,0011
0,0281	- 0,0003	0,1406	- 0,0014	0,2848	+ 0,0009
0,0287*	+ 0,0003*	0,1408*	- 0,0012*	0,2850*	+ 0,0011*

*) Srednja vrijednost.



Sl. 1.

Talog amonijevog magnezijevog fosfata:
a — prije žarenja, b — poslije žarenja.

predstavljao je potpuno bijel, lagan prašak. Pri tom se rompski leci, iz kojih se prvobitni talog NH₄MgPO₄ · 6 H₂O sastojao, žarenjem kod 480° i pretvorbom u Mg₂P₂O₇ nisu nimalo promijenili, kako se to razabire iz Sl. 1.

Uspoređujući podatke u Tabeli V. sa onima u Tabeli VI. razabiremo, da stvarno nema razlike, taložimo li magnezij jedamput ili dva puta kao amonijev magnezijev ortofosfat. To me-

Tabela VI.

Pipetom odmjereno 50 cm ³ 1/20 n otopine MgSO ₄ · 7 H ₂ O (talog taložen dva puta) Mg ₂ P ₂ O ₇ računom 0,2839.	
nadeno analizom	razlika
0,2841	+ 0,0002
0,2843	+ 0,0004
0,2843	+ 0,0004
0,2848	+ 0,0009
0,2848	+ 0,0009
0,2847	+ 0,0008
0,2845*	+ 0,0006*

*) Srednja vrijednost.

određivanjem vrijedi samo onda, kad tekućina ne sadržaje osim amonijevih soli alkalija u znatnijoj množini. Prema tome je jednokratno taloženje dostatno kod analize voda iz indiferentnih toplih vrela, dok je kod analize alkaličnih kiselica dvokratno taloženje potrebno, jer jednokratnim taloženjem u prisuću većih količina alkalija dobivamo previsoke vrijednosti, kako su to pokazali D. Balarev (15) i A. W. Epperson (4). Isto vrijedi i za analize silikata (7).

Da utvrdim, je li se amonijev magnezijev ortofosfat potpuno pretvorio u magnezijev pirofosfat kod 480° žario sam po 0,2 g analizom dobivenog magnezijevog pirofosfata u platinenom lončiću kroz pola sata pomoću električnog mijeha. Za to se vrijeme magnezijev pirofosfat pretvorio u tvrdnu drobljivu masu pri čem je izgubio na težini 1,7, 1,7, 1,3, i 1,4 mg. Prosječni gubitak na težini iznašao je dakle 1,5 mg ili 0,75 % računajući na količinu od 0,2 g, koliko je taloga uzeto svaki puta za pokus. Gubitak se taj ima vjerojatno da svede na djelomičnu disocijaciju magnezijevog pirofosfata kod temperatura iznad 1100° pri čem P₂O₅ polagano hlapi. Na tu je pojavu upozorio već Järvinen (1).

Opisanom metodom služim se već nekoliko godina kod analiza mineralnih voda. Uštednja na vremenu prema dosada uobičajenim metodama (filtriranje kroz filter od papira i žarenje tako dobivenog taloga u porcelanskom lončiću) veoma je znatna a i točnost ove metode nešto je veća.

LITERATURA.

1. K. K. Järvinen, Ueber die Bestimmung von Magnesium und Phosphorsäure als Magnesiumphosphat. *Zeitschrift anal. Chemie*, **44**, 1905, 333
2. Dr. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 8. izdanje. Leipzig und Wien 1919. (F. Deuticke). Sv. II Str. 59.
3. B. Schmitz, Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium pyrophosphat. *Zeitschrift anal. Chemie*, **45**, 1906, 512.
- B. Schmitz, Ein Beitrag zur Herstellung des Magnesium-Ammonium-phosphatniederschlags für die Bestimmung der Phosphorsäure, bezw. der Magnesia. *Ibid.*, **65**, 1924, 46.
4. Alice Whitson Epperson, The Pyrophosphate Method for the Determination of Magnesium and Phosphoric Anhydride, *Journal Americ. Chem. Society*, **50**, 1928, 321.
5. Wallace Morgan Mc Nabb, A Comparison of Two Methods Used in Determination of Phosphorus Pentoxide as Magnesium Ammonium Phosphate. *Ibid.*, **50**, 1928, 301.
6. Cit. u članku: Wallace Morgan Mc Nabb, An Accurate Method for the Determination of Phosphorus Pentoxide as Magnesium Ammonium Phosphate, *Ibid.*, **49**, 1927, 892.
7. William Francis Hillebrand, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, *Bulletin U. S. Geological Survey*, **700**, 1919, 151.
8. Wallace Morgan Mc Nabb, An Accurate Method for the Determination of Phosphorus Pentoxide as Magnesium Ammonium Phosphate *Journal Americ. Chem. Society*, **49**, 1927, 891.
9. Wallace Morgan Mc Nabb, The Determination of Arsenic Pentoxide as Magnesium Ammonium Arsenate, *Ibid.*, **49**, 1927, 1451.
10. Dr. Fritz Ephraim, *Anorganische Chemie*. Dresden und Leipzig 1922. (Th. Steinkopff). Str. 573.
11. Gustav F. Hüttig i Max Nette, Ueber die Verwendung von Glasfiltern in der qualitativen Analyse, *Zeitschrift anal. Chemie*, **65**, 1925, 385.
12. Pismeno sapćenje tvornice Jenaer Glaswerk Schot & Gen. u Jeni.
13. Gustav F. Hüttig i Kuno Schmitz. Versuche über die Verwendung von Porzellantiegeln mit filtrierenden Böden in der analytischen Chemie. *Zeitschrift anal. Chemie*, **64**, 1924, 224.
14. Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*. 5. izdanje Berlin 1923. (J. Springer). 1. svezak. Str. 666.
15. Dimitri Balarew, Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium-pyrophosphat. *Zeitschrift anorg. allgem. Chemie.*, **101**, 1917, 229.
- Dimitri Balarew, Die Reaktion zwischen den Dialkaliphosphaten und Magnesium-chlorid. II. Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium-pyrophosphat *Ibid.*, **102**, 1918, 241.
- Dimitri Balarew, Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium-pyrophosphat. V. Beitrag. *Ibid.*, **106**, 1919, 268.

Kemijsko odelijnje
Higijenski savod u Zagrebu.

Primljeno 3. juna 1930.

Résumé.

Sur le dosage de magnésium sous forme de pyrophosphate par Stanko S. Miholić.

En dosant le magnésium sous forme de pyrophosphate de magnésium on obtient, en général, un précipité d'une couleur grisâtre, par suite de la présence des traces de charbon. La température de calcination du précipité étant très élevée (900°—1200°), l'emploi des Goochs donne des résultats peu satisfaisants, tandis que les creusets à filtration en platine sont très chers et facilement endommagés. Cependant les considérations théoriques montrent que la température de dissociation du phosphate ammoniaco-magnésien ($\text{AmMgPO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$) ne peut pas être très élevée. La plupart des sels d'ammonium se dissocient complètement à une température inférieure à 500°, tandis que l'acide orthophosphorique se transforme déjà à 250° en acide pyrophosphorique. En outre la combustion et la calcination des matières organiques s'accomplissent plus facilement aux températures peu élevées. Pour ces raisons l'auteur a essayé l'emploi des creusets à filtration en verre de Jena (No. 3. dont le diamètre des pores est d'environ 20—30 μ), en calcinant le précipité dans un four électrique à 480°, pendant deux heures. La constance de poids des précipités a été prouvée par les calcinations répétées à la même température. Les résultats des analyses se trouvent réunis dans les tableaux IV, V et VI.

L'auteur emploie cette méthode déjà depuis plusieurs années, pour les déterminations de magnésium dans les eaux minérales, ce qui lui a permis une économie considérable du temps.

Uticaj P_2O_5 na određivanje $SO_4^{''}$ -jona s $BaCl_2$.

Prof. ing. Ignacij Majdel.

1. UVOD.

U analitičkoj praksi ukazuje se katkada potreba, da se po obaranju Ca i Mg odredi još i $SO_4^{''}$ -jon. U takvim slučajevima u filtratu imamo veće ili manje količine preostalog $PO_4^{'''}$ -jona, čiji uticaj na obaranje $SO_4^{''}$ -jona s $BaCl_2$ još nije proučen. Mi smo stavili sebi u zadatak da proučimo ovaj uticaj P_2O_5 i da utvrdimo, kakve ćemo rezultate dobiti, kada obaramo $SO_4^{''}$ -jon u prisustvu fosfata.

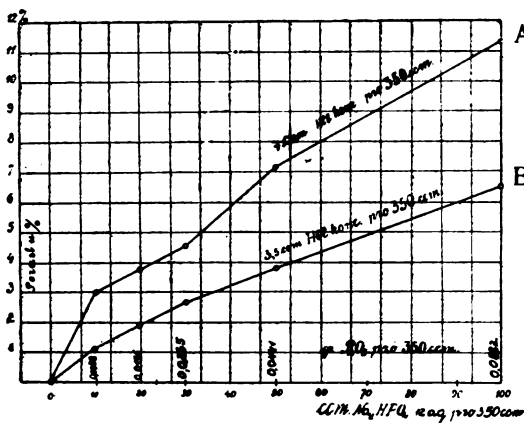
2. EKSPERIMENTALNI DEO.

Za pojedina određivanja uzimali smo po 20 ccm. rastvora Na_2SO_4 . 10 aq za koji je uobičajenim metodama utvrđeno da 20 cm daju 0,3352 gr (za sl. 1.) odnosno 0,3040 gr. (za sl. 2 i 3) $BaSO_4$. Ovim rastvorima dodavane su razne količine rastvora Na_2HPO_4 . 12 aq. (44,5 gr. na 1 ltr.) i određene količine konc. HCl, a s destilovanom vodom razređivani su na 350 ccm. (sl. 1.) odnosno na 250 ccm. (sl. 2 i 3). Zatim smo na toplo obarali $SO_4^{''}$ -jon, sa 20 ccm. rastvora $BaCl_2$, koji smo prethodno razredili na 100 ccm. i zagrejanog do ključanja dodavali u jednomu mlazu rastvoru sulfata. Pri tom je ostalo oko 0,8 gr. $Ba^{''}$ -jona u suvišku, odnosno 2,1 gr. slobodnog (suvišnog) $BaCl_2$. 2 aq. Posle 2 časa stajanja procedeno je i ispirano sve dotle dokle filtrat nije pokazala potpunu odsutnost Ba. Po sagorevanju filtra u porcelanskom lončiću talog je žaren 15 minuta.

3. REZULTATI OGLEDA.

Ogledi pokazuju, da su pri istim uslovima obaranja (ista zapremina, ista količina slobodne HCl i preostalog $BaCl_2$) rezultati dobiveni u prisustvu P_2O_5 uvek veći od onih dobivenih u odsustvu P_2O_5 . Rezultati su u toliko veći, u koliko je veća količina P_2O_5 , veća količina suvišnog $BaCl_2$ i u koliko je manja koncentracija slobodne HCl.

Slika 1. i tablica 1 i 2 kazuju kako raste nađena količina



BaSO_4 s povećanjem koncentracije fosfata u prisustvu 1 cm³ slobodne konc. HCl (kriva linija A), odnosno u prisutnosti 3,5 cm. HCl (kriva linija B).

Iz slike 1 vidimo da već u prisustvu 0,0882 gr. P_2O_5 (100 ccm. pomenutog rastvora fosfata) i 2,1 gr. suvišnog $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ pogreška lako iznosi

11,33% (pri 1 cm³ HCl) odnosno 6,5% (pri 3,5 cm. konc. HCl) od stvarne količine BaSO_4 (ili H_2SO_4 ili S).

Sl. 1.

Tablica 1.

1 ccm. slob. konc. HCl		Teor. 0,3352 gr. BaSO_4		
ccm. rastvora Na_2HPO_4 12 aq.	P_2O_5 gr.	BaSO_4 u gr.	porast količine BaSO_4	
			u gr.	u %
10	0,0088	0,3451	0,0099	2,95
20	0,0176	0,3477	0,0125	3,75
30	0,0265	0,3506	0,0154	4,59
50	0,0441	0,3596	0,0244	7,30
100	0,0882	0,3732	0,0380	11,33

Tablica 2.

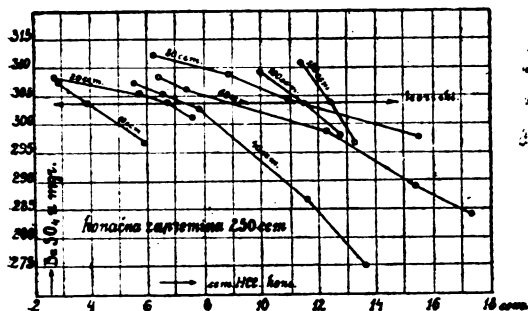
3,5 ccm. slob. konc. HCl		Teor. 0,3352 gr. BaSO_4		
ccm. rastvora Na_2HPO_4 12 aq.	P_2O_5 gr.	BaSO_4 u gr.	porast količine BaSO_4	
			u gr.	u %
10	0,0088	0,3392	0,0040	1,19
20	0,0176	0,3417	0,0065	1,94
30	0,0265	0,3430	0,0087	2,60
50	0,0411	0,3482	0,0130	3,88
100	0,0882	0,3570	0,0218	6,50

Pod uticajem fosfata oblik taloga BaSO_4 se menja: pri 50 i

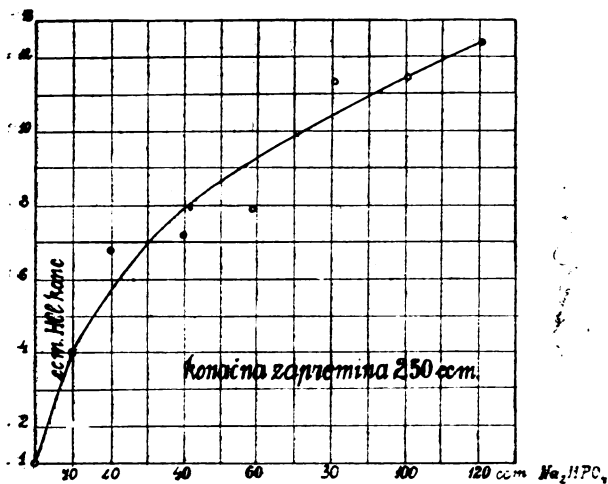
više ccm. rastvora fosfata (0,0411 i više gr. P_2O_5) talog već nije više kristaliničan, teško se slaže, hyata se za zidove suda i daje se teško cediti.

Slika 2. nam kazuje kako opada količina dobivenog $BaSO_4$ pri istim količinama fosfata i suvišnog $BaCl_2$ s povećanjem koncentracije slobodne solne kiseline. Vidimo da pri

odgovarajućoj koncentraciji slobodne HCl možemo dobiti i tačne rezultate ali isto tako i suviše niske rezultate. Diagram sl. 3. nam pokazuje koncentracije slobodne HCl pri kojoj dobijamo tačne (teoriske)



Сл. 2.



Сл. 3.

rezultate u prisustvu sve većih količina P_2O_5 i 2,1 gr. suvišnoga $BaCl_2 \cdot 2 aq$.

Povećavanjem količina slobodnog $BaCl_2$ krive linije sl. 1 i 2 idu na gore i stoga moguće pogreške rastu.

Navedene pojave mogle bi se tako objasniti, da P_2O_5 i H_2SO_4 gradi sa Ba i Na dvogube soli - naprimer $Ba \begin{cases} SO_4 = Na \\ PO_4 = Ba \end{cases}$. Takve su soli nerastvorne u razblaženoj HCl i stoga rezultati moraju biti

visoki. S povećanjem koncentracije HCl pak raste приметно њ rastvorljivost pomenutih dvogubih soli i s toga je moguće dobiti tačne, odnosno niske rezultate.

4. ZAKLJUČAK.

Iz navedenog se vidi, da P_2O_5 štetno utiče na rezultate obaranja SO_4'' -jona s $BaCl_2$. Obaranjem $BaSO_4$ po poznatim metodama (Hinz-Weber) dobivamo uvek previsoke rezultate. Već 0,01 gr. P_2O_5 povećava rezultat sa oko 3% od teoriske količine prisutnog sumpora, odnosno sumporne kiseline (u prisustvu 2,1 gr. slobodnog $BaCl_2$ aq.).

S povećavanjem koncentracije P_2O_5 i količine slobodnog $BaCl_2$ brzo rastu pogreške. Povećavanje koncentracije slobodne HCl snižava rezultate tako, da pri nekim koncentracijama HCl dobijamo tačne, a pri drugim suviše niske rezultate.

Iz ovog se može izvesti zaključak, da obaranje SO_4'' -jona posle odvajanja Mg, dakle u prisustvu P_2O_5 uopšte, nije preporučljivo. Potrebno je prethodno odstraniti P_2O_5 (na primer s magnezija-miksturem) i tek onda taložiti sumpornu kiselinu s $BaCl_2$.

ZUSAMMENFASSUNG.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass die Gegenwart von P_2O_5 schädlich einwirkt auf die Ergebnisse der Bestimmung des SO_4'' mit $BaCl_2$. Durch das Fällen des $BaSO_4$ nach den schon bekanten Methoden (Hinz-Weber) bekommt man immer zu hohe Resultate: schon die Anwesenheit von ca. 0,01 gr P_2O_5 erhöht das Ergebniss um ca. 3% des theoretischen Wertes der anwesenden Menge des Schwefels oder der Schwefelsäure (bei Gegenwart von ca. 2,1 gr freien $BaCl_2$.2 aq). Durch zunehmende Konzentration von P_2O_5 und freien $BaCl_2$ nehmen die Fehler schnell zu. Die Zunahme der Konzentration an freier HCl vermindert die erhaltenen Ergebnisse so, dass man bei gewissen Konzentrationen von HCl richtige oder zu niedrige Resultate erzielen kann.

Aus dem Erwähnten folgt, dass das Fällen des SO_4'' nach dem Abscheiden des Mg (oder in Gegenwart von P_2O_5 nicht ratsam ist. Man soll früher das P_2O_5 abscheiden (Z. B. mit Mg-mixtur) und erst dann zur Fällung der Schwefelsäure mit $BaCl_2$ schreiten.

Hemiski Institut Univerzitetu
Kralja Aleksandra I. u Ljubljani.

Primljeno 1. sept. 1930.

Ulje iz sjemenki direktne vinove loze Noah:

I. dio.

Fitosterin te nekoje konstante ulja.

od

Josipa Mikšića i Adolfa Režeka.

U nekim predelima naše domovine Jugoslavije (Savska Dravska banovina) raširene su vinske direktne loze u ogromnim količinama.

Kako je zavladao mišljenje, da je vino priredjeno iz direktnih loza otrovno, to su se autori još pred dvije godine odlučili, da dokažu te eventualne stvari, koje prouzrokuju neugodan ukus vina, kao i ina neugodna fiziološka djelovanja. Iz više uzroka nijesu nas još naša istraživanja dovela do konačnog sigurnog rezultata. U prvom redu potrebno je preraditi silan materijal, što nam koje iz finansijskih, koje iz vremenskih razloga nije još uspjele svladati. Ipak smo u našim istraživanjima tako daleko odmakli, da nam je slika kemijske sadržine direktnih vina već prilično jasna i ako ne u svim zakučastim detaljima. Zbog toga će taj rad potrajati uz ovake prilike još nekoliko godina, a ovaj puta nadajemo naša odredjenja o fitosterinu iz sjemenki najzloglasnije direktne vinove loze Noah. Nadalje su navedene neke konstante ulja, koje smo dosada odredili.

Ulje je priredjeno ekstrakcijom suhim eterom iz osušenih i od ljuski očišćenih te dobro samljevenih sjemenki. 7 kg sjemenki je ekstrahirano 5 puta po 18 l etera. U svemu dakle sa 90 l etera. Isparenjem etera dobiveno je 750 gr (10,7%) prozirnog, sivozelenkastog i teško tekućeg ulja. Spec. tež. mu je kod 20°C: 0,9221. Jodni broj ulja iznosio je 135,1.

U ulju su odredjene najprije tekuće nezasićene kiseline u iznosu od 68,5% u 100 gr ulja ili od 88,57% od sveukupnih ikiselina. Njihov jodni broj odredjen je sa 140,3.

Količina na krutim kiselinama u ulju: 8,84% ili 11,43% od sveukupnih kiselina.

Uz kiseline, koje obično u uljima sjemenjki vinove loze dolaze kao: linolna, stearinska i palmitinska kiselina, vrlo je vjerojatna prisutnost eruka-kiseline, jer je određenoj kiselini nadjeno talište kod 30,3°C. Čista eruka-kiselina imade doduše talište kod 34°, ali je mi radi male količine priredjenog materijala nemogusmo u potpuno čistom stanju prirediti.

Neosapunjivi dio iznosio je u ulju 0,664%, a određen je s ekstrakcijom s eterom iz 100 gr ulja, osapunjenog sa 200 cc alkoholne kalijeve lužine. Da se odstrani na kaliumhidroksidu obično sadržani parafin, to je hidroksid smrvljen u prah i dobro pomoću etera očišćen od parafina. Neosapunjivi dio nakon isparjenja etera bio je zlatnožute boje i kristaliničan, a dužim stajanjem na zraku i svjetlu poprima uslijed absorpcije kisika sivožutu boju.

Pošto je u neosapunjivom dijelu dokazan kvalitativnim reakcijama fitosterin, to je njegovo kvantitativno određenje uslijedilo Windausovom digitonin-metodom, tako, da je neosapunjivi dio otopljen u 98% alkoholu i toj otopini dodana 1% alkoholna otopina digitonina. Izlučeni digitoninfitosterid je sedefast, bijeli, uledjeni prah, tališta 214°C uz raspadanje.

Tako je n. pr. u jednom od više izvedenih određenja 0,1139 gr neosapunjivog dijela dalo 0,2296 gr digitoninfitosterida. Uzme li se da se na 1 mol digitonina ($C_{55}O_{94}H_{28}$) veže 1 mol fitosterina ($C_{27}H_{46}O$) to je iz dobivenog fitosterida izračunana količina samog fitosterina, koja u sredini od triju analiza iznosi 49,59% fitosterina u neosapunjenom dijelu, što odgovara 0,32% u samom ulju, odnosno 0,036% u suhim sjemenjkama.

Stoji li neosapunjivi izolirani dio duže vremena, pa ma to i u tami bilo, to sada otapanjem u alkoholu preostaje neki neotopivi dio. Određenjem fitosterina našlo se tako nakon stajanja od ca 10 mjeseci samo 24,52% fitosterina u neosapunjivom dijelu t. j. za polovicu manje. Očito je dakle, da je fitosterin prema zraku osjetljiv i da se vjerojatno lako pretvara u oksifitosterin, koji se sa digitoninom ne veže.

Sam fitosterin priredjen je iz digitoninfitosterida opet Windausovom metodom: kuhanjem sa ksilolom, u kojem se samo fitosterin otapa, dok saponin (digitonin) ostaje neotopljen. Ksilolni ostatak je nekoliko puta iz alkohola. preuledjen i dobilo

se konačno fitosterin u dugim bezbojnim iglicama konstantnog tališta $137,5^{\circ}$ C, koji gotovo sve karakteristične reakcije biljnih sterina posjeduje.

Kako su Windaus i Hauth, Burian te Ritter izolovali sitosterin iz pšeničnih klica sa talištem 137° — 138° i kako je taj sitosterin mnogo raširen baš u biljnim sjemenjkama, to mi uzimamo, da je iz sjemenki Noah-vrsti po nama izolovani fitosterin identičan sa njihovim sitosterinom, kojemu nadaju mol. formulu: $C_{27}H_{46}O$ (kao i kolesterol).

Elementarnom analizom dobivene su nešto manje vrijednosti, jer su bile nepoljne prilike u vrijeme ljetne žege za izvođenje analiza i k tome premalo materijala, — i ako smo se služili mikro-elementarnom analizom.

Nadalje je priredjen fitosterinski acetat, koji se leđi u bezbojnim iglicama a posjedovao je talište kod 120° (Paris je našao kod plemenite loze talište acetatu 120 — 121°). Mikroelementarna analiza nadala je vrijednosti za mol. formulu: $C_{30}H_{48}O \cdot CO \cdot CH_3$. Prima tome bi doista po nama izolovani fitosterin imao gore navedenu brutoformulu, koja se poklapa sa onom sitosterina.

Konačno je odredjeno, da se u ulju ne nalaze u iole znatnijim količinama fitosterinski esteri, jer odredjenje fitosterina nakon osapunjenja kao i direktno odredjenje u samom ulju nadalo je potpuno iste vrijednosti t. j. $0,32^{\circ}/_{0}$ fitosterina u ulju.

Na temelju dosada izvedenih odredjenja, ne može se još kazati, da li se kemijski sastav ulja sjemenjki direktne vinove loze „Noah“ bitno razlikuje od onog plemenitih vrsti, osobito Vitis vinifere. Za to su potrebne još daljnje analize. Za sada su upadne manje količine tekućih nezasićenih kiselina u Noah-ulju: $68,5^{\circ}/_{0}$ naprama $80^{\circ}/_{0}$ kod Vitis vinifere, nadalje mnogo manji fitosterinski sadržaj u sjemenkama: $0,036^{\circ}/_{0}$ prema po Parisu nadjenoj najmanjoj količini u Vitis veniferi: $0,12^{\circ}/_{0}$. K tomu se još moraju odrediti druge važne fizikalne konstante, te izolovati nove tvari, odnosno već izolovane identifikovati.

Medicinsko-kemijski Institut Kr. Univerziteta u Zagrebu.

Upravnik Prof. Dr. F. Bubanović.

Primljeno

4. augusta 1930.

Traubenkernöl des Weindirektträgers „Noah“.

I. Mitteilung.

Phytosterin, sowie einige Konstanten des Oeles.

von

Josip Mikšić und Adolf Režek.

Einleitung.

Das Traubenkernöl der verschiedenen Arten aus der Familie Vitaceae wurde mehrmals einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Vorwiegend hat das Oel der edlen Weinsorten die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, während diejenigen der wilden Arten weniger untersucht wurden. So z. B. hat I. Fachini ¹⁾ durch Pressen wie auch durch Ausziehen der Kerne von *Vitis vinifera*, je nach der Art der Methode, verschiedene Oelwerte bekommen: 8—20%.

Rabak ²⁾ erhielt durch Extrahieren der edlen Sorten 14,5%. Die Jodzahl bestimmte er mit 134,1—135,8. Den unverseifbaren Anteil: 1,61%.

Beal und Glenz ³⁾ fanden bei *Ampelopsis quinquefolia* ca 25,6% Traubenkernöl.

Fachini und Dorta ⁴⁾ bearbeiteten das Kernöl der *Parthenocissus quinquefolia* und fanden: Jodzahl 144,6; Jodzahl der ungesättigten Säuren: 148,6; Gehalt an festen Säuren: 3% und an flüssigen: 97%.

Dell'Acqua ⁵⁾ fand im Oele einer kultivierten Art: Unverseifbares 0,325%; Jodzahl des Oeles 140,25; Jodzahl der freien Säuren 141,00.

1) C. 1920, IV. 192.

2) C. 1922, II. 45.

3) C. 1920, III. 847.

4) C. 1917, II. 394.

5) C. 1917, I. 878.

Rothea ¹⁾ extahierte die Kerne verschiedenen Alters und gewann 10—20% Oel. Die Ausbeute ist vom Alter der Kerne abhängig.

Fitz ²⁾ erhielt 15—18% Oel. Weiters bestimmte er verschiedene Säuren im Oele der kultivierten Weinrebe. Er entdeckte die Anwesenheit der Erucasäure.

Andre und Canal ³⁾ unterzogen die Oele von 46 Arten edler französischer Weinsorten der Untersuchung. Sie kamen zur Einsicht, dass die Qualität des Trebers, demnach auch des extrahierten Oeles von mehreren Faktoren abhängig ist, wie: verschiedener Fermentwirkung, Art der Rebe, klimatischen Verhältnissen, dem Boden u. s. w. Die Ausbeute an Oelen bewegte sich zwischen 6,5—20%, der Mittelwert der 46 Oele betrug 13%.

Schliesslich untersuchte Paris ⁴⁾ das Oel von *Vitis vinifera* und fand:

Unverseifbares: 0,33—1,6%.

Glycerin: 8,90%

Feste Fettsäuren: 13,00%.

Flüssige: 80,00%.

Von Säuren sind vorwiegend vertreten: Eruka-, Linol-, Stearin- und Palmitinsäure.

Derselbe Autor isolierte aus dem Oele mit einer älteren Methode das Phytosterin im Betrage von 0,57%.

Ein andermal enthielten die Kerne: 0,6% ⁵⁾ und noch einmal nur 0,12% ⁶⁾ Phytosterin.

Man ersieht von wie vielen Faktoren der Phytosteringehalt abhängig ist.

Der Schmelzpunkt des Sterins lag bei 132—133°; seines Acetates bei 120—121°.

Die spec. Drehung $(\alpha)_D^{15}$: $-32,8^\circ$.

Wie aus den kurz citierten Daten zu entnehmen ist, haben sich die meisten Autoren mit gewöhnlichen physikalischen und

1) C. 1926, II. 1924.

2) B. 4. 442. (1871).

3) C. 1928, II. 1505.

4) C. 1912, I. 40

5) Grün-Halden: *Analyse der Fette und Wachse*, 119, (1929).

6) Czapek: *Biochemie der Pflanzen*: Bd. I., 793. (1922).

chemischen Bestimmungen der Oele befasst, nur Paris hat seine Aufmerksamkeit dem Phytosterin im Oele einer kultivierten Weinrebe italienischer Abstammung, gewidmet.

* * *

Anknüpfend an die vorhergegangenen Ausführungen haben sich die Verfasser bemüht, das Phytosterin aus dem Kernöle des Weindirekträgers „Noah“, welcher in Jugoslawien in einigen Gegenden einigermaßen verbreitet ist, zu isolieren. Dieselben Autoren entschlossen sich noch vor zwei Jahren die etwaigen giftigen Substanzen in dem direkten Weine zu bestimmen, da bekannt, dass ein solcher Wein nach längerem Geniessen einige unangenehme physiologische Folgen hat. Da unsere Nachforschungen aus mehreren Gründen noch kein endgültiges Resultat lieferten, obzwar augenscheinlich richtige experimentelle und teilweise bekräftigende Vermutungen schon vorliegen, so begnügen wir uns diesmal mit der Bekanntmachung derjenigen Arbeiten, welche in Bezug auf das Phytosterin und einiger anderer Eigenschaften des Oeles selbst ausgeführt wurden. Zufolge der geringen Menge des reindargestellten Materiales und nötiger umfangreicher Extrahierungen und vieler anderer Operationen konnten wir die Natur des Sterins selbst noch nicht näher bestimmen. Jedoch scheint es, dass es mit dem Sitosterin der Weizenkeime identisch ist.

* * *

Was sind eigentlich die Direktträger? Zweigelt und Stummer¹⁾ definieren sie folgendermassen: „Direkträger (Hybrides producteurs directs) sind künstliche oder Zufallskreuzungen zwischen einheimischen oder amerikanischen Edelsorten und irgendwelcher Amerikanerreben, wofern die Kreuzungen zwitterblütig waren, also Trauben trugen“.

Als die wichtigsten direkten Sorten, welche vorwiegend in unserer jugoslawischen Heimat in der Drau-Gegend (Draubanat), dann besonders in der Sava-Gegend (Savabanat) vorkommen, wären zu nennen: Noah, Othello, Delavare, Isabella, seltener Hunaingdon und Oberlin.

Die Noah-Rebe²⁾ stellt wegen ihrer Verbreitung und an-

1) Zweigelt-Stummer: Die Direktträger, 1929, S. 9.

2) Ibid. S. 10.

geblicher Giftigkeit die wichtigste Art dar. Sie ist eine natürliche Kreuzung zwischen *V. Riparia* und *V. Labrusca*. Ihre Heimat ist Amerika. In Europa hat die Pflanze festen Boden zuerst in Frankreich gefasst, von wo sie über Norditalien nach den nördlichen Gegenden des jetzigen Königreiches Jugoslawien und noch weiter nach Ungarn verschleppt wurde.

Der Noahsorte folgt gleich Delavare.

Die Trauben, welche wir zur Gewinnung der Kerne, des Oeles, bzw. aus dem letzten des Phytosterins, verwendeten, gehören hauptsächlich zur Sorte Noah und stammen aus der Plješivica-Gegend bei Zagreb.

Experimentelles.

Gewinnung der Kerne.

Die bräunlich-grünen Trauben stammen aus der zeitlichen Weinlese 1928, weil die Beeren schwach an den Stengeln halten und sehr leicht abfallen. Die Beerenhüllen sind bekanntlich sehr dick und widerstandsfähig, die Kerne relativ genug gross. Im Institute wurden die Beeren gedroschen und gut gepresst, der Treber mit Wasser gewaschen und an warmer Luft getrocknet. Darnach die Kerne von den Hüllen abgetrennt und weiter getrocknet.

Gewinnung des Oeles.

Man erhielt im ganzen 7 kg trockener Kerne, welche ca 3 Monate nach der Weinlese zuerst gut gemahlen wurden. Das braungelbe fettige Pulver war angenehmen Geruches. Als Extrahierungsmittel diente der Aether. Es wurde dreimal im Wasserbade unter dem Rückflusskühler mit je 18 l Aether während vier Stunden extrahiert. Jedesmal wurde die ätherische Lösung abfiltriert. Zwecks Verfeinerung der Droge wurde nun dieselbe nochmals fein gemahlen und die ähnliche Extrahierung noch zweimal wiederholt. Demnach wurden im ganzen 90 l Aether zur Extrahierung aufgebraucht. Der Rückstand wurde zwecks weiterer Verarbeitung aufbewahrt. Die ätherische Lösung wurde bis zum möglichsten Verjagen des Aethers verdampft.

Es hinterblieb ein durchsichtiger, graugrüner, schwer flüssiger Rückstand, welcher mit entwässertem Natriumsulfat einige Tage in gut verschlossenem Gefässe belassen wurde; darnach

das Sulfat durch Absaugen getrennt. Ausbeute an Oel 750 gr oder 10,7%_o. Spec. Gewicht des Oeles bei 20°C: 0,9221, während der *Vitis vinifera* bei 15°: 0,955—0,974¹⁾.

Fettsäuregehalt des Oeles. Jodzahl der ungesättigten Säuren und des Oeles.

Flüssige ungesättigte Säuren.

Nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge²⁾ und Extrahierung des Unverseifbaren mit Aether wurde die basische Lösung von 100 gr Oel in Anwesenheit des Phenolphthaleins mit Essigsäure genau neutralisiert³⁾ und in dünnem Strahle in eine heisse 10%_o und 1000 cc enthaltende Lösung des Bleiacetates unter Umschwenken eingegossen. Darnach wurde das Gemisch abgekühlt und nach der Klärung die Flüssigkeit abgegossen, der Bleiseifenrückstand dreimal mit je 1000 cc warmen Wassers gewaschen, wobei man jedesmal das Waschwasser vor dem Dekantieren abkühlen liess. Der im Kolben hinterbliebene Rest wurde 20 Min. auf dem Wasserbade mit 1100 cc Aether erwärmt, wobei sich sämtliche Seifen auflösten. Nach dem Abkühlen auf 10° und zweistündigen Stehens bei dieser Temperatur, fiel ein Niederschlag aus, der hauptsächlich, wie unten angegeben, auf die Erucäure untersucht wurde, während das ätherische Filtrat bei 10° Temp. noch 12 Stunden im mit Aether vollgefüllten und zugestopften Zylinder belassen wurde. Nach neuerlichem Filtrieren wurde das Blei mit 750 cc 20%_o Salzsäure niedergeschlagen und filtriert, das Filtrat nochmals mit 500 cc derselben Säure behandelt. Schliesslich wurde der Aether mit 700 cc Wasser gewaschen, filtriert und in dem trockenen Kohlensäurestrom destilliert. Der Kolbenrückstand wurde noch mit etwas Chlorcalcium einige Tage im Dunkeln getrocknet, abgesaugt und gewogen.

Solche drei Ausführungen ergaben übereinstimmende Resultate, man erhielt aus 100 gr Oel 68,5%_o an ungesättigten flüssigen Fettsäuren, oder 88,57%_o von sämtlichen Säuren, — da der Gehalt an festen Fettsäuren 8,84%_o betrug, — deren Jodzahl folgendermassen bestimmt wurde.

1) Grün: Analyse der Fette und Wachse, S. 95 (1925).

2) Siehe unten: Bestimmung des Unverseifbaren.

3) Abderhalden: Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden: Abt. I. I. 6. S. 425.

Jodzahl der ungesättigten flüssigen Fettsäuren.

2—3 gr der flüssigen Säuren wurden nach der Hübl ¹⁾ — Methode in 10 cc Chloroform gelöst und der Lösung 25 cc Jodlösung zugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde ca 20 cc Jodkaliumlösung zugesetzt und mit 400 cc Wasser verdünnt und das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat nach Zusatz von Stärkelösung zurücktitriert. Es resultierte für die flüssigen Säuren: 140,30 Jodzahl.

Jodzahl des Oeles:

Eine gleiche Bestimmung der Jodzahl des Oeles selbst ergab den Wert von 135,1.

Feste Fettsäuren.

Die Menge dieser Säuren wurde in 25 gr Oel nach analoger Verseifung, wie unten angegeben, bestimmt. Der im Aether unlösliche Rückstand der Bleiseifen wurde mit 100 cc Benzol und 17 cc 10⁰/₀ Salzsäure während 15 Min. unter dem Rückflusskühler ²⁾ gekocht, nach dem Abkühlen im Scheidetrichter Bleichlorid und Salzsäure entfernt. Die mit Wasser gewaschene Benzollösung trocknete man mit Chlorcalcium und nach dem Filtrieren destillierte man das Benzol aus dem abgewogenen Kolben ab, der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 100⁰ getrocknet und gewogen. Wir erhielten 2,2093 gr (8,84⁰/₀) fester krystallinischer Masse, oder 11,43⁰/₀ von sämtlichen Säuren.

Nachweis der Erucasäure.

Fitz ³⁾ sowie Paris ⁴⁾ haben diese Säure im Traubenkernöle der *Vitis vinifera* nachgewiesen. Da sich das Bleisalz der Säure im warmen Aether ziemlich leicht löst, während viel weniger im kalten (1 : 450 cc), so wurden die obigen Bleirückstände nach gutem Auswaschen mit kaltem Aether dazu verwendet, die Anwesenheit der Erucasäure wenigstens qualitativ nachzuweisen.

¹⁾ Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse, Bd. I. 263. (1905).

²⁾ Abderhalden: Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I. T. 6 S. 430.

³⁾ B. 4. 442 (1871).

⁴⁾ C. 1912. I. 40.

Der gesammte Rückstand wurde mit Aether aufgeköcht und noch warm filtriert, mit 100 cc 20% Salzsäure versetzt. Die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und verdampft. Der halbflüssige Rückstand wurde mehrmals mit warmem abs. Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und das Filtrat evakuiert. Jedesmal fiel farblose krystallinische Masse, die bald abfiltrirt wurde, aus. Der schliessliche kleine Rückstand schmolz bei 30,3°, während reine Erucasäure bei 34° schmilzt. Wegen der geringen Ausbeute ist es nicht vollkommen gelungen die höchstwahrscheinlich vorhandene Säure in reinem Zustande zu erhalten.

Bestimmung des Unverseifbaren ¹⁾

100 gr Oel wurden mit 200 cc alkoholischer Kalilauge (200 gr KOH: 1 Lt. Alkohol) auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler so lange unter zeitweiliger Durchschüttelung gekocht, bis sich die Mischung vollkommen klärte. Um das gewöhnlich am Kaliumhydroxyd haftende Paraffin zu entfernen, wurde das Hydroxyd in vorgewärmter Reibschale gut pulverisiert, dreimal mit Aether ausgeköcht und dekantiert.

Die noch heisse alkoholische Lösung wurde in einen zwei Liter fassenden Scheidetrichter, welcher 300 cc Wasser enthielt, übertragen und der Kolben mit 300 cc Wasser nachgewaschen und das Waschwasser mit dem Hauptanteil vereinigt. Nach dem Erkalten hat man in den Scheidetrichter 800 cc Aether zugesetzt und ca 1 Min. gut geschüttelt; die unten abgeschiedene Schicht abgetrennt und noch zweimal mit je 400 cc Aether während 1 Minute geschüttelt. In der wässerigen Lösung bestimmte man die Menge und die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren, wie oben angegeben.

Aus der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand mit 10 cc erwärmter alkoholischer Kalilauge nochmals während 10 Min. gekocht. Die in den Scheidetrichter übertragene Flüssigkeit (mit 30 cc Wasser nachgewaschen), wurde zweimal mit je 100 cc Aether ausgeschüttelt; dann die ätherische Lösung dreimal mit je 10 cc Wasser gewaschen und nach Abtrennung des Wassers filtriert, der Aether aus dem Erlenmeyerkolben destilliert, wobei man zum Schlusse trockenes Koh-

¹⁾ Abderhalden: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I. T. 6. S. 479

le Säuregas hindurchleitete. Es hinterblieb eine goldgelbe grösstenteils krystallinsche Masse, welche durch längeres Stehen an der Luft und Licht graugelb wird. Der so gewonnene unverseifbare Rückstand war zuerst im Vacuum-Exicator, darnach bei 100° bis zur G-wichtskonstanz getrocknet, — und ergab in vier Bestimmungen diese Werte: 0,6564 gr, 0,6693 gr, 0,6652 gr und 0,6656 gr, oder deren Mittelwert: 0,664%.

Phytosterinbestimmung.

Zum Zwecke des Nachweises des Phytosterins im unverseifbaren Teile führten wir folgende Reaktionen aus: 1) Hager — Salkowskische ¹⁾ Reaktion mit Chloroform und conc. Schwefelsäure; 2) die Liebermannsche Reaktion mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure und 3) die Tschugaeffsche Reaktion ²⁾ mit Essigsäure, Acetylchlorid und Zinkchlorid. Alle diese Reaktionen fielen positiv aus.

Zur quantitativen Abscheidung diente die bekannte Windaussche Digitoninmethode ³⁾: das Unverseifbare hat man in 98% Alkohol unter Erwärmen gelöst und der noch heissen Lösung 1% warme alkoholische Digitoninlösung im kleinen Ueberschusse zugesetzt. Die vermischten Lösungen wurden noch 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, der ausgefallene krystallinische Niederschlag auf der Filterplatte abgesaugt, mit kleinen Mengen 96% Alkohol und zweimal mit Aether gewaschen, getrocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz und gewogen.

Das Digitoninphytosterid stellt ein weisses, krystallinisches, perlmutterartiges Pulver dar, von dem Schmelzpunkte 214° unter Zersetzung ⁴⁾.

Es wurden im ganzen vier Phytosterinbestimmungen ausgeführt (s. die nächste Tabelle).

Bei der Berechnung wurde angenommen, dass sich 1 Mol Digitonin (C₅₅H₉₄O₂₈) mit 1 Mol Phytosterin (C₂₇H₄₆O) bindet.

Das Oel wurde noch im vorigen Jahre (Herbst) bereitet und in einem gut verschlossenen Gefässe im Dunkel aufbewahrt. An der Farbe hat es fast nichts verloren. Für die ersten drei

¹⁾ Grün: Analyse der Fette und Wachse, S. 259 (1925).

²⁾ Czapek: Biochemie der Pflanzen: 1922, Bd. I., S. 786.

³⁾ Abderhalden: Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I. T. 6. S. 481.

⁴⁾ B. 42, (1908), 24'.

Unverseifbares in gr.	Phytosterid in gr.	Entspricht der Menge an Phytosterin			
		Im Unverseifbaren		Im Oele	In Kernen
		gr.	%	%	%
1.) 0,1139	0,2296	0,0574	50,38	0,33	} 0,036
2.) 0,0328	0,0649	0,0162	49,36	0,32	
3.) 0,0948	0,1860	0,0465	49,05	0,32	
4.) 0,0898	0,1190	0,0297	24,52		

Bestimmungen wurde die Verseifung des Oeles so auch die Zubereitung des Unverseifbaren in diesem Jahre (Juni) durchgeführt, für die vierte hingegen noch im vorigen Jahre gleich nach der Extrahierung. Das Unverseifte der vierten Bestimmung haben wir im Exikator und im Dunkeln aufbewahrt. Man sieht an dem Resultate, dass die Menge des Phytosterins um die Hälfte herabgesunken ist. Gleichfalls hat die schöne goldgelbe Farbe während des zehnmonatlichen Stehens ins Graue umgeschlagen.

Das frisch bereitete Unverseifbare löst sich leicht im warmen Alkohol, während das Gestandene einen unlöslichen Rückstand zurücklässt. Man ersieht daraus, dass das Phytosterin — wie überhaupt alle Sterine — sehr leicht Veränderungen, besonders im unreinen Zustande, unterliegt.

Phytosterinesternachweis.

Um darüber Klarheit zu erhalten, ob im Oele Phytosterinester vorhanden sind, welche mit alkoholischer Kalilauge schwer verseifbar wären, wurde die Verseifung in einem Teile des Oeles mit Natriumalkoholat (3 gr elem. Natrium in 50 cc abs. Alkohol gelöst) während des vier-stündigen Erhitzens auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler ausgeführt ¹⁾. Zu dem Zwecke wurden 25 gr Oel mit 50 cc Na-alkoholat gekocht. Während des Kochens haben sich die Na-Seifen abgeschieden. Nach der Ver-

¹⁾ Biochem. Zeitschrift: B. 104 (1920) S. 101.

seifung wurde das noch warme Gemisch in den Scheidetrichter, welcher 75 cc Wasser enthielt, übertragen, mit 75 cc Wasser der Verseifungskolben nachgewaschen und das Waschwasser mit dem Hauptanteile vereinigt. Die erkaltete Mischung schüttelten wir zuerst mit 200 cc, dann nochmals mit 100 cc Aether. Die ätherische Lösung wurde dreimal mit je 15 cc Wasser gewaschen, filtriert, der Aether verdampft, der Rückstand nochmals mit 2 cc Na-Alkoholat behandelt. Die neuerliche Extrahierung erfolgte nun zweimal mit je 100 cc Aether und die Lösung wurde gleichfalls mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand im Vacuumexikator über conc. Schwefelsäure, dann während drei Stunden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz gehalten.

Das Unverseifbare betrug 0,1638 gr oder in 100 cc Oel: 0,6552 gr, welches Ergebnis gut mit den oben angeführten und mit alkoholischer Kalilauge ausgeführten Resultaten übereinstimmt. (Mittelwert: 0,664%).

Ausserdem haben wir noch die Phytosterinmenge mit der Mikromethode in Form des Digitoninsterides bestimmt: 5,515 mg Unverseifbares ergab 10,844 mg Phytosterid, welche Menge 2,757 mg Phytosterin, oder 49,16% im Unverseifbaren und im Oele selbst 0,32% Phytosterin entspricht (der gleiche Wert wie oben).

Daraus kann man schliessen, dass sich die Phytosterinester, falls sie überhaupt vorhanden sind, leicht mit alkoholischer Kalilauge, wie die übrigen Fettester, verseifen lassen.

Um sich zu vergewissern, ob im Oele Phytosterinester vorkommen, haben wir etliche Phytosterinbestimmungen direkt im Oele, ohne vorherige Verseifung, zustandegebracht. Zu dem Zwecke bedienten wir uns der Mikromethode¹⁾: ca 0,5 gr Oel wurde in 2—3 cc Aceton gelöst, der Lösung 2—4 cc 1% — alkoholischer Digitoninlösung zugesetzt. Das gebildete Phytosterid ist gleich ausgefallen. Nach dem Erwärmen nach 10 Min. auf dem Wasserbade wurde der wiederum erkaltete Niederschlag über einen Asbestmikrofilter, welcher bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, leicht abgesaugt, zweimal mit Aceton, zweimal mit Aether, dreimal mit Chloroform, dann noch einmal mit Aether, einmal mit Aceton und schliesslich fünfmal mit Wasser gewaschen (immer ca 1 cc Lösungsmittel) und schliesslich im

¹⁾ Chem. Zentralblatt, 1923, IV. 39.

Exicator, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen wurde.

0,5002 gr Oel ergab 6,410 mg Phytosterid, welche Menge 1,602 mg Phytosterin d. h. 0,32% des Oeles entspricht. Aus dieser Bestimmung folgt, dass im Oele keine nennenswerten Phytosterinester vorhanden sind und sich Phytosterin ungebunden nach der Aetherextrahierung vorfindet.

Aus obigen Daten kann man entnehmen, dass es im Oele 0,664% an unverseifbaren Bestandteilen gibt, wovon 0,32% im Oele oder 0,036% in den Kernen auf Phytosterin entfallen. Der übrige Rest von 0,34% sind andere nicht sterinartige und unverseifbare Substanzen, welche noch einer Bestimmung harren. Wir werden diese ausführen, sobald wir mehr Material zur Verfügung haben werden.

Nach den Literaturangaben ¹⁾ kommen in Pflanzenölen 45—67% nichtsterinartige Substanzen im Unverseifbaren vor. Auch in dieser Beziehung stimmt unser Resultat von 51,81% des Nichtsterinartigen gut überein.

Paris hat nach Czapek ²⁾ im Samen der *Vitis venifera* 0,12% Phytosterin nachgewiesen. Es stand uns die originelle Arbeit des italienischen Verfassers ³⁾ nicht zur Verfügung, aus welcher wir die Art des Isolierens und Reinigens entnehmen hätten können. Die Menge von 0,12% an Phytosterin wird höchstwahrscheinlich zu hoch sein u. zw. aus mehreren Gründen: Man kannte zwar zu jener Zeit schon die Digitoninbindung der Sterine ⁴⁾, aber in die Fettanalyse wurde sie durch Marcusson ⁵⁾ erst im Jahre 1913 eingeführt. Ausserdem erhielten wir als wir zuerst bei der Verseifung mit Aether nicht behandeltes Kaliumhydroxyd anwandten, am Unverseifbaren 1,2%. Es hat sich bald herausgestellt, dass das an Hydroxyd haftende Paraffin zu hohe Resultate verursachte.

1) Holde: Kohlenwasserstofföle und Fette, S. 489.1924.

2) Czapek: Biochemie der Pflanzen, Bd I. S. 793. 1922.

3) Staz. sper. agr. ital. 44, 669, 1911, citiert nach Czapeks Biochemie.

4) Windaus: B. 42, 238, 1909; Zeitschrift für physiol. Chemie 65, 110 1910.

5) Grün: Analyse der Fette und Wachse, S. 261. 1925.

Marcusson u. Schilling: Ch. Ztg. Bd. 37, S. 1001, 1913.

Abscheidung des Phytosterins aus dem Digitoninphytosterid.

Um das Phytosterin aus dem Sterid in freiem Zustande zu gewinnen, bedienen wir uns der Windausschen Methode ¹⁾. 0,5995 gr Phytosterid wurde unter dem Rückflusskühler mit 30 cc trockenem Xylol während 10 Stunden gekocht, das gelöste vom Rückstand abfiltriert und die Lösung auf ein kleines Volumen verdampft. Das übrige Xylol vertrieben wir durch Evacuieren über Schwefelsäure. (Windaus hat Xylol mit Wasserdämpfen abdestilliert).

Nach dem Verjagen des Xylols wurde der zurückgebliebene Rückstand in einer kleinen Menge warmen abs. Alkohols gelöst, mit gereinigter Tierkohle aufgeköcht und noch über gereinigter und mit Alkohol gut gewaschener Tierkohle filtriert.

Die alkoholische Lösung verdampfte man im Vacuumexicator über Schwefelsäure bis zur mächtigen Krystallbildung. Es schieden sich auf der ganzen Oberfläche farblose, in Form langer dünner Nadeln, Krystalle, aus, welche abgesaugt und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

Die Krystalle haben den konstanten Schmelzpunkt bei 137,5°. (Paris fand den Schmelzpunkt des Phytosterins aus *Vitis vinifera* bei 132—133°).

Das Phytosterin des Weindirekträgers „Noah“ aus dem Traubenkernöle löst sich leicht in warmem Alkohol und sehr leicht in kaltem Aether.

Aus 0,5995 gr Phytosterid erhielt man 0,1500 gr reines Phytosterin, welches alle drei oben angeführten Phytosterinreaktionen zeigt. Wegen der kleinen Menge des Materiales wurde die Mikroelementaranalyse ausgeführt:

3,619 mg Subst. ergab 11,020 mg CO₂ und 4,070 mg H₂O
oder 83,05% C und 12,58% H.

Wird daraus die atomistische Formel berechnet, so folgt:
C 83,05%
H 12,58% oder: C_{25,35} H_{45,71} O.
und O 4,37%
100,00% anstatt wahrscheinlicher Bruttoformel:
C₂₇H₄₆O.

Windaus und Hauth ²⁾ haben ein Sitosterin des Schmelzpunktes 137—138° isoliert, welches vielleicht mit unserem Phy-

¹⁾ Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 101, 1918. S. 276.

²⁾ Zeitsch. f. physiol. Chem. 101, 223. 1918.

tosterin identisch wäre. Wird weiterhin angenommen, dass auch das Sitosterin die Molekularformel: $C_{27}H_{46}O$ (386,37) besässe, so sollten durch Elementaranalyse diese Werte gefunden werden: 83,86% C und 12,00% H. Demnach wäre um ca 0,5% Kohlenstoff weniger und um ebensoviel Wasserstoff mehr gefunden worden. Die nicht vollwertigen Resultate erhielt man wahrscheinlich darum, da man zu wenige Analysen machte und die herrschende grosse Hitze die vorsichtige Arbeit erschwerte,

Dagegen erhielt man bessere Resultate bei dem folgenden:

Acetylderivat des Phytosterins.

Dieses Derivat wurde aus dem noch unreinen unverseifbaren Anteile bereitet.

0,5 gr wurden mit 15 gr Essigsäureanhydrid während 15 Minuten gekocht und darnach das Anhydrid verdampft, der Rückstand in warmem abs. Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und filtriert. Es fielen bald farblose nadelförmige Krystalle aus, welche abgesaugt, noch zweimal aus abs. Alkohol umkrystallisiert wurden. Schliesslich ist die Substanz innerhalb einer Stunde bei 100° getrocknet.

Der Schmelzpunkt lag bei 120°. (Paris. fand. 120—121°).

Mikroelementaranalyse:

3,719 mg Substanz ergab 11,050 mg CO_2 und 3,990 mg H_2O .
oder 81,03% C und 12,00% H.

Das Acetylderivat des Sitosterins von der Formel:

$C_{27}H_{45}O \cdot OC \cdot CH_3 = 428,37$ hätte theoretisch:
81,24% C und 11,25% H.

Einen Ueberschuss von ca 0,5% Wasserstoff kann man, wie oben, aus der gegen äussere Einflüsse empfindliche Mikromethode herleiten, umsomehr als eine andere Wasserstoffbestimmung mit 3,893 mg Substanz 3,990 mg H_2O bzw. 11,47% H ergab, also den Wert der sich gut mit dem theoretischen (11,25% H) in Einklang bringen lässt.

Demzufolge kann man annehmen, dass unser Phytosterin mit dem erwähnten Windauschen Sitosterin, bzw. mit dem durch Burian ¹⁾ und durch Ritter ²⁾ zuerst aus Weizenkeimen rein dar-

1) R. Burian, Monatshefte Chem., 18, 551, 1897,

2) F. Ritter, Zeitschrift für physiol. Chem. 34, 461., 1902.

gestellten Sitosterin identisch ist. Es ist bekannt dass die meisten Samenphytosterine gleichartig sind, dass sie dieselbe Molekularformel und wahrscheinlich dieselbe Konstitution wie das tierische Cholesterin besitzen.

Man kann wohl daraus schliessen, dass sich das Phytosterin der Samen der edlen Rebe *Vitis vinifera* von dem Sterin aus dem Samen der direkttragenden Rebe „Noach“ nicht wesentlich unterscheidet.

Zusammenfassung.

Das Traubenkernöl des Weindirektträgers «Noah» wurde auf einige Konstanten, wie: spec. Gew. (0,9221), Quantität des Oeles (10,7%), Jodzahl des Oeles (135,1), Jodzahl der ungesättigten flüssigen Fettsäuren (140,3), Menge der letzten Säuren (68,5% oder 88,57% von sämtlichen Säuren), Menge der festen Fettsäuren (8,84% oder 11,40% von sämtlichen Säuren), Eruca-säure, Unverseifbares (0,664%), dann besonders auf den Phytosteringehalt im Oele, untersucht.

Die Phytosterinmenge bestimmten wir mit 0,32% im Oele oder 0,036% in den trockenen Kernen. Aus dem unverseifbaren Teile hat man das Digitoninphytosterid mittels der Windausschen Digitoninmethode abgeschieden und seinen Schmelzpunkt bei 214° gefunden. Aus dem Phytosterid wurde das reine Phytosterin mit der Xylolbehandlung ausgezogen. Da sich einerseits sein Schmelzpunkt (137,5°) mit dem durch Windaus und Hauth, Burian, dann Ritter isolierten Sitosterin deckt, andererseits die Elementaranalysen des Phytosterins, besonders seines Acetates einer Bruttoformel von $C_{27}H_{46}O$ sehr nähern, so ist anzunehmen, dass das von uns isolierte Phytosterin aus dem Noahöle ein gewöhnliches Phytosterin, welches in vielen Samen vorkommt, darstellt.

Der Schmelzpunkt des Phytosterinacetates lag bei 120°. Im Oele selbst sind keine nachweisbare Mengen von Phytosterinestern vorgefunden worden.

Auf Grund der bisher ausgeführten Bestimmungen kann man noch beiweitem die Entscheidung nicht treffen, ob sich die chemische Zusammensetzung des Traubenkernöles des Weindirektträgers «Noah» von der Zusammensetzung der edlen Weinsorten, besonders *Vitis vinifera*, wesentlich unterscheidet. Weitere Analysen werden das beantworten können. Auffallend sind kleinere Quantitäten an ungesättigten flüssigen Fettsäuren des Noahöles:

68,5% gegen 80% bei *Vitis vinifera*, und dann besonders der kleinere Phytosterin Gehalt der Noahsamenkerne: 0,036%, an denen der *Vitis inifera*: 0,12%.

Ausserdem kommen noch verschiedene einer Bestimmung harrende Substanzen in Betracht, welche teils schon isoliert, teils noch isoliert werden müssen.

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Kgl. Universität in Zagreb.
Vorstand Prof. Dr. Fran Bubanović).

Eingegangen
am 4 August 1930.

Elektrolitička Fabrika Natrijum-hipohlorita pri Petrogradskom Vodovodu.

od

N. A. Pušina i M. G. Kauhčeva.

Natrijum-hipohlorit primenjuje se sa uspehom već nekoliko decenija za beljenje celuloze i tkanina, za sterilizaciju pitke vode, a u nekim procesima kao oksidacioni materijal. Različiti načini njegovog tehničkog dobijanja već su davno opisani, i literatura, koja mu je posvećena na stranim jezicima, dosta je bogata. A ipak svaki onaj, koji bi hteo samostalno ostvariti hipohloritni proces u velikim dimenzijama, naišao bi na čitav niz zapreka praktičnog karaktera, koje bi za dugo vreme zadržali ostvarenje procesa, osobito u formi koja bi bila rentabilna. Ovo proizilazi iz toga, što autori u svojim prikazima obično izostavljaju veoma bitne detalje, kao na primer oblik i razmere kupatila i elektroda, brzinu proticanja elektrolita i tome slično.

Autorima ovoga članka uspelo je svojedobno, da instaliraju i sa uspehom eksploatišu veliku hipohloritnu fabriku. Oni nameravaju da dadu ovde detaljan prikaz instalacije i da navedu različite detalje rada, držeći da će to biti od koristi tim pre, što na srpsko-hrvatskom jeziku literatura po pitanju natrijum-hipohlorita skoro uopšte ne postoji.

Istorijat postanka.

Sredinom 1915. god. Uprava Petrogradskog Vodovoda bila je upozorena sa merodavne strane, da će se, zbog ogromnog potraživanja hlora na frontu, znatno skratiti a docnije čak i potpuno obustaviti prodaja opštini hlornog kreča, koji se u vodovodu upotrebljavao za sterilizaciju vode. Za upravu vodovoda nastalo je pitanje, čime se može zameniti hlorni kreč da se izbegne puštanje u gradsku mrežu nesterilizovane vode. Zadatak

je dopuštao nekoliko rešenja: 1) sterilizaciju ozonom, 2) primenu tečnog hlora, 3) fabrikaciju hlornog kreča u rečiji gradskog vodovoda, 4) instalaciju sopstvene elektrolitičke fabrike za dobijanje natrijum-hipohlorita (NaClO).

Stvarno sva četiri sredstva t. j. ozon, tečni hlor, hlorni kreč i natrijum-hipohlorit jednako su efikasna u borbi protiv zaraznih klica pitke vode. Zbog toga se rešenje zadatka svodilo na izbor načina, koji bi se mogao najbrže i najjeftinije ostvariti u ratnim prilikama.

Ma kako da je fin i čist način sterilizacije vode ozonom, bilo je potpuno jasno da je s tehničke strane u ondašnim prilikama bilo vrlo teško proširiti već postojeću fabriku ozona u Petrogradu, a i koštalo bi opštinu veoma skupo — najmanje tri miliona zlatnih rubalja (oko 100 mil. din.).

Dobijanju tečnog hlora nije se smelo nadati, jer u ono vreme u Rusiji nije bilo gotovih instalacija za likvifikaciju hlora, a one neznatne količine, koji su se dobijale iz inostranstva, nisu ni izdaleka pokrivale potraživanja za ratne svrhe.

Gradjenje sopstvene fabrike za dobijanje hlornog kreča, osim njene velike skupoće, bilo je i nepraktično zbog toga, što je izazivalo potrebu organizacije za prodaju glavnog produkta natrijum-hidroksida, koji bi se stvarao u elektrolitičkom procesu.

Najbolji izlaz iz situacije bio je instaliranje sopstvene fabrike za dobijanje natrijum-hipohlorita elektrolitičkim putem iz kuhinjske soli — tim pre, što se natrijum-hipohlorit na nekim mestima u inostranstvu već s uspehom primenjivao za sterilizaciju pitke vode. Ovakva fabrika natrijum-hipohlorita imala je i tu prednost, što je hlor u obliku natrijum-hipohlorita bio bezkorisan za ratne svrhe, i zbog toga se opština nije morala bojati rekvizicije od strane ministarstva vojnog. Instalacija ovakve fabrike u Petrogradu, premda je bila skopčana sa znatnim teškoćama, ipak je bila ostvarljiva u ratnim prilikama.

Ovo rešenje, prema savetu autora ovog članka, prihvatila je i Petrogradska Opština, koja je 16 septembra 1915. god. dotirala svotu od 96.600 rubalja za instalaciju elektrolitičke hipohloritne fabrike. Projekt fabrike sastavili su autori ovog članka na osnovu zahteva uprave vodovoda, prema kojem je fabrika morala dati 36 pudi (600 kgr) aktivnog hlora dnevno. Radovi pri instalaciji povereni su inženjeru M. G. Kauhčevu, a vrhovni nadzor prof. N. A. Pušinu.

Da bi se izbegli troškovi za gradjenje nove zgrade, a i da bi se ubrzala projektovana instalacija, bilo je odlučeno da se adaptira za hipohloritnu fabriku bivše V. odeljenje Glavnog vodovoda, koje se sastajalo iz dve jednake prostorije sa površinom po $13,5 \times 13,5 \times 6,5$ m. Ove prostorije bile su potpuno dovoljne ne samo za instalaciju elektrolitičkog odeljenja već i za magacin soli uzanj.

Po prvobitnom projektu električnu energiju trebalo je da da „Električno Društvo 1886. god.“, koje je na to i pristalo. Međutim docnije se moralo pristupiti instalaciji sopstvene elektrogeneratorске fabrike i to u istim prostorijama bivšeg V. odeljenja, a magacin soli premestiti na drugo mesto. Opštinska uprava dotirala je za instalaciju elektrogeneratorске fabrike 195.500 rubalja. Celokupni troškovi oko instalacije hipohloritne fabrike zajedno sa generatorskim odeljenjem i magacinom za so izneli su oko 290.000 rubalja.

Pri instalaciji hipohloritne fabrike naišlo se na čitav niz teškoća, koje su bile prouzrokovane abnormalnim tokom prometa i prilikama ratnog vremena. Mnogi bitni delovi instalacije mogli su se dobiti samo u inostranstvu, međutim i njihova isporuka je znatno zadocnila. Ove teškoće zadržale su skoro pola godine završetak instalacije. Ipak su se postepeno savladale sve prepreke, i krajem septembra 1916. god. hipohloritna fabrika puštena je u rad.

Petrogradska fabrika hipohlorita sastojala se iz dva odeljenja: elektrolitičkog, kojemu pripada zasebni magacin za čuvanje soli, i elektrogeneratorskog, kome pripada još zaseban podzemni magacin za naftu.

Dole će čitalac naći opis oba odeljenja, ali za one, koji nisu upoznati sa detaljima hipohloritnog procesa, biće možda od neke koristi, ako se istovremeno da nekoliko uputa opšteg karaktera u pogledu aparata i načina, koji se primenjuju u praksi za dobijanje natrijum-hipohlorita.

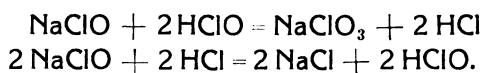
Hipohloritni proces.

Sušтина elektrolitičkog procesa, koji daje kao krajnji rezultat natrijum-hipohlorit, sastoji se u razlaganju rastvora kuhinjske soli električnom strujom pod takvim uslovima, da se katodni produkt (NaOH) lako meša sa anodnim (rastvorom hlora).

Prirodno je da se ovaka elektroliza obično izvodi bez primene dijafragme, da bi se produkti, koji se stvaraju na elektrodama, lakše pomešali. Pošto difuzija produkata elektrolize zahteva neko vreme, to se jedan deo njihov uvek nalazi u nereagiranom stanju. Zbog toga hlorni gas dospeva da delimično ispari, a NaOH da učestvuje pri provodjenju struje, umanjujući na taj način prinos hipohlorita. U koliko se ovaj poslednji više stvaraju i sam učestvuje u provodjenju struje, i to u toliko većoj meri, što je u rastvoru manje natrijum-hlorida. Odavde je jasno: što je koncentrisaniji rastvor kuhinjske soli, to će uz ostale jednake uslove biti veći prinos hipohlorita prema struji.

Hipohlorit difunduje prema elektrodama i na anodi se podvrgava oksidacionom procesu, zbog čega delimično prelazi u hlorat i gubi se za svrhe osnovnog procesa, a na katodi se redukuje u natrijum-hlorid. I ako je za uspešnije stvaranje hipohlorita potrebno što potpunije mešanje anolita sa katolitom, ipak je očevidno, da zaštita katode i anode specijalnim tankim dijafragmama — da stvoreni hipohlorit ne bi došao u neposrednu blizinu elektroda — mora povesti njegovom većem prinosu.

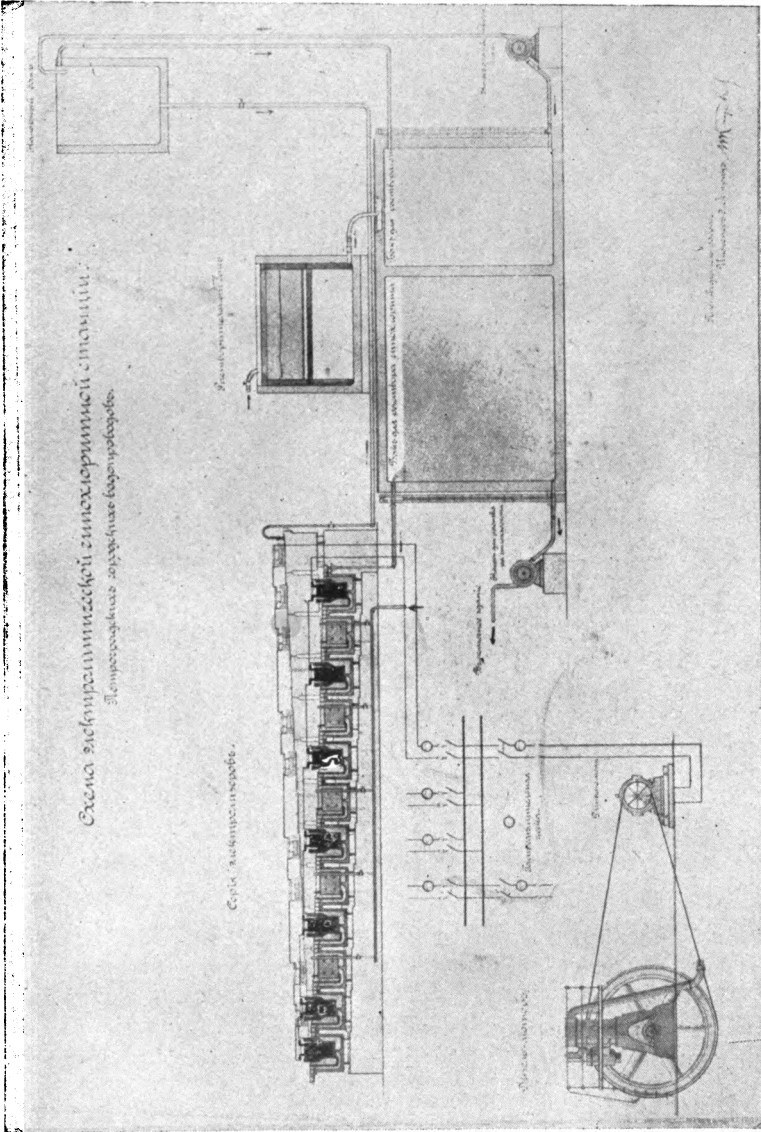
Hidrolitičko raspadanje hipohlorita vodi stvaranju hipohloraste kiseline, koja se u otvorenom elektrolitu sem toga stvara iz hipohlorita pod uticajem vazdušnog ugljen-dioksida. Kao što je poznato, za vreme elektrolize katoda se postepeno pokriva slojem kalcijum- i magnezijum-hidroksida, a pri tom se kiselina, koja je bila u vezi sa magnezijum-hidroksidom, oslobadja, reaguje sa hipohloritom i daje takodje hipohlorastu kiselinu. Usled toga poslednja se uvek nalazi u nekoj količini u elektrolitu. Medjutim njeno prisustvo jako smeta uspešnom toku procesa, jer vodi katalitičkom raspadanju hipohlorita, a kod toga se koncentracija same hipohloraste kiseline ne menja, kako se vidi iz jednačina:



Oksidacija hipohlorita u hlorat, koji nema vrednosti u procesima, radi kojih se dobija hipohlorit, zavisi od količine slobodne hipohloraste kiseline, a brzina ove oksidacije, kao što se vidi iz gornje jednačine, upravo je proporcionalna kvadratu njene koncentracije.

Ovome se mora dodati, da se povišenjem temperature za.

Slika 1.



Šema elektrolitičke fabrike natrijum-hipohlorita pri Petrogradskom vodovodu. Rezervoar za rastvaranje. Sabirni rezervoar. Pumpa za prebacivanje filtriranog sonog rastvora. Rezervoar sa stalnim nivoom. Serija elektrolizera. Rezervni rezervoar. Pumpa za prebacivanje rastvora natrijum-hipohlorita. Dizel-motor. Dinamo-mašina.

7,5° ova brzina raste dvostruko, tako da temperatura isto tako igra znatnu ulogu u procesu. Natrijum-hipohlorit je uopšte jedno nestabilno jedinjenje, koje se pri povišenju temperature lako raspada i stvara hlorat. Zbog toga elektrolitički proces kao i čuvanje gotovog produkta mora se izvoditi na što nižoj temperaturi.

Iz svega gore navedenog jasno je da su uslovi dobijanja što većih prinosa prema struji i što viših koncentracija hipohlorita :

- 1) visoka koncentracija sonog rastvora,
- 2) odsustvo u rastvoru magnezijumovih soli,
- 3) neutralna reakcija elektrolita,
- 4) niska temperatura,
- 5) velika gustina struje.

Nažalost ne mogu se ispuniti svi uslovi istovremeno, a da rad bude ekonomičan. Tako velika gustina struje zahteva relativno veći napon i daje u rezultatu znatnije zagrevanje elektrolita. Poslednje pak, kako je rečeno, smanjuje prinos hipohlorita. Isto tako visoka koncentracija natrijum-hlorida ne dopušta ekonomično iskorišćavanje soli i vodi stvaranju kristalnih kora na elektrodama. Najzad postizavanje visokih koncentracija hipohlorita obično je vezano sa neracionalnim utroškom električne energije. Zbog toga praksa stavlja izvesne granice vrednosti svakog faktora i prisiljava da se traži optimum kao funkcija svih gore navedenih faktora.

Opšta šema.

Prirodno je, da u zavisnosti od konstrukcije elektrolizera i zahteva, koji se stave krajnjem produktu, detaljni uslovi izvođenja elektrolize, t. j. napon na elektrodama, gustina struje, temperatura elektrolita, način njegovog izvođenja, koncentracija rastvora i tome slično se dosta jako razlikuju u različitim načinima, koji se primenjuju u praksi, ali opšta šema u svim načinima je približno ista.

Obično se elektrolizi podvrgava 9—10% rastvor natrijum-hlorida. Rastvaranje soli se izvodi u drvenim ili od armiranog betona „rezervoarima za rastvaranje“, odakle rastvor odlazi u „sabrne“ rezervoare, a pri tome se na putu prethodno podvrgava filtraciji da se očisti od mehaničkih primesa. Iz sabirnih rezervoara soli se rastvor prebacuje pumpom u „rezervoar stal-

nog pritiska“, iz kojega rastvor ističe u elektrolizere, gde postupno prolazi u svakoj bateriji kroz sve aparate, pri čemu se podvrgava veštačkom hladjenju i postepeno se obagačuje hipohloritom. Iz zadnjeg elektrolizera natrijum-hipohlorit odlazi u olovnu ili keramičnu magistralu, koja vodi u „rezervni“ rezervoar, iz kojega se hipohlorit troši prema potrebi. Ovakva se šema može videti na slici (1), gde je prikazana šema Petrogradske Hipohloritne Fabrike.

Elektrolitičko odeljenje.

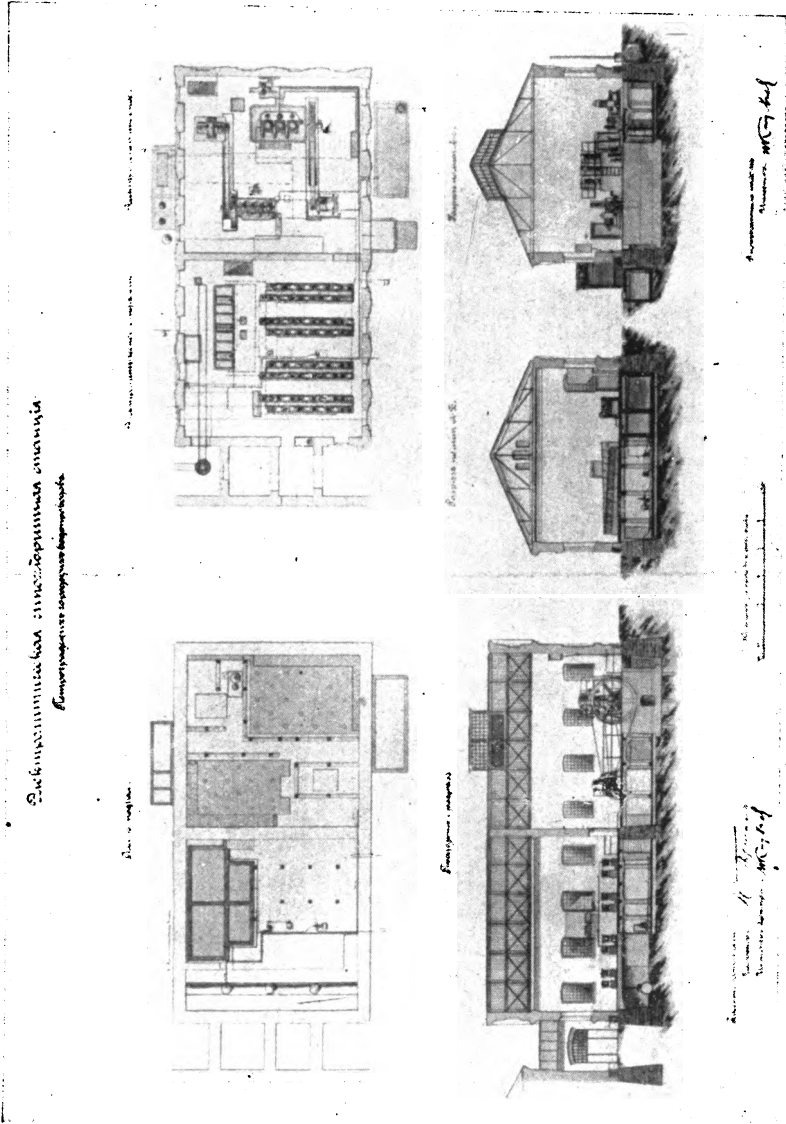
Pri instalaciji elektrolitičkog odeljenja hipohloritne fabrike za koje su bile odredjene bivše mašinske prostorije V. odeljenja centralnog vodovoda, morali su se prethodno izvesti potrebni građevinski radovi, kao dizanje poda mašinskih prostorija i velikih postolja parnih pumpi. Zatim je bila postavljena opšta osnova od armiranog betona, na koji su bili smešteni različiti delovi instalacije elektrolitičkog odeljenja. U prostorijama je bio napravljen novi pod od armiranog betona, koji se oslanjao na stubove od istog betona i nosače. Odozgo je pod bio pokriven Metlahskim pločicama. Ispod elektrolitičkog odeljenja bio je sagradjen dosta veliki podrum, koji zauzima skoro polovinu cele prostorije.

Na slici (2) elektrolitičko i elektrogeneratorsko odeljenje prikazano je u horizontalnom, vertikalnom i profilnom preseku.

U elektrolitičkom odeljenju napravljena su tri rezervoara od armiranog betona za rastvaranje soli, svaki u razmerama $2 \times 1, 5 \times 1, 3$ metra, i kapacitetom 4 kub. metra, koji su izračunati s pretpostavkom da rastvaranje soli traje oko pet časova. U podrumskim prostorijama napravljeno je dva rezervoara za skupljanje sonog rastvora, svaki u razmerama $3 \times 1, 5 \times 2, 25$ m. i kapaciteta oko 10 m^3 . Svaki rezervoar je izračunat za petčasovnu potrošnju rastvora. Ovde se nalazi i elektro-pumpa, koja prebacuje filtrovani rastvor soli iz sabirnih rezervoara u rezervoar sa stalnim nivoom, koji se nalazi u gornjim prostorijama elektrolitičkog odeljenja.

U istom podrumu nalazi se iza sabirnih rezervoara i rezervni rezervoar dimenzija $8 \times 2, 5 \times 2, 25$ m kapaciteta oko 50 m^3 , koji je izračunat za 24 časovnu potrošnju hipohlorita. On je podeljen pregradom na dve polovine. Iz njega se gotov produkt

Slika 2.



Elektrolitičko i elektrogeneratorско odeljenje.
Prizemlje i podrum. Uzdužni i poprečni presek i plan.

prebacuje specijalnom elektro-pumpom, koja je smeštena u istom podrumu, u rezervoare „mrežnih odeljenja“ glavnog vodovoda, gde nalazi primenu.

Elektrolizeri.

Od svih aparata, koji su predloženi u praksi za elektrolitičko dobijanje hipohlorita, najviše su u Evropi rasprostranjeni aparati Kellner'a, Schuckert'a i Haas-Ettel'a.

Elektrolizeri tipa Haas-Ettel'a odlikuju se jednostavnošću konstrukcije, a istovremeno i jeftinoćom, pošto imaju ne samo katode već i anode od ugljena. Ali oni ne dopuštaju primenu većih gustina struje. Oni se karakterišu malom produkcijom, velikom potrošnjom soli, daju rastvor hipohlorita sa slabim sadržajem aktivnog hlora, zahtevaju čestu zamenu ugljenih anoda i pokazuju se veoma skupi u eksploataciji. Evo zašto se oni primenjuju samo u malim instalacijama, kao na primer u zavodima za pranje i tome slično, gde aparat ne radi neprekidno, gde opšta potrošnja soli nije velika, i gde svota prvobitnih jednovremenih troškova igra važnu ulogu. U praksi velikih tvorničkih instalacija on se ne primenjuje.

Kellnerov aparat.

Kellnerov aparat u onoj zadnjoj konstrukciji, koju mu je dao pronalazač pred svoju smrt, predstavlja sistem od nekoliko ćelija, koje su odvojene jedna od druge zidovima. I anoda i katoda su mreže od iridijum-platine, koje su učvršćene na staklenim štapićima i smeštene horizontalno jedna iznad druge tako, da svaka mreža služi jednom svojom polovinom kao anoda, a drugom polovinom u susednoj ćeliji kao katoda. Kupatilo je napravljeno od betona, peščara ili gline. Pojedine ćelije su medju sobom spojene kanalima, kroz koje elektrolit prolazi postupno, izlazeći iz poslednje ćelije u hladnjak, odakle specijalnom pumpom ponovo se prebacuje u elektrolizere. Kružni put elektrolita traje dotle, dok ne bude postignuta željena koncentracija. Opisani Kellnerov aparat je ijedan izvrstan elektrolizer, koji je dobro promišljen u svim detaljima. On dopušta primenu visoke gustine struje i omogućuje tehničko dobijanje najkoncentrisanijih rastvora hipohlorita, ali on ima tu nezgodnu stranu, što zahteva za svoju instalaciju platinu, koja košta od prilike

deset puta više nego svi ostali delovi aparata ukupno. Osim toga Kellnerovi aparati zauzimaju mnogo više mesta, no aparati drugih sistema, zbog toga što u njima nisu elektrode nameštene vertikalno već horizontalno¹⁾.

Poslednja činjenica onemogućavala je izbor ovog aparata za hipohloritnu fabriku Petrogradskog vodovoda, jer bi instalacija Kellnerovih aparata zahtevala gradjenje nove specijalne zgrade.

Uzimajući osim toga u obzir

1) da su troškovi za instalaciju Schuckertovih aparata, u kojima su samo anode od platine, dvaput manji no za Kellnerove aparate;

2) da koncentracija, koju daju Schuckertovi aparati (15–20 gr. aktivnog hlora na litar) potpuno zadovoljava potrebe vodovodne tehnike;

3) što su troškovi za eksploataciju skoro jednaki za načina Schuckertov i Kellnerov, — lako je bilo doći do zaključka, da je za hipohloritnu fabriku Petrogradskog Vodovoda bilo najekonomnije primeniti aparate Schuckertova tipa sa vertikalnim elektrodama.

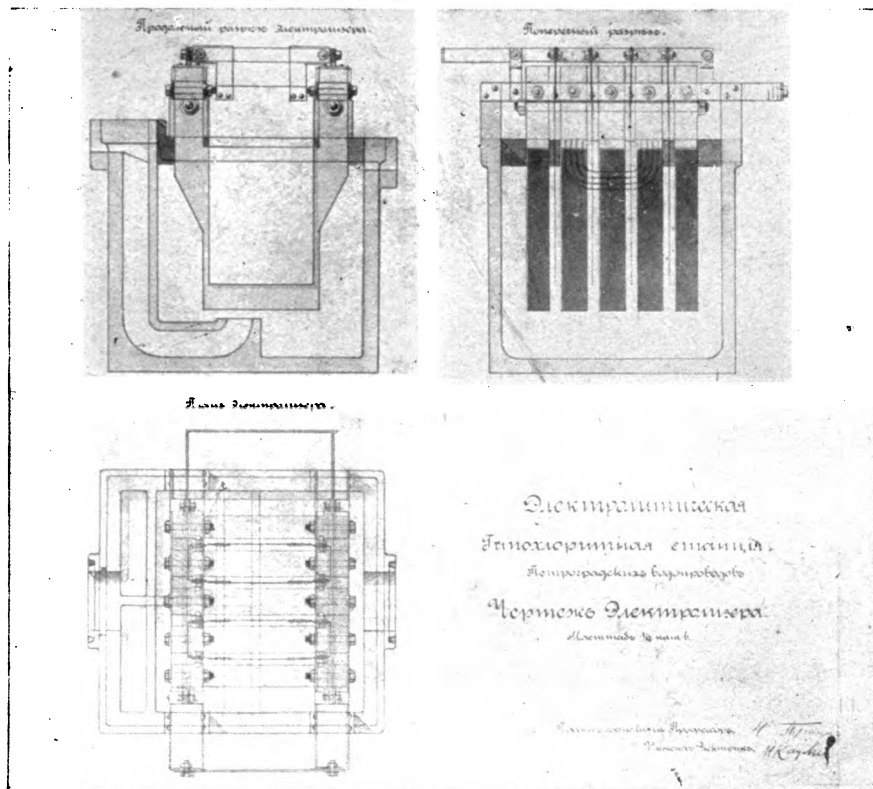
Elektrolizeri hipohloritne fabrike Petrogradskog Vodovoda.

Schuckertovi elektrolizeri grade se u različitom obliku, različitim dimenzija, sa različitim brojem elektroda, za različite napone, — od 6 volta, koji su potrebni za jedan par elektroda, do 110 volta i više, i sa različitim načinom hladenja elektrolita.

Aparat hipohloritne fabrike Petrogradskog vodovoda (na crtežu (3) je prikazan, kao što smo rekli, u horizontalnom, vertikalnom i profilnom preseku) prestavlja keramički sud, u koji je uronjeno pet ugljenih katoda specijalnog oblika i medju njima četiri listaste anode od iridijum-platine.

Dimenzije svakog kupatila: $500 \times 450 \times 400$ mm, dimenzije platinskih anoda: $290 \times 180 \times 0,035$ mm. Elektrode svakog kupatila spojene su paralelno, — kupatila pak medju sobom postup-

1) Tako jedan Kellnerov aparat, koji je instaliran u Moskvi u Cindelovoj fabrici i koji daje dnevno do 50 kg. aktivnog hlora, zauzima površinu oko 14 met. kvad., dok jedan Schuckertov aparat sa dnevnom produkcijom 9–10 kg. aktivnog hlora, zauzima površinu od 0,3 met. kvad. ili pri istoj produkciji od 50 kg. oko 2 met. kvad.; a sa hladnjakom oko 3 met., t. j. pet puta manje od Kellnerovog aparata.



Uzdžni i poprečni presek i plan elektrolizera.

no. Rastvor natrijum-hlorida protiče postupno kroz sve elektrolizere, a pri tome se postepeno obogaćuje hipohloritom.

Svi elektrolizeri skupljeni su u četiri baterije po 17 aparata u svakoj. Oni su instalirani na betonskoj podlozi — stepenasto, što omogućuje da se stvara određena brzina proticanja elektrolita i njegovo mešanje. (Opšti izgled baterije prikazan je na crtežu 4).

Keramična kupatila, koja su izradjena iz materijala otpornog prema kiselinama, dobivena su delimično iz bivše tvornice Vahter u Borovićima, delimično iz Švedske tvornice Högenes. Nažalost domaći sudovi koštali su dva put skuplje a pokazali se lošijim.

Elektrode.

Što se tiče platinskih elektroda, pošto se u Rusiji nisu mogli dobiti tanki listovi iridijum-platine, poslednja je bila naručena iz Londona kod firme Johnson, Matthey i K^o. Iskustvo nam je pokazalo da je debljina 0,035 mm za platinske elektrode u hipohloritnom procesu premala, bolje je da se poveća do 0,04 mm.

Pošto platinske elektrode predstavljaju veliku materijalnu vrednost, bilo je odlučeno da se prvom prilikom pokuša da se zamene elektrodama od magnetita.

Tvornice, koje izradjuju ugljene elektrode potrebne za hipohloritni proces, u Rusiji nisu postojale. Zbog toga su elektrode bile poručene kod Švedske firme Högenes, ali one su se pokazale toliko krte i slabog kvaliteta, da su se morale zameniti elektrodama od Achesonovog grafita. Ovaj poslednji se pokazao kao odličan katodni materijal. Grafitne katode, koje su radile bez izmene više od godine dana, ostale su i dalje potpuno očuvane. Kod grafitnih katoda aparati zahtevaju samo neznatne popravke, a može se bez popravaka raditi više meseci, dok kod ugljenih katoda aparati se moraju popravljati često i sistematski. Medju tim kao anoda i grafit se jako troši. Tako je na primer debljina jedne grafitne anodne ploče u toku od tri meseca pala sa 25 mm na 5 mm.

Krećna dijafragma.

Medju uzrocima, koji utiču na sniženje prinosa hipohlorita, važnu ulogu igra redukcija natrijum-hipohlorita vodonikom, koji se izlučuje na katodi.

Da se oslabi ova štetna strana procesa u praksi je predloženo nekoliko metoda. Najbolja od njih sastoji se u stvaranju na katodi krečne dijafragme, koja u znatnoj meri odvaja rastvor hipohlorita od površine katode. Kao što je poznato, kod elektrolize kalcijumovih soli na katodi se stvara talog kalcijum-hidroksida, i kad je nadmašen proizvod rastvorljivosti poslednjeg, on se izlučuje na katodi u obliku mekanog taloga. Kadkada se slični talozi stvaraju na katodama u hipohloritnom procesu sami od sebe od onih kalcijumovih soli, koje se nalaze u kamenjoj soli kao primese, ali obično se kalcijumova so uvodi u rastvor veštački u obliku kalcijum-hlorida.

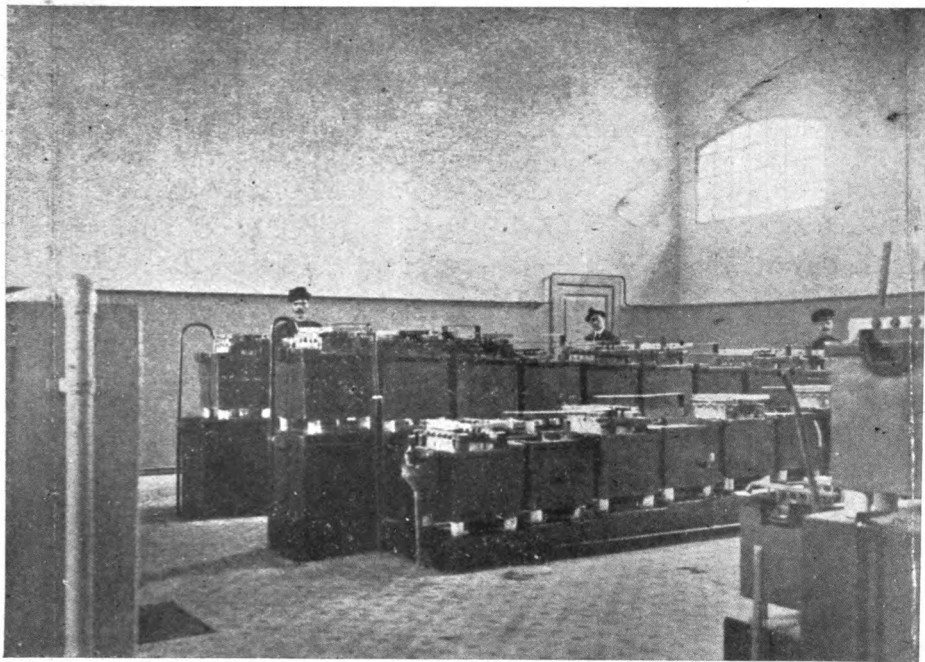
Da bi se mekanom i amorfnom krečnom talogu dala veća mehanička čvrstina, kako ga ne bi mehuri vodonika, koji se izlučuju na katodi, skinuli, korisno je uvesti u elektrolit zajedno sa kalcijum-hloridom neke smolaste supstance i neznatnu količinu sode. Preporučuje se sledeći smolasti dodatak:

Smeša, koja se sastoji od 66% stucane smole, 33% kristalne sode, $\frac{3}{4}$ % kalcijum-hlorida, $\frac{1}{4}$ % natrijum-hidroksida, obradjuje se 10-strukom po težini količinom vode i zagreva se parom do ključanja dok ne prestane stvaranje pene. Ova smeša, prethodno umućena, dodaje se u rezervoar u količini oko 0,05% t. j. po 200 cm³ svaka dva sata na rezervoar sa kapacitetom od 10 m³; uz uslov njegovog pražnjenja u toku od 5 časova.

Uvod smolastog dodatka u kupatilo izaziva za vreme elektrolize stvaranje pene, koja prelazi preko ivice, maže elektrolizere s polja i slabi njihovu izolaciju. Kad nije hipohloritna tečnost namenjena sterilizaciji pitke vode, već na pr. za beljenje, suvišnom stvaranju pene lako je stati na put dodavanjem u elektrolizere s vremena na vreme neznatne količine petroleja. U svakom slučaju treba paziti da kupatila s polja budu čista, i s vremena na vreme treba ih prati vodom.

Kod primene smolastog dodatka u hipohloritnoj fabrici Petrogradskog Vodovoda, više puta je bilo opaženo da se platiniski listovi na onom nivou, gde se hipohloritna tečnost dodiruje sa vazduhom, jako zagrevaju, užare do crvenila, i ako to traje dugo a nisu preduzete potrebne protiv-mere, u posebnim tačkama užare do usijanja, tako da se stvaraju rupe. U odsustvu smolastog dodatka ove pojave nisu opažene. Doznije smo od smolastog dodatka uopšte odustali.

Slika 4.



Baterije elektrolitičkog odeljenja.

Hladjenje elektrolita.

Kao što je gore navedeno, da bi se postigli što bolji prinosi hipohlorita, mora se primeniti što veća gustina struje, koja 5—10 puta nadmašuje istu pri dobijanju gasnog hlora. Ali velika gustina struje jako povećava temperaturu elektrolita, koja po mogućstvu nesme nadmašiti 20°, da bi se izbeglo stvaranje znatnih količina hlorata i usled toga umanjene prinosa prema struji. Zbog toga u kupatilima ili u posebnim aparatima moraju biti postavljene naprave za hladjenje. Glomazne mašine za hladjenje ne primenjuju se u hipohloritnoj tehnici, i praksa se služi za hladjenje elektrolita tekućom vodom, a kod toga temperatura u svakom slučaju nesme nadmašiti 40°¹⁾. U Šuckertovim aparatima hladjenje elektrolita obično se postiže primenom staklenih cevi, kroz koje protiče hladna voda. Cevi se stave u aparat na put, kojim se kreće elektrolit.

Pošto se cevi kadkada slome, i tekuća voda dospe u celu bateriju, što povlači za sobom kvarenje elektrolita i zastoj u radu, bilo je celishodnije da se primeni drugi način hladjenja, specijalna kupatila za hladjenje, koja su po obliku i dimenzijama potpuno slična elektrolizerima. U ova kupatila stavljeno je sedam olovnih kutija, kroz koje prolazi hladna voda. Površina hladjenja svake kutije je 0,2 met². Težina celog olovnog hladnjaka (7 kutija) iznosi oko 30 kg. Srednja brzina proticanja vode je oko 6 lit. na minut kroz jedan hladnjak. Ukupni broj kupatila za hladjenje je 36. Dnevna potrošnja vode potrebne za hladjenje iznosi oko 300 met. kub.

Elektrolit, koji se hladi u dodiru sa olovnim kamerama, postupno prolazi kroz jedan ili dva elektrolizera, zatim, da bi se ohladio, kroz kupatilo za hladjenje, potom kroz sledeći elektrolizer i t. d. Uz ovakav način hladjenja uspelo je u Petrogradskoj hipohloritnoj fabrici da se temperatura održi ispod 35°. Docnije su kutije za hladjenje bile zamenjene sa spiralnim olovnim cevima, koje su jednostavnije po konstrukciji i kao hladnjaci su bili mnogo savršeniji.

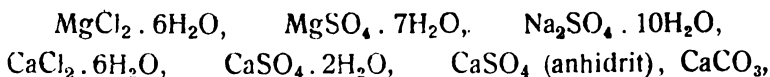
¹⁾ Nešto viša od 20° temperatura bezuslovno umanjuje prinos hipohlorita prema struji, ali s druge strane povećava sprovodljivost elektrolita i umanjuje napon na elektrodama.

So.

So, koja se primenjuje za elektrolizu, mora biti po mogućstvu čista i nesme sadržati primesa, koje smetaju glatkom toku procesa, ili umanjuju prinos hipohlorita.

Pošto se prinos produkata prema struji znatno umanjuje u prisustvu slobodne baze a osobito slobodne kiseline u rastvoru, to je sadržaj u polaznom materijalu u obliku primesa iole znatnijih količina rastvorljivih sulfata i karbonata kao: Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , Na_2CO_3 i tome slično, koji daju pri elektrolizi na katodi slobodnu bazu, a na anodi slobodnu kiselinu, apsolutno neželjen. Prisustvo sulfata u rastvoru vodi osim toga taloženju u kupatilima u obliku gipsa onih kalcijumovih soli, koje se dodaju za stvaranje dijafragme, što opet povlači za sobom prljanje kupatila. Znatna količina magnezijumovih soli, čak u obliku MgCl_2 , isto je neželjena, jer kod elektrolize one daju na katodi magnezijum-hidroksid, koji stvara neugodnu penu, koja prlja aparat i često prisiljuje da se obustavi rad. Najzad neželjeno je i prisustvo znatnijih količina mehaničkih primesa u soli čak i nerastvornih u vodi. Istina, poslednje se mogu lako odstraniti u rezervoarima za sleganje muteži, ali ovako odvajanje prvo komplikuje aparaturu, a osim toga znatne količine glinastih primesa produžuje trajanje sleganja muteži i povećava dimenzije rezervoara.

Najvažnije su primese kamene soli sledeće:



zemljaste i glinaste primese i voda.

Praksa je pokazala, da za normalni tok procesa za dobijanje hipohlorita sadržaj primesa u kamenoj soli ne sme nadmašiti sledeće norme:

- 1) Celokupna količina sulfata ne sme biti veća od jednog procenta (ili SO_3 ne više od 0,6%);
- 2) Celokupna količina magnezijumovih soli ne sme biti veća od 0,5%;
- 3) Nerastvornih u vodi primesa ne više od 0,5%;
- 4) Vlaga ne više od 1%.

Ove su norme bile prihvaćene u Petrogradskoj hipohloritnoj fabrici.

Sastav hipohloritne tečnosti i njeno konzervisanje.

U rezultatu elektrolitičkog procesa dobija se prozirna tečnost slabo obojena žućkasto-zelena sa karakterističnim mirisom. Ona uvek sadrži neraspadnut deo natrijum-hlorida, produkt elektrolize — hipohlorit, neku količinu hlorata i neznatnu količinu slobodne kiseline. Količine ovih supstancu zavise najpre od uslova elektrolize i konstrukcije elektrolizera, ali van sumnje je da elektrolit stajanjem isto tako menja svoj sastav, ako nisu preduzete mere za njegovo konzervisanje.

Natrijum-hipohlorit predstavlja vrlo nestabilnu supstancu, koja se lako raspada pod uticajem najraznovrsnijih, kadkada skoro neprimetnih faktora. Oksidi teških metala — gvoždja, nikla, kobalta, bakra, olova — razlažu ga katalitički. Razoravajuće dejstvuju takodje prašina, ulje, masne i uopšte organske supstance. Isto se opaža kad je prisutna slobodna kiselina kako za vreme elektrolize tako i pri čuvanju elektrolita. Evo zašto elektrolitička tečnost ni za vreme elektrolize ni posle nje, pri čuvanju elektrolita, ne sme da bude kisela. Količine hlorata, u koje slobodna hipohlorasta kiselina prevodi hipohlorit, neznatne u normalnim uslovima izvodjenja procesa, mogu postati veoma osetljive u slučaju neispravne elektrolize.

Zbog toga elektrolitičkoj tečnosti, prema koncentraciji slobodne hipohloraste kiseline, dodaje se za konzervisanje pri čuvanju neka količina lužine ili kreča. Obično je potpuno dovoljna doza od jednog grama lužine na litar hipohloritne tečnosti. Specijalni opiti, izvedeni u Petrogradskoj Hipohloritnoj fabrici, pokazali su da pri koncentraciji aktivnog hlora od 15 gr. na litar doza natrijum-hidroksida može da bude umanjena, a da ne ide na uštrb produktu, do $\frac{1}{4}$ grama na litar hipohloritne tečnosti.

Analiza hipohloritne tečnosti.

Za sastav hipohloritne tečnosti od značaja su:

- 1) količina aktivnog hlora,
- 2) količina slobodne kiseline (hipohloraste) ili lužine,
- 3) hlorat, po čijoj se količini može suditi o raspadanju hipohlorita,
- 4) jedinjenja alkalnih zemalja,
- 5) količina stranih primesa.

U praksi se obično ograničavaju na prva dva odredjivanja.

Odredjivanje aktivnog hlora ¹⁾.

Od svih metoda odredjivanja aktivnog hlora najčešće se primenjuju dve: jodometriska ²⁾ i titrisanje alkalnim rastvorom arsenaste kiseline ³⁾.

Jodometriski put je najzgodniji. Uzme se tačno 10 kub. cm. hipohloritne tečnosti, dodaje se dovoljna količina rastvora kalijum-jodida i zatim nekoliko kub. cm. razblažene sone kiseline ⁴⁾, a pri tome rastvor mora ostati proziran, i izlučeni jod titriše se rastvorom tiosulfata. Ako je poslednji napravljen tako, da 1 cm³ njegov odgovara 0,01 gr. hlora, to broj kubnih cm. tiosulfata, koji je potrošen na titrisanje, daje direktno u gramovima sadržaj aktivnog hlora u litru hipohloritne tečnosti.

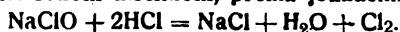
U fabričnim laboratorijama, gde se računa sa cenama reaktiva, koji se primenjuju, često se služe manje zgodnim ali jeftinijim načinom Penota. Određjena zapremina hipohloritne tečnosti titriše se alkalnim rastvorom arsenaste kiseline, a kraj titrisanja odredjuje se pomoću jodoškrobne hartije.

Količina aktivnog hlora može se još odrediti razlaganjem hipohlorita pomoću vodonik-superoksida odredjujući zapreminu kiseonika, koji se pri tome izlučuje.

Odredjivanje slobodne kiseline.

Za tačno kvantitativno odredjivanje slobodne hipohloraste kiseline (ili slobodne lužine) služi se metodom Foerster'a i Jorre. Tačno odmerenoj količini hipohloritne tečnosti dodaje se tačno odmerena zapremina (2 — 5 cm³) titrisane lužine (0,2 normal. natrijum-hidroksida) i zatim 10 cm. kub. vodonik-superoksida radi razoravanja hipohlorita ⁵⁾, da ne bi poslednji razorio indikator. Zatim se, dodavši nekoliko kapi fenolftaleina, titriše rastvorom sone kiseline, do jedva primetnog ružičastog tona. Isto tako samo bez dodavanja hipohloritne tečnosti odredjuje se sadržaj kiseline u rastvoru vodonik-superoksida. Razlika dvaju merenja daje sadržaj slobodne hipohloraste kiseline.

¹⁾ Pod aktivnim hlorom razume se onaj hlor, koj se oslobadja, kad se hipohlorit zakiseli sonom kiselinom, prema jednačini:



²⁾ Po Bunzenu i Vagneru.

³⁾ Po Penot'u.

⁴⁾ Razblaženje: od prilike jedan deo kiseline na dva dela vode.

⁵⁾ Prema jednačini: $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2.$

Potrošnja energije i soli.

Potrošnja energije u hipohloritnom procesu je u najtešnjoj vezi sa potrošnjom soli. I zbilja, težnja da se potroši što manje soli prisiljuje, da se elektroliza vodi tako, da se rastvoreni natrijum-hlorid što potpunije podvrgne razlaganju i pretvaranju u hipohlorit. Ovo zahteva vrlo sporo proticanje elektrolita kroz bateriju. Ali pri tome stvoreni hipohlorit uzima sve veće učešće u sprovođenju struje, a sam se podvrgava razlaganju, što je, samo se po sebi razume, spojeno sa bezpredmetnom potrošnjom energije. S druge strane, ako se želi da se što potpunije iskoristi električna energija i da se dobije što bolji prinos prema struji, mora se izbegavati koncentrisani rastvori hipohlorita, i radi toga se mora povećavati brzina proticanja rastvora soli kroz elektrolizere. U ovom slučaju zajedno sa neznatnom količinom stvorenog hipohlorita iz kruga dejstva se izvodi znatna količina nerazložene soli. Vidimo dakle, da dobijajući u soli gubimo u energiji i obratno, dobijajući u energiji gubimo u soli. Eto zašto pri jeftinoj energiji i skupoj soli izradjuju se koncentrisaniji rastvori hipohlorita, ne uzimajući u obzir manji prinos prema struji, samo da se uštedi u soli. Pri obratnom odnosu, t. j. skupoj energiji i jeftinoj soli, izradjuju se slabiji rastvori hipohlorita, a pri tome se troši so a šteti energija.

U vezi sa gore navedenim, prinos prema struji, kod nedovoljnog iskorišćenja soli i vrlo niske koncentracije aktivnog hlora, dostiže u dobrim aparatima 95%, pri visokoj pak koncentraciji aktivnog hlora (20—30 gr. na litar), čak i u najboljim aparatima pada do 70%, a u nekim sistemima spušta se do vrlo niskog nivoa. Da bi se dala prestava o zavisnosti izmedju koncentracije dobivenog hipohlorita, prinosa prema struji, potrošnje energije i soli, dole se navodi tablica, koja ilustruje rezultate dobivene sa aparatom Ettela i sa aparatom Kellnera najnovije konstrukcije.

Što se tiče napona, to isti za dobijanje hipohlorita teoriski ne premašuje 1,7 volti. Ali praktički, radi postignuća većih gustina struje, sa kojima se mogu dobiti dobri prinosi hipohlorita, mora se primeniti napon od 5—7 pa čak do 8 volti.

Uzimajući u obzir da jedan amper-sat teoriski daje 1,322 grama hlora, lako je izračunati, da je teoriska potrošnja energije na jedan kilogram aktivnog hlora jednaka 1,25 kilovat-sati.

Konzcentracija hipohlorita u gramovima aktivnog hlora	Prinos prema struji u %.	Na 1 kg. aktivnog hlora potrošeno:	
		kw-časova.	kg. soli.
Aparat Ettel'a, rastvor soli 15 Bomé'a (oko 17%):			
2,55	95,0	3,31	68,3
5,90	72,1	4,35	29,5
10,50	61,9	4,88	16,6
14,31	52,8	5,98	12,16
Aparat Kellnera, 10% rastvor soli:			
3,41	81,7	4,61	29,30
7,80	75,6	5,00	12,81
13,23	68,7	5,49	7,56
19,45	55,4	6,82	5,14

Međutim u instalacijama, koje rade praktički, potrošnja energije pri koncentraciji aktivnog hlora od 10 grama na litar, nikada nije manja od 5 kilovat-sati na 1 gram aktivnog hlora, iz gore navedenih uzroka. Obična je potrošnja energije čak veća i jednaka 6—7 pa čak 9—10 kilovat-sati.

Isto tako i potrošnja soli, koja se teoriski izračuna kao 0,82 kg. na 1 kg. aktivnog hlora, u praksi je retko manja od 5 kg. Obična pak norma za potrošnju soli jednaka je 7, a diže se kadkada i do 10 kg. na 1 kg. aktivnog hlora.

Gustina struje na platinskoj anodi ne sme nadmašiti 7000—8000 ampera na metar kvadratni, na ugljenoj katodi ona se ne sme dići iznad 1500 ampera.

Gore navedeni brojevi pokazuju da hipohloritni proces sam po sebi, uzet van uporedjenja sa drugim načinima dobijanja aktivnog hlora, veoma je malo ekonomičan. Utilizacija energije koleba se u njemu u granicama 15—20%, a utilizacija soli svega do 10—15%. Ako je on ipak našao veliku primenu u praksi, on to naravno duguje svojim drugim vrlinama.

Rad hipohloritne fabrike Petrogradskog Vodovoda.

Pojam o radu hipohloritne fabrike Petrogradskog Vodovoda može da da izvadak iz fabričnog dnevnika, koji je uzet za prvu trećinu marta 1917. godine. Brojevi su sredjeni u sledeću tablicu:

Izvadak iz fabričnog dnevnika.

Mart 1917 g. Datum.	Srednja koncen- tracija hi- pohlorita u gr. ak- tivnog hloru na litar.	Srednji napon na bateriju u voltima	Potrošeno svega za elektrolizu		Izradj.no svega aktivnog hloru u kgr.	Prinos prema struji u o/o	Na 1 kgr. aktivnog hloru potrošeno	
			energije u kw-sat.	soli u ki- logra- mima			energije u kw-sat.	soli u ki- logra- mima.
1	16,1	119,0	2197	1593	348,7	59,6	6,30	4,57
2	16,5	112,0	2106	2789	357,6	63,0	5,88	7,80
3	17,6	112,6	2288	1992	382,1	59,3	5,98	5,21
5	17,8	114,0	2298	2789	386,4	60,4	5,94	7,21
7	17,1	111,8	2307	1992	372,3	56,8	6,19	5,35
8	17,2	114,0	2342	2390	373,6	57,3	6,26	6,39
9	16,7	114,8	2346	2390	362,3	55,9	6,47	6,59
10	16,5	114,0	2223	2390	358,2	57,9	6,20	6,67
Svega			18107	18325	2941,3			
Prosječ- no za čitavu periodu	17,3	114				58,5	6,15	6,22

Za posmatranu periodu baterije su radile prosečno sa na-
ponom od 114 volti, što kod 17 aparata daje prosečno 6,7 volti
na aparat.

Srednja koncentracija hipohlorita bila je jednaka 17,3 gr.
aktivnog hloru na litar hipohloritne tečnosti.

Ukupno je dobiveno 2.941 kg. aktivnog hloru, a potrošeno
18.107 kilovat-sati i 18.325 kg. soli. Ovo daje na 1 kg. aktivnog
hloru potrošnju energije od 6,1 kilovat-sati i potrošnju soli od
6,2 kg. Srednji prinos prema struji — 58,5% mora se uzeti
kao povoljan.

Dva broja su značajna za karakteristiku rada svake hipohloritne instalacije: to su brojevi, koji daju količinu energije i količinu soli potrošenu za dobijanje 1 kg. aktivnog hlora. Za hipohloritnu fabriku Petrogradskog Vodovoda ovi su brojevi sledeći:

na 1 kgr. aktivnog hlora: 6,1 kilovat-sat i 6,2 kgr. soli.

Za rad velike fabrike¹⁾ ovi su brojevi veoma povoljni.

Što se tiče ljudske radne snage, to je ovde, kao i u drugim elektrohemijским preduzećima, dovoljan neznatan broj radenika. U Petrogradskoj fabrici ceo posao su obaljavali 2 radenika u smeni uz 1. mehaničara. Tehnički nadzor bio je poveren jednom od inženjera Opštinskog Vodovoda, koji je bio stručnjak za elektrohemijske procese.

Skladište soli.

Za čuvanje rezerva soli bila je sagradjena pored fabrike drvena baraka sa površinom od 216 m² i visinom od 2,7 metara. Zapremina izlazi na taj način 600 kub. metara, što odgovara od prilike 560.000 kilograma soli. Pri radu fabrike sa potpunim kapacitetom rezerva soli je dovoljna od prilike za 4 meseca.

Elektro-generatorsko odeljenje.

Potreba glavnog vodovoda u aktivnom hlору bila je određena sterilizacijom do 300.000.000 litara vode dnevno, što uz doziranje od 2 miligrama na litar daje 560 kilograma aktivnog hlora. Ova količina mogla je biti izradjena pri neprekidnom radu sviju 4 baterija elektrolizera.

Prema projektu, potrošnja energije bila je uzeta 7,5 kilovat-sati na 1 kilogram aktivnog hlora. Uz potpunu dnevnu produkciju fabrike od 560 kilograma aktivnog hlora, potreban kapacitet se izražava sa 180 kilovat-sati. Radi toga je bilo projektovano da se instalise jedan dizel-motor sa kapacitetom od 300 konja i dinamo, koji je neposredno vezan sa motorom kapaciteta od 200 kilovata. Kao rezervni agregat bio je projektovan jedan umformer kapaciteta od 175 kilovata. Ali detaljno proučavanje tržišta pokazalo je da nema nikakve nade da se u iole bliskoj budućnosti dobije projektovani 200 kilovatni dizelni

¹⁾ Hipohloritna fabrika Petrogradskog Vodovoda je najveća hipohloritna instalacija u Rusiji.

agregat. Morao se zameniti sa trocilindričnim dizel-agregatom od 225 konja sa 180 obrta u minuti. Kapacitet, koji je nedostajao, bio je popunjen drugim četiricilindričnim motorom od 200 konja sa 275 obrta u minuti, koji je kupljen gotov od stovarišta u Štokholmu. Na taj način ukupni instalisani kapacitet postao je 425 konja. Suvišak u kapacitetu prema onome, koji je bio potreban za hipohloritnu fabriku, bio je iskorišćen za potrebu Glavnog vodovoda.

Što se tiče električnih mašina, pošto nije bilo nikakve nade dobiti iste sa neposrednom vezom, i to potrebnog kapaciteta i obrtaja bilo je odlučeno uzeti dve brzohodne dinamo-mašine sa kapacitetom po 100 kilovata. U prvoj prilici one bi se zamenile sa novima, odgovarajućih kapaciteta i obrtaja.

Generatorsko odeljenje je bilo instalirano na mestu bivših prostorija za kotlove V. odeljenja Glavnog vodovoda, u kojima su bili izvedeni zidarski radovi — uklanjanje starih postolja pod kotlovima i kopanje poda u dubini od 4 met. po čitavoj površini prostorije. Dimenzije prostorije: $13,5 \times 13,5 \times 6$ metara. Plan i dimenzije elektrogeneratorskog odeljenja prikazani su na crtežu (3). Zbog trešenja u okolnim zgradama, koja su bila primećena za vreme rada drugih dizel-motora u glavnom vodovodu, bilo je odlučeno da se pri instalaciji dvaju dizel-motora u hipohloritnoj fabrici preduzmu mere predostrožnosti, kako bi se izbegle slične pojave.

Pod betonsko postolje motora, koje je ležalo na podlozi od armiranog betona, bili su namešteni betonski stubovi sagrađeni po Štrausovom sistemu.

Pošto su stubovi bili spušteni u tle na dubinu od 6,5 met. a visina postolja i podmetača bila je oko 3,5 met., to se potresi izazvani radom motora prenosili na dubinu od 10 met. Zahvaljujući tome potresi se nisu osećali na okolnim zgradama. Da bi se izbegli isti potresi u samoj fabrici, pod generatorskog odeljenja bio je sagrađjen na posebnim gredama i stubovima od armiranog betona, izolovanim od postolja dizel-motora.

Radi boljeg osvetljenja u krovu su bili napravljeni prozori. Pod je bio popločan metlahskim pločama.

Kao što je gore navedeno, u fabrici su bila instalisana 2 dizel-motora, koji su bili spojeni prenosnim kajišima sa dinamo-mašinom, jednosmislene struje napona od 120 volta, po 850 ampera svaka. Struja iz generatora prenosila se pomoću ne-

izolovanih kablova, smeštenih u podrumu mašinske prostorije, na razvodnik, odakle je prenošena preko četiri grane u elektrolitičko odeljenje.

Rezervoar za naftu.

Radi čuvanja rezervne nafte, u dvorištu, pored elektrogeneratorskog odeljenja, bio je sagradjen podzemni rezervoar od armiranog betona za 25 tona nafte. Pošto je pri radu sa punom produkcijom, dnevna potrošnja nafte bila oko 1250 kg., to je ovakva rezerva nafte zadovoljavala potrebe fabrike za dvadeset dana.

Zaključak.

Instalacija elektrolitičke hipohloritne fabrike bila je za Petrogradski Vodovod od znatnog interesa u mnogom pogledu.

1) Hipohloritna fabrika je činila vodovod potpuno nezavisnim od fabrika, koje su izradjivale hlorni kreč, a prema tome i od stanja hlornog tržišta, što je bilo od osobite važnosti za vreme rata, kad je ovo tržište bilo u osobito teškom položaju.

2) Godinu dana posle puštanja fabrike u rad, opštinski vodovod je imao potpuno amortizovanu fabriku za elektrolitičko dobijanje natrijum-hipohlorita, a pri tome je sama platina imala vrednost oko 40.000 zlatnih rubalja (sada oko 1.100.000 din.).

3) Primena aktivnog hlora, ne u obliku čvrstog kreča, nego u obliku gotovog rastvora natrijum-hipohlorita, znatno je uprostita i olakšala rad u sterilizacionom odeljenju Glavnog Vodovoda, jer teški i štetni po zdravlje radnika posao rastvaranja hlornog kreča, potpuno je otpao. S tim zajedno je uprošćeno, a postalo i tačnije, doziranje aktivnog hlora.

Ako se uzme u obzir:

1) da je hipohloritna fabrika Petrogradskog Vodovoda najveća hipohloritna fabrika u Rusiji,

2) da je sagradjena u ratno vreme,

3) da eksploatiše jedan od onih elektrohemijskih procesa, čije detalje zainteresovani tehnički krugovi uvek drže u tajnosti,

4) da je stvorena naporom isključivo ruskih tehničara i većim delom iz ruskog materijala —

to se njena instalacija mora smatrati, kao jedan od nesumljivih uspeha ruske tehnike, koja je u teškom momentu života zemlje, umela da se brzo prilagodi prilikama i reši pitanje materijala potrebnog za sterilizaciju pitke vode — pitanje, koje je bilo tako važno u ono doba za Petrograd.

Rezime.

Detaljno je opisana instalacija za elektrolitičko dobijanje natrijum-hipohlorita sa kapacitetom 600 kg. aktivnog hlora dnevno. Dati su crteži elektroda, kupatila, baterija a isto tako i elektrolitičkog i elektrogeneratorskog odeljenja. Osim toga opisani su različiti detalji rada. Za dobijanje 1 kg. aktivnog hlora Petrogradska fabrika je trošila 6,1 kwč. i 6,2 kg. soli.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Installation für elektrolytische Gewinnung von Natriumhypochlorit an der Petrograder Wasserleitung

von

N. A. Puschin und M. G. Kauchtschew.

Es wurde die Petrograder Installation für die elektrolytische Gewinnung von Natriumhypochlorit, mit einer Kapazität von 600 kg. aktiven Clors täglich, eingehend beschrieben. Die Zeichnungen der Elektroden, der Bäder, der Batterien, sowie der Elektrolytischen — und der Elektrogeneratorabteilung wurden beigegeben. Ausserdem wurden verschiedene Einzelheiten des Verfahrens beschrieben.

Zaprimljeno 1. juna 1930.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the need for a systematic approach to data collection and the importance of using reliable sources of information.

3. The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the collected data. It discusses the various statistical and analytical tools that can be used to identify trends and patterns in the data.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the findings and the need for further research. It emphasizes that the results of the study should be used to inform decision-making and to guide the development of policies and procedures.

5. The fifth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions of the study. It highlights the main points of the research and the implications for the organization and the industry as a whole.

ENGLJESKA-JUGOSLAVENSKA

Destilacija drva d. d. Teslić

proizvodi suhom destilacijom:

Bukovi retortni ugali, Sirčetnu kiselinu jestivu i tehničku. Žestu za denaturisanje. Metilni alkohol. Formol. Sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova. Ulja za impregniranje. Čisti kreozot.

Proizvodi na pilani:

Meku jelovu smrekovu i borovu građju, raznovrsne sanduke i bukovi pareni i nepareni materijal.

ИЗДАВАЧКА КЊИЖАРА ГЕЦЕ КОНА У БЕОГРАДУ

Препоручује своје књиге из области Хемије и Физике:

	Дин.
Stock Dr. A. i Dr. Stähler: Praktikum iz anorganske kvantitativne analize. Са 3. нем. издања превео и надопунио Д. Владимир Његован	30
Холеман Др. Ф.: Уџбеник органске хемије за студенте универзитета и високих тех. школа. Прво срп. издање по 17. нем. преводу	140
Хеч Ф. Х.: Минералогија. Превео и удесио за наше прилике М. П. Луковић	40
Михајловић Др. Јеленко: Експериментална физика са метеорологијом. Уџбеник за више разреде средњих школа са 710 слика у тексту	40
Ломел-Кениг: Експериментална физика за слушаоце универзитета са 456 слика у тексту	100
Станојевић А.: Хемија са основима минералогije са 47 слика у тексту. Седмо издање	20
Станојевић А.: Хемијска технологија. Основи, методе и производи хемијске технике. По Др. А. Саксу са 11 нем. издања	24

Осим напред наведених књига примамо поруџбине и на сваку другу књигу, ма на ком језику била, у колико та књига није распродата.

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

БЕОГРАД

8. КНЕЗ МИХАЈЛОВА УЛ. 8.

Извештава г. г. хемичаре и индустријске лабораторије да отвара одељење за целокупан лабораториски и фотографски материјал

Цене које Вам пружа наше предузеће исте су као да сами поручујете материјал, од произвођачких кућа.

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

БЕОГРАД

8. КНЕЗ МИХАЈЛОВА УЛ. 8.

КАРЛ ОПЕНХАЈМЕР.

АНОРГАНСКА ХЕМИЈА

Са 12. немачког издања превео Вук Р. Врховац, Београд.

Стр. 318 + XVI. Цена 75 дин.

Познати берлински професор Dr. phil. et med. Карл Опенхајмер написао је већ поодавно своју «Анорганску Хемију», која је убрзо постала најомиљенија хемија међу студентима. Прегледно и јасно написана, а снабдевена увек најновијим научним резултатима, ова хемија доживела је у Немачкој већ 12 издања. То најновије 12. издање изашло је сада и на нашем језику у одличној опреми. Намењена је у првом реду студентима, којима хемија није главна струка, дакле медицинарима, фармацеутима агрономима, архитектима и т. д. У општем делу, коме је писац посветио главну пажњу, нарочито се истичу најновији резултати истраживања о структури атома, о спектрима, редном броју Z, која су од епохалног значења за развитак модерне хемије. Специјални део је концизно написан и лако се чита. Цела књига је удешена тако, да пружи јасну слику духа који влада у модерној хемији. Нашим студентима, који већ одавно осећају потребу за једном новом и прегледно написаном хемијом, ова одлична хемија врло ће добро доћи. А и иначе, у нашој оскудној хемијској литератури попуниће једну осетну празнину.

ИЗДАЊЕ С. Б. ЦВИЈАНОВИЋА — БЕОГРАД.