
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.

GoogleTM books

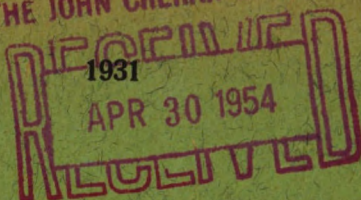
<http://books.google.com>



R 6544

Књига 2.

THE JOHN CRERAR LIBRARY



Свеска 1.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie

Уредник проф. Н. ПУШИН

Редакција:
Београд, Топличин Венац, 21-А

Rédacteur prof. N. PUŠIN,
Topličin Venac, 21-A, Beograd

БЕОГРАД

1931

САДРЖАЈ:

	Стр.
1. М. Samec: Prof. baron Ignjације Majdelj, nekrolog . . .	3
2. Некролози: Драгомира Данића и Станоје Станојевића	6
3. М. Мокрањац: Дејство никла и кобалта на развој нижих биљака-гљива. Специјална студија овог деј- ства на гљиву <i>Aspergillus Niger</i>	9
4. Н. Пушин и Д. Ковач: Растворљивост калијум-пер- рената у води и неке физико-хемиске константе његових раствора	25
5. Ѕ. Miholić: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Gor- njem Gaberniku	33
6. Д. Ладањ: Начин распознавања пастеризованог, 'ку- ваног или стерилизованог млека	57
7. Годишњи извештај Управе Хемиског Друштва Кра- љевине Југославије	61
8. Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југо- славије	63

Редакциони Одбор:

Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Леко, др. В. Николић,
др. Ф. Подбрежник, проф. Н. Пушин.

Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије је једно-
времено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту
и примењену хемију.

Књига 2.

1931

Свеска 1.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie

Уредник проф. Н. ПУШИН

Редакција:

Београд, Топличин Венац, 21-А

Rédacteur prof. N. PUŠIN,

Topličin Venac, 21-A, Beograd

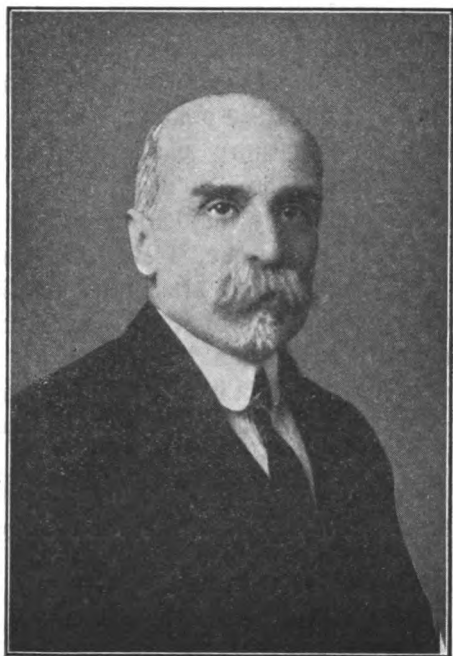
БЕОГРАД

1931

БЕОГРАД .
Штампарија „Прогрес“, Д. Н. Пијуковић—Жоржа Клемансо 25.
1931

† Prof. baron IGNJACIJE MAJDEL

Dvadeset trećeg decembra 1930. god. podlegao je akutnoj infekciji inž. baron Ignjacije Majdel, vanredni profesor za opštu i anorgansku hemiju na tehničkom fakultetu Universiteta u Ljubljani. Praznina, koja je nastala nestankom ovog stuba ljubljanske



hemiske škole, ogromna je: „anorganska hemiska tehnologija“, „anorganska hemisko-tehnička analiza“, „mašine i aparati u hemiskoj industriji“, „metalurgija“, „enciklopedija metalurgije“svi ti predmeti izgubili su energičnog zastupnika odanog znanju i

nauci. Profesorski zbor izgubio je svog druga i prijatelja, a studenti svog dobrog, zaista zaslužnog učitelja.

Prof. inž. I. Majdel rođen je 1874. g. u Carskom Selu kod Petrograda iz ugledne plemićske porodice i svi su uslovi bili takvi, kao da mu je sudbina dodelila veliku vojničku karijeru. Svoju stručnu spremu stekao je na Visokoj Tehničkoj Artiljeriskoj školi u Petrogradu i godine 1901. dobio titulu vojnog inženjera. Među profesorima ruskih visokih škola, koje su bile odlično organizovane, nalazili su se takođe veliki naučnici. U tom pogledu pokojni Majdel imao je naročitu sreću. Međ njegovim profesorima nalazili su se naučnici svetskog glasa, kao što je veliki hemičar Mendelejev i metalurg Černov. Veliki duh ovih naučnika je uticao toliko na dušu pokojnika, da ih je ovaj uvek imao pred očima.

Po završenoj visokoj školi počeo je mladi inženjer Majdel svoju karijeru kao artiljeriski oficir. Za celo vreme svog života, odan svojim principima, Majdel se strogo predao svom pozivu, u kome se odlikovao kao osobito talentovan i stručno spreman radnik. Tako je bio pozvan za profesora na Visoku Vojnu Tehničku školu u Petrogradu. Tu je pokojnik mnogo radio kao profesor na naučnom polju i uskoro je stekao gias odličnog stručnjaka u oblasti artiljerisko-tehničkih nauka.

Kad je započeo svetski rat, Majdel je stupio aktivno u armadu i kao uvek, pažljivo i bez greške, vršio je svoju tešku dužnost prema domovini besprekidno do kraja rata. Kao izvanredni oficir i stručnjak postigao je najviši vojnički položaj, odlikovan je visokim odlikovanjima i unapređen za generala, a kao inspektor artiljerije zapadnog ruskog fronta imao je prava komandanta armije.

Revolucija u Rusiji uništila je sva dela pokojnika; oduzela mu je sve njegove materijalne i moralne uspehe i postavila ga je pred tešku zadaću da započne sve ponovo. Bio je primoran da emigrira, bez sretstava za život, bez nade na bolju budućnost u starosti, kada snaga napušta čoveka.

I pored svega toga nije ga napustila njegova duševna snaga. Sudbina ga je dovela godine 1921. u Jugoslaviju u belu Ljubljanu. Učenik Mendeljejeva i Černova tražio je mesto, gde bi započeo ponova svoj naučnički rad.

Ovo su reči, s kojima je stupio pred pisca ovih redova: „Gospodine, Vi me ne poznajete, ja sam inženjer tehnolog I. Majdel, bivši profesor Visoke Vojne Akademije u Petrogradu. Ja znam da radim. Dajte mi prilike da radim, a zatim me upotrebite za ono, za šta mislite da sam sposoban“.

Tada je bilo upražnjeno mesto asistenta na hemiskom institutu, i on ga je primio bez razmišljanja. Od prvog dana stalno je bio skroman i neumoran pomoćnik toga instituta. U početku je vodio vežbe iz fizičke hemije i uređivao laboratoriju za anorganske hemisko-tehničke analize. 1923. godine je postao docent a 1928. vanredni profesor za opštu i anorgansku hemiju.

Njegov delokrug je rastao iz godine u godinu. Početna predavanja su bila posvećena metodici fizičko-hemiskog i tehničko-analitičkog rada; uskoro je primio g. Majdel katedru za metalurgiju i najzad tehnička predavanja o mašinama i postrojenjima u hemiskoj industriji. Zatim je preuzeo takođe enciklopediju metalurgije na rudarskom oteku i tamo mu je bila poverena organizacija laboratorije za metalurgiju.

S puno truda počeo je pokojnik taj rad i odmah se ispoljio kao učenik vredan svojih gore pomenutih velikih učitelja — naučnika. Za kratko vreme je s ograničenim sretstvima i sa malo prostora odlično organizovao tu laboratoriju, koja je sada tako uređena, da su se već započeli u njoj naučni radovi, kao i rešavanje praktičnih problema, koji se tiču našeg rudarstva. U projektu je imao celokupni dalji razvoj laboratorije, koja bi sigurno postala jedna od najvažnijih institucija te vrste. Značajno je za pokojnika, da je pri organizovanju svojeg laboratorija pre svega obraćao pažnju na naučnu stranu, i u tom pravcu je njegov rad potpuno odgovarao duhu razvoja moderne tehnike.

Ako je već čudnovato, da jedna osoba fizički savlada toliki teret, onda je to tim veći dokaz neobičnog duševnog kapaciteta pokojnikovog rada, jer je svako od njegovih predavanja samo za sebe predstavljalo umno delo, koje se zasnivalo na glavnim principima fizičke i opšte hemije. Nijedan proces bez objašnjenja njegove fizičko-hemiske osnove, nijedan analitički propis bez razumevanja stvarne uloge materija, koje sudeluju u reakciji.

Analitički rad, usred koga je Majdel stao u svojoj saradnji na Ljubljanskom Universitetu, bio mu je razlog za razna analitičko-hemiska ispitivanja, čije je rezultate objavljivao delom u *Zeitschrift für anal. Chemie*, a delom u Tehničkom listu i Arhivu za hemiju i farmaciju. Želja, koja je vodila Majdela u ovom pravcu naučnog delanja, bila je približiti se jedinstvenoj i jednostavnoj metodi za kvantitativnu hemisku analizu kationa. Bio je duboko uveren da će postići taj cilj, i bilo je prijatno slušati njegove misli o tome prilikom raznih diskusija.

Drugi cilj Majdelovog rada je bio sistematika elemenata. Uređivanjem atoma po specifičnoj toploti Majdel je došao do neočekivanih pravilnosti; to je bilo moguće i matematički iskoristiti, i na tome putu došao je Majdel do saznanja, da je zavisnost atomske toplote od temperature za sve elemente u čvrstom stanju data jednim i istim matematskim izrazom. U tom izrazu postoje dva parametra, zavisna jedan od drugoga, a ta međusobna zavisnost je za sve slučajeve definisana sa dve jednačine. Pomenuti parametri su periodična funkcija rednog broja atoma isto tako kao što su to i atomske zapremnine, tačke topljenja i dr. Po Majdelu svi elementi se mogu podeliti na dve klase. Elementi jedne klase pokoravaju se Dilon-Ptitovom zakonu, dok elementi druge klase obično od njega odstupaju. Majdelove jednačine zahtevaju za svako rešenje jednu posebnu apsolutnu nultu tačku, postulat, koji bi zahtevao temeljnu reviziju sadašnjih rešenja termičkih konstanta.

Usred toga rada zadesila je Majdela iznenadna smrt. Na svim putevima, po kojima su se kretale njegove misli, stoje tek procvetale stabljike, mlade i pune duševne snage, svrstane i uredene do poslednjeg detalja, putokaz onog koji nas je ostavio, svima koji će da produže njegove radove i razmišljanja.

Težak udes za njegovu familiju, velika žalost za napušteni fakultet, a sreća za njega; doživeo je uspon svoje životne linije; svako ko ga je poznao nosi u sebi bol zbog ovog gubitka. Poštovanje, divljenje i ljubav okružuju sliku, koju nam je ostavio.

Prof. Dr. M. Samec.

† ДРАГОМИР ДИНИЋ

шеф Завода за Испитивање Материјала при
Министарству Саобраћаја

Пок. Динић родио се 1886 год. у Жабарима (код Пожаревца). Гимназију је свршио у Пожаревцу, а Универзитет у Београду. Његовом иницијативом и под његовим вођством основано је „Удружење студената хемичара“, чији је и први претседник био. Тако исто пок. Динић био је један од оснивача „Удружења студената природњака“.

По завршетку студија пок. Динић био је све до рата професор гимназије у Ћуприји и Параћину.

За време рата видимо га први пут у служби наших жељезница, и то у Француској, као наставника наше Жељезничке Школе у Туру од 1916 до 1919. год.

У Француској пок. Динић почео се интересовати за економну службу француских жељезница, обилазио је њихове лабораторије и институте. Ту је у њему сазрела идеја да при повратку у домовину организује завод за испитивање жељезничког потрошног материјала и жељезнички музеј. Тој идеји посветио је он последњих десет година свог живота све своје знање и умење.

Вративши се у домовину 1919. г. пок. Динић радио је првих година као административни чиновник Министарства Саобраћаја, но није заборављао свој циљ. Стално је писао и говорио о потреби оснивања Завода за Испитивање Материјала. Први успех је био кад је 1920. г. издејствовао да се према његовом предлогу и списку набаве на рачун репарација апарати и остали најпотребнији прибор за хемиско-механичку лабораторију Министарства Саобраћаја. Питање, где би се тај завод сместио, није међутим било још решено. Тек 1924. г. одобрен је кредит од 800,000. — динара за зидање зграде у којој се данас налази Завод. Почетком 1925. г. отпочето је зидање, које је пок. Динић свакодневно надгледао, тако да је се октобра месеца исте године већ могло да отпочне с радовима у лабораторији.

Сада се пок. Динић потпуно предао организацији рада у Заводу, што није био лак задатак. Поред овог свог главног посла пок. Динић је сарађивао на изради техничких услова за жељезнички потрошни материјал.

Судбина је хтела да нам га одузме баш сада када је после свршене организације била неопходно потребна његова драгоценна сарадња за решавање читавог комплекса проблема, које Министарство Саобраћаја поставља хемичарима у нашој проширеној Држави.

† СТАНОЈЕ СТАНОЈЕВИЋ

шеф београдске општинске лабораторије

Станоје Станојевић рођен је 1889. год у Београду. Гимназију и универзитет (технички и философски факултет)

похађао је у Београду, а студије своје завршио је у Тулузи 1919 год. Затим ступа у царинску лабораторију у Београду. После кратког времена постаје шеф хемиске лабораторије на Царинарници у Скопљу, на коме је положају остао све до 1927. год. Те године буде постављен за шефа Општинске Хемиске Лабораторије у Београду, на коме га је положају задесила и смрт.

Дејство никла и кобалта на развој нижих биљака — гљива. — Специјална студија овог дејства на гљиву *As- pergillus Niger*

од

Др. М. Ст. Мокрањца.

I. ОПШТИ ДЕО.

Хемијски састав живих бића одавно је био предмет многих испитивања. Постоји велики број радова, где је ово питање свестрано третирано. Међутим ипак пада у очи да је, свакако под утицајем великог напретка органске хемије у другој половини прошлог века, нарочита пажња била обрађена органским једињењима, која су улазила у састав живих бића, а специјално биљака. Из биљака су изоловане разне органске материје, киселине, соли, алкалоиди, гликозиди и т. д. А на елементарни састав биљака није се обратила толика пажња. У главном је било утврђено да у састав биљака и животиња улази стално изванредан број хемијских елемената (око 13 разних метала и металоида). Међу те елементе на прво место долазили су угљеник, кисеоник, водоник и азот, као главни саставни делови органских материја, па за тим још сумпор, фосфор, калцијум, натријум, калијум, магнезијум, мање количине гвожђа, па онда хлор, и флуор, који, као што је већ било доста одавно познато, чини саставни део зубне глеђи. Ово су дакле били у главном хемијски елементи, о којима се водило више рачуна. Приликом разних испитивања наилазило се до душе по каткад и на још који други елемент, али је присуство таквих елемената сматрано као акцидантелно, и на њих се није обраћала пажња. Ако потражимо у литератури податке о квантитативном елементарном саставу живо-

тиња и биљака наићићемо на разне радове, у којима се увек наводе само горе набројани елементи.

Тако н.пр. изнећу овде једну таблицу са елементарним саставом шећерне репе.

Елементарни састав шећерне репе.

О . . 79,02%	Са . . 0,05%	К . . 0,32%
С . . 9,04	С . . 0,012	Cl . . 0,06
Н . . 10,08	Р . . 0,040	Mg . . 0,03
N . . 0,30	Na . . 0,044	
Свега . . 99,896		

Из ове таблице видимо да нам до сто претиче још врло мало, свега неколико сантиграма. Међутим у том малом остатку налази се још већи број разних хемијских елемената, о којима се раније није ни мало водило рачуна. Али данас се почиње озбиљно да води рачуна и о тим минималним количинама разних елемената, који улазе у састав живе материје. Данас постоји већ доста велика литература у погледу присуства ових минималних количина разних хемијских елемената код живих бића.

За извештан број ових елемената данас се већ поуздано зна да играју видну улогу у разним биолошким и физиолошким процесима. Ове елементе, који се налазе у живим бићима у минималним количинама — количине које се најчешће крећу између неколико десетих и неколико стотих делова од милиграма, на сто грама суве супстанце — а који могу да играју видну улогу у физиолошким процесима, француски научник, и мој уважени професор G. Bertrand, назвао је „хемијски бескрајно малим“. То име дао је због извесне сличности у дејствовању ових метала са начином дејства фермената. Тако на пример данас је утврђено многим радовима да цинк игра у извесним случајевима веома важну улогу код развијања биљака, па и животиња. Други један елемент, за који се већ одавно знало да игра видну улогу и у биолошким процесима јесте манган. G. Bertrand¹⁾ је доказао да манган улази као активни саставни део диастазе лаказе. Лаказа је, као што је познато, једна диастаза, која је јако распрострањена код

¹⁾ G. Bertrand: C. R. 118, p. 1215; C. R. 120, p. 266; C. R. 121, p. 166; C. R. 121, p. 132.

живих бића, где се њеним посретством врше разне оксидације. Тако на пример свима је познато да кад засечемо јабуку, свеж пресек је бео, али дужим стајањем јабука на том месту постаје отворено мрке боје, што долази услед оксидације извршене баш посретством ове диастазе, лаказе. Могао бих навести још и друге случајеве, где је већ доказано активно учешће ових минималних количина елемената, које смо мало час назвали хемијски бескрајно малим, али би ме то одвело сувише далеко.

У главном дакле последњих деценија у биолошкој хемији обраћа се већа пажња овим минималним количинама елемената, на које се наилази у живим бићима, и за чије се присуство раније држало да је акцидантелно. Данас се за већи број тих елемената зна да чине нормални саставни део биљака и животиња, а за изванредан број међу њима зна се да могу да играју и важнију физиолошку улогу код живих бића.

Међу елементе, за које је утврђено да се нормално налазе у живим бићима, долази и никел и кобалт, које смо проф. G. Bertrand¹⁾ и ја нашли у свим биљкама. После ових истраживања ја сам ставио себи у задатак да изближе испитам дејство никла и кобалта на развој биљака, пошто је већ било утврђено да се исти налазе у свим биљкама.

За прва истраживања узео сам гљиву *Aspergillus Niger*, која је врло подесна за ову врсту експеримената, и са којом је још 1870 године Raulin²⁾ вршио своја класична испитивања, где је први пут било доказано да минималне количине једног метала, у овом случају цинка, који се обично сматра као штетан, могу веома повољно утицати на развој једне биљке.

Овде ћу изнети резултате тих својих првих истраживања.

* * *

Дејство никла и кобалта на биљке у опште било је до сада у главном испитивано у погледу штетног дејства ових метала на развој биљака. Тако је још Haselhoff³⁾, испитујући штетно дејство соли никла и кобалта, нашао да је раствор-

¹⁾ C. R. 175, 1922, p. 458; Bull. Soc. Chim. 37, 1925, p. 554; Bull. Soc. Chim. 47, 1930, p. 315.

²⁾ Raulin: Thèse, Paris, 1870.

³⁾ Haselhoff. Landw. Jahresb. 22, 862 (1894).

који садржи 5 мгр. никла на литар довољан да спречи развијање кукуруза. Што се тиче кобалта Haselhoff је нашао да је његово штетно дејство још јаче.

Richards¹⁾ је још 1897 године вршио испитивање дејства разних минералних соли на развијање *Aspergillus*, и нашао је у извесним случајевима да су и никел и кобалт имали извесно повољно дејство у погодним концентрацијама. 1927 године A. Niethammer²⁾ је дала један рад, којим је хтела да покаже да се тако звани Arndt-Schulz-ов закон не може генералисати, и да се према томе не може сматрати као закон. По том Arndt-Schulz-овом закону код сваког отрова, у погледу физиолошког дејства, могу се разликовати три фазе. Сваки отров, који у извесним већим количинама изазива штетно физиолошко дејство, узет у погодним мањим количинама не изазива више никакво штетно дејство, а кад се доза смањи и испод те „индиферентне“ количине, онда сваки отров може да изазове и извесно повољно физиолошко дејство, које се, у специјалном случају са *Aspergillus*-ом, треба да огледа у повећању тежине произведене гљиве.

Да би доказала да Arndt³⁾-Schulz-ове⁴⁾ поставке нису тачне, односно да се не могу генералисати у један закон Niethammer, је испитала дејство разних минералних и органских материја, које се сматрају као антисептична, и за биљке отровна једињења, на развијање *Aspergillus Nigera*. Поред других метала, она је испитала и дејство соли никла и нашла да ове соли, као и још нека друга испробана минерална и органска једињења, делују на развијање *Aspergillus* само штетно, односно да не постоји концентрација, у којој ова једињења имају повољнога дејства на развијање испитиване гљиве. И оснивајући се на тим експериментима овај аутор долази до закључка, да се горњи Arndt-Schulz-ов закон не може сматрати за закон, пошто има много изузетака.

Дакле, у главном, из до сада објављених радова није се могло закључити са сигурношћу имају ли никел и кобалт и каквог повољног дејства на развој биљака, а специјално на развијање *Aspergillus Nigera*. Детаљна и прецизна испитивања у том правцу нису била вршена. А сем тога проуча-

¹⁾ Richards. Jahresb. f. wiss. Bot. 30. 665 (1897).

²⁾ A. Niethammer. Biochem. Ztschr. 184, 370.

³⁾ Arndt: Biologische Studien dreifswald 1882.

⁴⁾ Schulz: Pflügers Arch. f. der. Physiol. 42, 517.

вајући ову поглавито немачку научну литературу, пада у очи да се ту говори о никлу и кобалту, као и о другим испитиваним минералним солима, само као о отровима, за које се хоће да утврди да ли могу у извесним случајевима да дејствују као стимулирајуће супстанце, које тренутним надражајем изазивају извесно појачање у физиолошкој активности експериментисаних биљака. Тако дакле ти аутори посматрају ове метале не као физиолошке елементе, већ на против као отровне супстанце, и повећање констатовано у тежини гљива, специјално *Aspergillus*, које изазивају у извесним случајевима погодне количине тих елемената, по овим ауторима долази као реакција организма према овим отровним елементима. Да се изразим на један конкретан, и ако не сасвим погодан начин, ови би елементи дејствовали у неку руку као зачини у људској храни, који човеку отварају апетит, и ништа више.

Међутим неки од ових аутора, нарочито немачких, не воде рачуна о радовима, нарочито из француске литературе, из којих се јасно види да бар неки од хемијских елемената, специјално метали, који долази овде у обзир, играју јасну физиолошку улогу.

Тако на пример аутор, кога сам мало час цитирао, A. Niethammer, која је сама вршила пробе и са цинком, при својим горе поменутим истраживањима, у опште и не помиње знатан број радова, којима је доказано да је цинк *незамењив* елемент, без чијег присуства биљка (*Aspergillus*) ни у ком случају не може да се потпуно развије. Цинк овде игра сигурно активну физиолошку улогу, а не само улогу једног простог стимулирајућег сретства.

У осталом баш и овај горе цитирани рад Anneliese Niethammer, кад се из ближе простудира, иде у прилог теорији по којој извесни хемијски елементи, посматрани обично као отрови, играју улогу физиолошки активних елемената, а не само надражујућих сретстава, која само као таква изазивају извесно повећање и у продукцији испитане биљке. Јер у главном A. Niethammer је показала својим радом да сви елементи, који се сматрају као отрови не морају утицати у погодним концентрацијама као стимулирајућа сретства, односно да тако звани Arndt-Schulzov закон није генералан, и да има металних соли, као и органских једињења, која деј-

ствују на развиће биљака само негативно. А ако би металне соли, које овде долазе у обзир, дејствовале на развиће биљака само као стимулирајућа сретства, чија је активност везана за њихов токсичитет, онда би сви метали, који су токсични, требали да изазивају, у погодним концентрацијама, стимулирајуће дејство. А ово није случај.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.

Из горе изложеног види се да је непосредни циљ мојих истраживања био да детаљно испитам дејство никла и кобалта на развијање гљиве *Aspergillus Nigera*. Као што сам поменуо ову сам гљиву изабрао што је она најпогоднија за ову врсту истраживања. И тек кад се са њом изврше сва потребна истраживања и добију одређени резултати, може се помислити на експериментисање са вишим биљкама.

Гљива *Aspergillus Niger* се као буђ спонтано развија, у смеши са још разним другим гљивама (као *Penicillium Glaucum* и др.) на пекмезу, прокислом хлебу и т. д. Она се састоји, кад је потпуно развијена, из доста резистентног мицелијума, покривеног црним спорама које гледане под микроскопом имају изглед малих буздована. Ја сам своје експерименте вршио са сасвим чистом културом, коју сам донео из Пастеровог завода у Паризу, и коју стално одржавам новим пресађивањима.

Као хранљиву подлогу, којој сам додавао разне количине никел и кобалт-сулфата, употребљавао сам класичан Raulin-ов раствор, са неким малим изменама у композицији. Тако сам на пример место магнезијум-карбоната у раствор унео одговарајуће количине магнезијум-сулфата, пошто је карбонат тешко добити у потпуно чистом стању. Соли које сам употребљавао, биле су најчистији препарати марке Merck, које сам ипак ради сваке сигурности испробао у погледу њихове чистоће, односно осуства никла и кобалта. Исто сам учинио и са употребљаваним шећером. Опите сам вршио са Raulin-овим раствором, из кога је само био изостављен цинк-сулфат. Овим растворима додаване су различите количине никел и кобалт-сулфата. Вода коју сам употребљавао била је предестилисана у стакленом дестилационом апарату.

Ево тачне композиције употребљене хранљиве подлоге:

Вода	1000	гр.
Шећер	46,60	"
Винска киселина	2,66	"
Калијум-карбонат	0,40	"
Амонијум-нитрат	2,66	"
Амонијум-фосфат	0,40	"
Амонијум-сулфат	0,155	"
Магнезијум-сулфат	0,710	"
Феро-сулфат	0,046	"
Натријум-силикат (34° Bé)	0,046	"

У овај раствор су уношене различите количине никла и кобалта, како би се утврдило у којој мери сваки од ових елемената утиче на развој *Aspergillus*-а.

Експерименти су вршени са раствором, који је стерилизован у аутоклаву. За сва ова испитивања употребљавао сам кристалizacione шоље од јенског стакла од 12 см. у пречнику, у које је уношено по 150 см.³ хранљивог раствора. У сваку шољу су затим засејане споре *Aspergillus*-а, па су ове уношене у термостат, у коме је одржавана стална температура од 34°. Сем тога употребљавани термостат је имао уређај, помоћу кога је у унутрашњости његовој одржавана стално потребна влажност ваздуха.

Културе су стајале у термостату по четири дана, пошто се за то време *Aspergillus* потпуно развије, кад се налази у комплетном Raulin-овом раствору; а ја сам за сада хтео да утврдим дејство које ће се за исто време постићи додавањем никлових и кобалтових соли. После четири дана произведени мицелијум вадио сам из шоља, испирао дестилисаном водом ону страну мицелиума, која се налазила у контакту са хранљивом подлогом, затим сам из мицелиума исцедио воду, прво притискивајући рукама, а затим пресујући га између два листа филтр-папира. Овако исцеђен мицелиум сушен је на 100° до константне тежине, и онда мерен.

Свака серија експеримената вршена је са по дванајест до четрнајест кристалizacionих шоља, које су истовремено уношене у термостат.

Никел и кобалт су уношени у раствор у различитим концентрацијама, како би се тачно утврдило код које концентрације почиње да се испољава, ако га у опште има, по-

вољно дејство метала на развој *Aspergillus*-а, а која концентрација већ омета и спречава развој биљке. Дакле у свакој серији експеримената уношене су у кристализационе шоље са растворима различите количине никла и кобалта. Али за сваку концентрацију никлових и кобалтових соли уношене су у термостат по две, а понекад и по три шоље, и после мерења произведеног мицелиума, за поређење са дејством осталих концентрација, узимана је средња вредност из збира добивене тежине. Ово сам радио зато да бих добио сигурније резултате. У свакој испитиваној серији налазиле су се и по две шоље са раствором без никла или кобалта, и у њима произведена количина *Aspergillus*-а служила је за поређење. Све цифре које ћу овде изнети, и које се односе на дејство разних концентрација никлових и кобалтових соли, претстављају средње вредности од најмање две пробе.

1). Дејство никла на развиће *Aspergillus*.

У овим експериментима употребљавао сам растворе сулфата никла. Опите са никлом вршио сам у двадесет разних серија. Овде ћу изнети резултате само за неке од ових серија, пошто су резултати и у оним другим били слични; а толики велики број серијских испитивања вршио сам зато, да тако дођем до сигурних закључака, који ће се ослањати на један велики број експеримената.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА ДЕЈСТВА НИКЛОВИХ СОЛИ НА РАЗВИЈАЊЕ *ASPERGILLUS NIGERA*.

Концентрација Ni у тежинским деловима	Тежина произведеног <i>Aspergillus</i> -а, сушеног на 100°	Концентрација Ni у тежинским деловима	Тежина произведеног <i>Aspergillus</i> -а, сушеног на 100°
I.		II.	
0	0,670 гр.	0	0,410 гр.
2×10^{-5}	0,712 "	2×10^{-5}	0,610 "
1×10^{-5}	0,776 "	5×10^{-5}	0,687 "
2×10^{-5}	0,840 "	$6,6 \times 10^{-4}$	0,830 "
4×10^{-5}	0,926 "	Овде цифре претстављају просечне резултате од по три културе за сваку концентрацију.	
$6,6 \times 10^{-5}$	0,997 "		
1×10^{-4}	0,986 "		

III.			
0	0,700 гр.	$6,6 \times 10^{-5}$	1,497 гр.
$6,6 \times 10^{-6}$	0,825 "	$3,33 \times 10^{-4}$	0,08 "
IV.		V.	
0	0,77 гр.	0	0,445 гр.
$6,6 \times 10^{-8}$	0,74 "	2×10^{-6}	0,457 "
2×10^{-7}	0,78 "	4×10^{-5}	0,580 "
$6,6 \times 10^{-7}$	0,74 "	$6,6 \times 10^{-5}$	0,670 "
2×10^{-6}	0,825 "	1×10^{-4}	0,607 "
$6,6 \times 10^{-6}$	0,837 "	$1,33 \times 10^{-4}$	0,40 "
2×10^{-5}	0,860 "	$3,33 \times 10^{-4}$	0,008 "

Из изложених резултата види се да се никел у погодним концентрацијама показао као врло користан за развијање *Aspergillus*-а. Из горњих таблица види се да је дејство никла испробано у разним концентрацијама, почев од $6,6 \times 10^{-8}$ па до $3,33 \times 10^{-4}$. Ове концентрације срачунате су на метал никел, а не на сулфат. Као што се види из таблице IV осетно и јасно дејство никла почиње да се примећује код концентрације од 2×10^{-6} . Осцилирање цифара, које претстављају количине произведеног *Aspergillus*-а у растворима без никла и са никлом, а при концентрацијама од $6,6 \times 10^{-8}$ до 2×10^{-5} , налази се у границама нормалних варијација.

Тек за концентрације од 2×10^{-6} па на ниже разлике постају осетне, и дејство никлових соли почиње да се јасно огледа у повећању тежине произведеног *Aspergillus*-а. У концентрацијама од 2×10^{-6} па до $6,6 \times 10^{-5}$ дејство никлових соли огледа се у прогресивном повећању тежине произведене биљке. Из ових мојих истраживања излази да је оптимална концентрација, т. ј. концентрација при којој никел изазива највеће повећање тежине произведене гљиве, $6,6 \times 10^{-5}$. При концентрацијама већим од $6,6 \times 10^{-5}$ тежина произведене биљке доста нагло опада, као што се то види из таблице V. Кад се концентрација никла попне на $1,33 \times 10^{-4}$ тада већ тежина произведене гљиве износи мање но у контролној проби. У концентрацији $3,33 \times 10^{-4}$, а после четири дана стајања у термостату на 34° , по површини хранљивог раствора налази се само местимично по неко мало острвце мицелијума.

Ако сад одредимо, према горњим резултатима, тако звани коефициенат корисности никла, то јест коефициенат,

који ће нам показати за колико је тежина произведене биљке већа у присуству никла но у контролној проби, онда ћемо видети да је тај коефициенат износио просечно, при најповољнијој концентрацији никла, 1,78. Ово је, као што рекох просечна цифра. Међутим максимални коефициенат корисности никла изнео је 2,13 (види таблицу III). Минимални коефициенат био је 1,47 (таблица I). То другим речима значи, да ако гљиву *Aspergillus* негујемо у раствору без никла, и добијемо 100 грама осушене гљиве, онда ћемо, у присуству оптималних количина никла, наравно кад су све друге околности исте, добити просечно 178 грама, односно у најповољнијем случају 213 грама суве биљке. Као што се види из ових цифара присуством оптималних количина никла повећање произведене гљиве је достигало, па и прелазило 100%.

2). Дејство кобалта на развиће *Aspergillus-a*.

Дужина трајања експеримената, температура, и у опште све друге експерименталне околности биле су исте као и код испитивања са никлом. У овом случају, као и код никла, извршио сам велики број серијских испитивања (дванаест) да бих се уверио у константност добивених резултата. У следећим таблицама налазе се изнети резултати неких од тих многобројних извршених експеримената, који су истог смисла као и остали, овде не изнети, резултати серијских испитивања.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА ДЕЈСТВА КОБАЛТОВИХ СОЛИ НА РАЗВИЈАЊЕ ГЉИВЕ *ASPERGILLUS NIGER*.

Концентра- ција Со у тежинским деловима.	Тежина произ- веденог <i>Asper-</i> <i>gillus-a</i> , суше- ног на 100°	Концентра- ција Со у тежинским деловима	Тежина произ- веденог <i>Asper-</i> <i>gillus-a</i> , суше- ног на 100°
I.		II.	
0	0,875 гр.	0	0,970 гр.
2×10^{-6}	0,920 "	$6,6 \times 10^{-8}$	0,965 "
1×10^{-5}	0,61 "	2×10^{-7}	0,950 "
2×10^{-5}	0,61 "	$6,6 \times 10^{-7}$	0,900 "
4×10^{-5}	0,63 "	2×10^{-6}	0,857 "
1×10^{-4}	0,40 "	1×10^{-5}	0,685 "
		4×10^{-4}	0,00 "

III.

0	0,965 гр.	2×10^{-5}	0,520 „
2×10^{-6}	0,880 „	4×10^{-5}	0,490 „
4×10^{-6}	0,790 „	1×10^{-4}	0,277 „
1×10^{-5}	0,630 „		

Из приложених таблица види се да се са кобалтом, у околностима под којима су вршени ови експерименти, није могло констатовати повољно дејство ни са једном од испробаних концентрација. Извесно повећање у добивеној тежини, које је констатовано у извесним случајевима, као на пример у табlici I са концентрацијом од 2×10^{-6} Со, није довољно велико, и налази се у границама могућих погрешака. У осталом иста та концентрација показала се у другим експериментима као већ шкодљива.

Јасно штетно дејство на развијање *Aspergillus*-а почиње код кобалта већ са концентрацијом од 4×10^{-6} .

Тако дакле у овим експериментима показало се да кобалт, под околностима у којима су вршени експерименти, нема јасно утврђеног повољног дејства на развиће *Aspergillus*-а. Међутим штетно дејство почиње већ са концентрацијом од 4×10^{-6} . Ако сад поредимо цифре из таблица, које показују резултате испитивања са никлом, и ове у којима су изнети резултати добивени са кобалтом, пада у очи да кобалт, који се није показао као користан ни у једној од испробаних концентрација, дејствује врло постепено на смањивање произведене тежине гљиве. Његово штетно дејство протеже се од концентрације 4×10^{-6} па до 4×10^{-4} . Међутим никел, који се показао као врло користан, и чије је корисно дејство почињало сигурно да се испољава већ у концентрацији од 2×10^{-6} , да са $6,6 \times 10^{-5}$ достигне максимум, показује један доста нагли прелаз из корисног у штетно дејство. $6,6 \times 10^{-5}$ је била оптимална концентрација за повољно дејство, а већ са $1,33 \times 10^{-4}$ почиње се испољавати јасно штетно дејство. Готово потпуно спречавање развитка биљке у испитиваним експерименталним околностима постиже се са концентрацијом од $3,33 \times 10^{-4}$. А готово истом том концентрацијом кобалтових соли постиже се слично дејство, односно спречава се потпуно развијање *Aspergillus*-а у датим експерименталним околностима.

3). Компаративно дејство Никла, Кобалта и Цинка.

Сви до сада наведени експерименти вршени су додавањем никлових и кобалтових соли у нешто измењени Raulin-ов раствор, из кога је био изостављен цинк.

Експериментима, које ћу сад навести, хтео сам да утврдим дејство никла и кобалта на развиће *Aspergillus-a*, у поређењу са дејством цинка.

И овде сам, као и напред, радио у серијама од по два-најест до четрнајест култура од једном. У свакој серији налазиле су се обично по три контролне културе, и затим по три или четири културе засејане у растворе, који су садржавали оптималне количине никла, кобалта и цинка. Иначе све остале околности испитивања биле су исте као и у напред наведеним експериментима.

Испитивање је извршено са десет серија, и у приложеној табlici изнети су само неки од тих резултата, пошто су остали истога смисла.

Концентрација испитиваног Raulin-овог раствора	Тежина произведеног <i>Aspergillus-a</i> , сушеног на 100°	Коефициент корисности	Тежина произведеног <i>Aspergillus-a</i> , сушеног на 100°	Коефициент корисности	Тежина произведеног <i>Aspergillus-a</i> , сушеног на 10,0°	Коефициент корисности	Пресечан коефициент корисности
О	0,691	1	0,543	1	0,97	1	1
Ni : $6,6 \times 10^{-5}$	1,270	1,83	0,755	1,39	1,30	1,34	1,52
Co : 2×10^{-6}	0,72	1,04	0,530	—	1,00	1,03	1,02
Zn : 1×10^{-5}	3,186	4,61	3,071	5,65	2,927	3,01	4,32

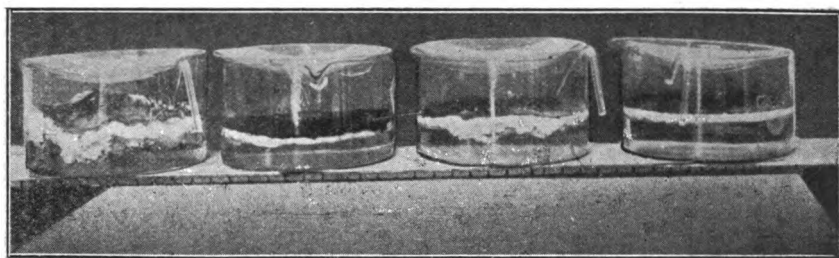
Као што се види из горње табlice и у овим серијама испитивања никел је имао повољно дејство на повећање тежине произведеног *Aspergillus-a*. Што се тиче кобалта и из ових серија испитивања види се да он нема константног повољног дејства на развијање *Aspergillus-a*. Зато се код њега и не може да говори о неком просечном коефициенту корисности. Варијације констатоване у позитивном или негативном сислу код произведене количине гљиве, у присуству оптималне концентрације кобалта, долазе у ред могућих, нор-

малних варијација, које могу бити независне од унете количине кобалта.

Што се тиче дејства цинка, које је већ и раније детаљно било испитано, а нарочито од стране Javillier-a¹⁾, резултати које сам ја добио слажу се у главном са већ познатим резултатима (моје су цифре нешто слабије од Javillier-ових) из којих излази да ни један елеменат не може да замени цинк, пошто ни један не може да повећа у тој мери тежину произведеног *Aspergillus*-a.

Најзад хоћу овде да истакнем неке разлике у самом спољнем изгледу произведене гљиве у присуству ова три разна метала, и без њиховог присуства.

Сл. 1.



4 3 2 1

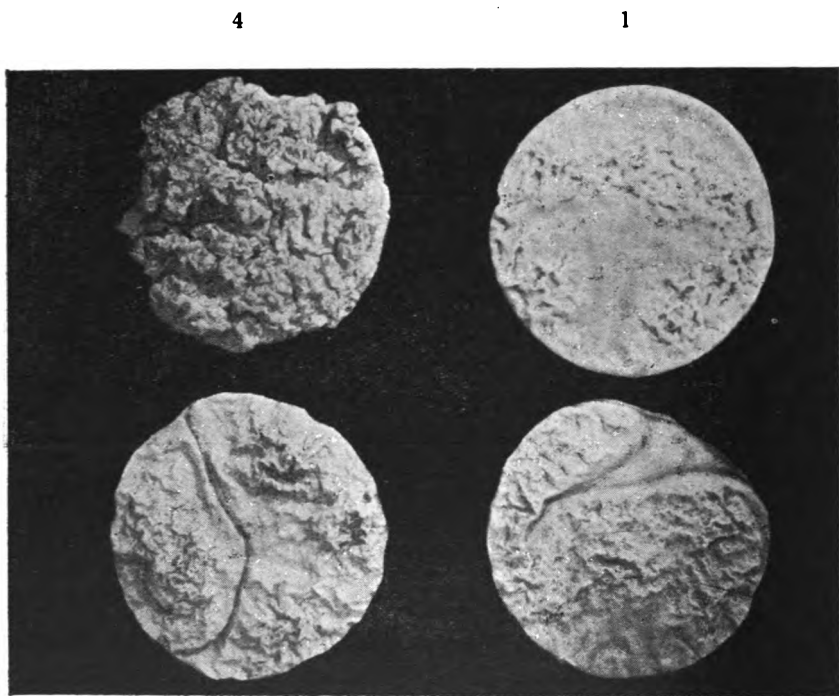
Културе произведене:

1) у хранљивом раствору без и једног од испробаних метала; 2) у хранљивом раствору + Ni; 3) + Co; 4) + Zn.

У растворима, који нису садржали ни један од ова три метала произведени мицелиум је танак, љигав на полећини, и споре му се појављују веома брзо; већ трећег дана стајања у термостату цела површина мицелиума је покривена црним спорима. Произведени мицелиум је бело-сивкасте боје. Слично се да констатовати и са културама у присуству кобалта. Али мицелиуми култура развијених у растворима са кобалтом постају жуте боје, почев од 1×10^{-5} концентрације кобалта. Ова боја постаје све више мрка у колико је концентрација кобалта у раствору већа. Мицелиуми култура произ-

¹⁾ Javillier: Thèse, Paris, 1908; C, R. t. 155, p. 1551; Bull. Sc. Pharm. 20, p. 321 (1913).

ведених у присуству никла имају чистију белу боју, и њихова унутрашња страна, која стоји у контакту са раствором, више или мање је таласаста, односно покривена већим или мањим наборима и није онако љигава. У том се погледу изглед ових култура приближава изгледу култура произведених у растворима са цинком. У овом последњем случају произведени мицелиум је сав покривен са унутрашње стране дубоким наборима.



4

Сл. 2.

1

Мицелиуми култура произведених:

- 1) у хранљивом раствору без и једног од испробаних метала; 2) у хранљивом раствору + Co; 3) + Ni; 4) + Zn.

Разлика између произведених култура у присуству ова три метала виде се јасно и на приложеним фотографијама. Ове фотографије претстављају снимке прве серије експеримената из напред изложене таблице.

ЗАКЉУЧАК

Из истраживања, која сам овде изложио, могу се извући следећи закључци:

1) Никел има осетно повољно физиолошко дејство на развиће *Aspergillus Niger*-а. Ово повољно дејство огледа се у повећању тежине произведене гљиве. Повољно дејство никла почиње да се испољава већ при концентрацијама од 2×10^{-6} никла. Повећавањем концентрације никла ово дејство бива све осетније, и достиже максимум при концентрацији од $6,6 \times 10^{-5}$ у околностима под којима су вршени ти експерименти. Коефициенат корисности никла износио је просечно 1,52 до 1,78.

2) Код експеримената са кобалтом није се могло утврдити никакво сигурно и стално повољно дејство ни при једној од испробаних концентрација.

3) Штетно дејство кобалта почиње се већ јасно испољавати при концентрацијама од 4×10^{-6} па затим то штетно дејство постепено расте све до концентрације од 4×10^{-4} на којој се, у датим експерименталним околностима (четвородневно стајање у термостату на 34°) мицелиум више и не ствара. Међутим штетно дејство никла почиње се јасно испољавати тек три концентрације од $1,33 \times 10^{-4}$, али зато концентрација никла од $3,33 \times 10^{-4}$ готово сасвим спречава развијање гљиве, под горњим експерименталним околностима.

Најзад да се испита потпуно и у свим детаљима физиолошко дејство никла и кобалта, и у опште дејство још довољно не испитаних метала на *Aspergillus*, треба проучити питање апсорбовања ових метала од стране експериментисане гљиве, затим питање дејства тих метала на размену материја, на лучење диастаза, које ствара гљива и т. д. У овом смислу ја вршим даља истраживања.

Résumé.

Action du nickel et du cobalt sur le développement de l'*Aspergillus Niger*.

M. Mokragnatz.

Des expériences exposées dans ce travail ont peut tirer les conclusions suivantes:

1) Le nickel, à des concentrations convenablement choisies, a une action nettement favorable sur le développement de l'*Aspergillus niger*; cette action se traduit par une augmentation sensible du poids des cultures. L'effet favorable commence à se faire sentir dès que la concentration de la solution en nickel atteint 2×10^{-6} . En augmentant la concentration l'accroissement du poids des cultures devient de plus en plus appréciable, pour arriver au maximum à la concentration de $6,6 \times 10^{-5}$, qui peut être considéré comme concentration optima. Pour cette concentration optima la moyenne des coefficients d'utilités a été de 1,65. Cependant dans les expériences les plus favorables ce coefficient a atteint le chiffre de 2,1 (tableau III).

2) Dans les expériences avec le cobalt on n'a pas pu constater nettement et d'une façon constante une action favorable dans les conditions données de ces expériences.

3) En considérant les concentrations des sels de nickel et de cobalt qui produisent un effet nuisible, se traduisant par une diminution du poids des cultures, on constate une grande différence dans l'action des sels de nickel et de cobalt.

L'action nuisible du cobalt commence à se faire sentir dès que la concentration de la solution atteint 4×10^{-6} Co. Cette action nuisible augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration. Dans les conditions données des expériences la présence de 4×10^{-4} de cobalt empêche complètement la formation du mycélium.

Cependant l'action nuisible du nickel ne commence à se faire sentir nettement qu'à la concentration de $1,33 \times 10^{-4}$ Ni, et la présence de $3,33 \times 10^{-4}$ de nickel empêche déjà presque complètement la formation du mycélium dans les conditions expérimentales envisagées.

Примљено 14 јануара 1931.

Растворљивост калијум-пер-рената у води и неке физико-хемиске константе његових раствора

од

Н. А. Пушина и Д. Ковача.

Издвајање ренијума из руда врши се сада, као што W. Feit¹⁾ наводи, на тај начин, што се продукат споре оксидације руде дигерира водом и из растворених пер-рената ренијум се талочи помоћу KCl у облику теже растворљивог калијум-пер рената $KReO_4$. Овај се после неких претходних операција подвргава даљем пречишћавању кристализацијом.

Пошто се растворљивост $KReO_4$, како се види из даљих разлагања, знатно мења са температуром, то је од интереса да се она одреди на различитим температурама.

Обично се растворљивост неке супстанце одређује анализом њеног раствора засићеног на одређеној температури. За квантитативно одређивање ренијума предложене су до сада две методе. Супрузи Noddack²⁾ су одређивали ренијум таложеном из његових једињена у облику сулфида и редукцијом овог последњег у струји водоника до метала. Geilmann и Voigt³⁾ предложили су други начин, који се састоји у таложеном, уз строго одређене услове, раствора пер рената нитрон-ацетатом.

Ми смо одлучили да избегнемо обичне аналитичне методе за одређивање растворљивости, и прибегли смо методи термиске анализе, која се показала у овом случају не само једноставнија, него и тачнија. На име одређивали смо температуру, на којој је раствор калијум-пер-рената у равнотежи са првим кристалима, који се из њега излучују.

¹⁾ W. Feit, Zeitschr. angew. Chemie, **34**, 459 (1930).

²⁾ I. u. W. Noddack, Zeitschr. Elektrochemie, **34**, 629 (1928).

³⁾ Geilman und Voigt, Zeit. anorg. Chem., **193**, 311 (1930);
Geilman und Weibke, Zeit. anorg. Chem., **195**, 289 (1931).

Раствор калијум-пер-рената има, слично другим растворима, ту особину да се прехлађује, када у раствору нема ни трага кристалне фазе. Присуство најнезнатнијих, оком једва приметних трагова кристала онемугаћава овде прехлађење.

Огледи су изведени на следећи начин. У епрувету снабдевену запушачем, кроз који пролази термометар и мешалица, стављала се тачно одмерена со и вода. Епрувета је била уроњена у једну велику посуду са водом, чија се температура могла мењати са жељеном брзином. Садржај епрувете је загреван лагано до потпуног растварања соли, а затим је хлађен уз непрекидно мешање, да би се изазвало стварање ситних кристала, који се затим лако растварају при поновном спором загревању. Температура, на којој изгледа, да су ишчезли последњи кристали, тачно се бележи. Ако је забележена температура била макар за $0,1^{\circ}$ виша од температуре засићења, онда се раствор при поновном хлађењу неизоставно прехлађивао за 4° - 5° . Ако је пак раствор до момента охлађења садржавао трагове кристалне фазе, онда се приметно стварање кристала опајало већ у току прве десетине степена при хлађењу. Понављајући операцију загревања и хлађења неколико пута, било је лако могућно одредити температурну границу засићења раствора са тачношћу до $0,05^{\circ}$, а ова би се тачност могла још и повећати.

При раду су биле предузете мере, да се спречи испаравање воде. На вишим температурама, на којима би испаравање могло знатно утицати на резултате, вршена су одређивања у затопљеним цевима, при томе се термометар налазио у спољној посуди, а и сам начин мешања је био измењен.

На овај начин је одређена растворљивост калијум-пер-рената у интервалу од 0° - 100° . У табелици 1. и сл. 1. А наведени су добијени резултати.

Како се види из табелице, права растворљивост калијум-пер-рената у води је незнатна и не износи више од $0,35\%$. Еутектичка температура система $\text{H}_2\text{O} + \text{KReO}_4$ лежи на $-0,060^{\circ}$, а концентрација калијум-пер-рената, која одговара еутектичкој тачки, графички одређена, једнака је $0,343\%$ (слика 1. А).

Т а б л и ц а 1

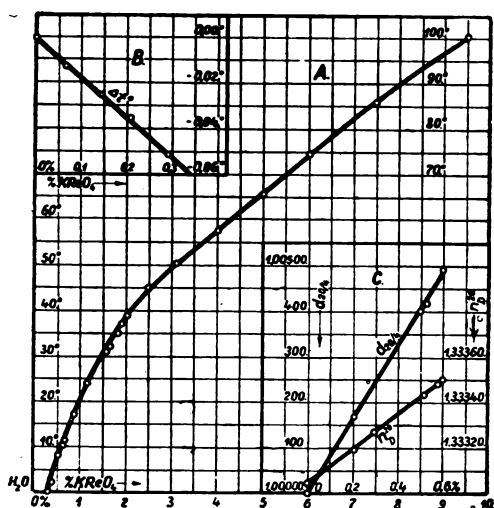
за дијаграм стања система $\text{H}_2\text{O} + \text{KReO}_4$ између 0° — 100° .

Теж. % KReO_4	Температура засићења	Еутектичка температура	Теж. % KReO_4	Температура засићења
0.0722	—0.013		1.541	30.90
0.1444	—0.025		1.648	31.90
0.2073	—0.035		1.792	35.00
0.2888	—0.051		1.923	37.05
0.0343 (израч. граф.)	—0.060	—0.060	2.016	38.95
0.3925	+ 2.01	—0.060	2.525	44.85
0.4945	—	—0.060	3.128	50.45
0.5207	+ 8.30	—0.062	4.004	57.60
0.5777	10.20	—0.061	5.001	65.80
0.6008	11.10		6.027	74.45
0.8350	16.90		7.522	86.15
1.1580	23.80		9.484	100.30

Од еутектичке тачке иде грана, која одговара излучивању кристала KReO_4 , из почетка у облику криве, која се стрмо диже, а затим се од 2,5% или 3% KReO_4 до краја истраженог дела (9,5% KReO_4) продужује у облику скоро праве црте.

Да забележимо знатну тачност и штедњу материјала, коју дозвољава начин, који је овде примењен за одређивање растворљивости

калијум-пер-рената. Горе је наведено, да се температура засићења раствора лако даје одредити са тачношћу од



Сл. 1.

Растворљивост (А), снижење температуре мржњења (В), специфична тежина и индекс преламања (С) раствора KReO_4 .

0,05°. Ова вредност одговара следећим вредностима концентрације:

у температурном интервалу разлика од 0,05° одговара	0-10°	10-20°	20-30°	30-40°	40-50°	50-90°
	0,0011‰	0,0035	0,0055	0,0065	0,0100	0,0124‰ KReO_4

Међутим путем обичних аналитичких метода тачност одређивања од 0,001—0,01‰ не постиже се лако. За израду целог дијаграма било је потрошено свега 1,7 грама KReO_4 , а при томе су сви раствори остали потпуно чисти и могли се употребити за друга испитивања.

Растворљивост калијум-пер-рената на 20° одређивали су супрузи Noddack¹⁾ мерењем електроспроводљивости засићеног раствора ове соли. За наведену температуру они дају број 1,21‰, који је доста близу правој вредности, а која је према нашем дијаграму једнака 0,98‰.

Са повишењем температуре приметно расте растворљивост KReO_4 : на 50° она је једнака 3,5‰ а на 100°—9,5‰. У овом погледу KReO_4 је врло сличан својим најближим аналозима KMnO_4 и KClO_4 , код којих са повишењем температуре растворљивост расте још јаче²⁾.

У прва четири огледа таблице 1. у интервалу између чисте воде и еутектичке тачке одређивање температуре излучивања првих кристала леда изведено је помоћу Бекмановог термометра обичним начином криоскопског одређивања. Како се види из сл. 1, В, све четири тачке су пале на праву линију. Од интереса је, да је опажено снижење температуре мржњења у сва четири случаја 1,5 пута веће, но што би се могло очекивати, претпостављајући, да се KReO_4 распада на два јона.

У таблици 2 наведена је специфична тежина, вискозитет и индекс преламања раствора калијум пер-рената у води на температурама 20° и 30°, према томе за релативно разблажене растворе. Вода за ова одређивања је била три пута дестилисана.

¹⁾ I. und. W. Noddack, Zeit. anorg. Chemie, **181**, 1 (1929).

²⁾ Uporedi: Landolt-Börnstein, 5, Auflage, 1, 659, 661.

Т а б л и ц а 2.

специфична тежина, вискозитет и индекс преламања раствора
калијум-пер-рената

на 20°

$p\%$	$d_{20^\circ/4^\circ}$	η_{20°	$n_D^{20^\circ}$
0	0.99823	0.01005	1.33304
0.2073	1.00167	0.01004	1.33319
0.2883	—	—	1.33327
0.4945	1.00399	0.01004	—
0.5207	1.00417	0.01003	1.33343
0.5777	—	—	1.33349
0.6008	1.00491	0.01003	1.33351

на 30°

$p\%$	$d_{30^\circ/4^\circ}$	η_{30°
0	0.99567	0.00802
0.6008	1.00005	0.00799
1.2017	1.00530	0.00804

У табелици 2. значи:

$p\%$ — концентрацију $KReO_4$ у раствору изражену у тежинским $\%$,

d — специфичну тежину раствора на 20° односно 30° према води на 4°,

η — вискозитет раствора на 20° односно 30° изражен у апсолутним јединицама,

n — индекс преламања за линију $Na - D$ на 20°.

Специфична тежина је одређена пикнометром од 50 cm^3 . Како се види из дијаграма 1, C , у истраженом интервалу она расте са повећањем концентрације праволиниски.

За израчунавање вискозитета у апсолутним јединицама узета је за воду, према одређивањима Thorpe i Rodger-a ¹⁾, на 20° вредност $\eta_{20} = 0,01005$, а на 30° $\eta_{30} = 0,008019$. Из таблице се види, да са повећањем концентрације вискозитет раствора $KReO_4$ не расте, на супрот општем правилу, већ се умањује — додуше врло незнатно. Сличну су појаву Grüneisen ²⁾, Herz ³⁾,

¹⁾ Thorpe and Rodger, Phil. Transact, London, **185**, A, 449 (1894).

²⁾ Grüneisen, Wiss. Abhandlungen der Phys.-Techn. Reichsanst, **4**, 151; 231 (1905).

³⁾ W. Herz, Zeit. anorg. Chem. **86**, 338, (1914).

Schneider¹⁾ и други опазили за неке друге соли калијума, а исто и за соли рубидијума, цезијума и амонијума у разблаженим растворима, где вискозитет при извесној концентрацији пролази кроз минимум.

Индекс преламања раствора $KReO_4$ одређен је помоћу Пулфрих-овог рефрактометра. Температура воде у термостату одржавана је сталном са тачношћу од $0,02^\circ$. У истражењој области мења се индекс преламања праволиниски.

Резиме.

Методом термиске анализе израђен је дијаграм стања система $H_2O + KReO_4$ у температурном интервалу од 0° — 100° . Еутектичка тачка одговара координатама: $0,343\%$ $KReO_4$ и $-0,060^\circ$.

Растворљивост $KReO_4$ у води расте са повишењем температуре и износи на 0° — $0,35\%$, на 50° — $3,08\%$ а на 100° — $9,44\%$.

Специфична тежина и индекс преламања водених раствора расту праволиниски за повишењем концентрације $KReO_4$ од 0 до $0,6\%$, док се вискозитет умањује, истина веома незнатно.

За снижење температуре мржњења водених раствора $KReO_4$ добивене су вредности, које су 1,5 пута веће, него што би се могло теориски очекивати.

Фонду покојног Луке Ћеловића - Требињца изражавамо и овом приликом нашу искрену захвалност на додељеној помоћи за куповање калијум-пер-рената.

Résumé.

Par la méthode d'analyse thermique les auteurs ont étudié le diagramme de l'état du système $H_2O + KReO_4$ pour les températures entre 0° et 100° . Le point eutectique correspond aux coordonnées: $0,343\%$ $KReO_4$ et $-0,060^\circ$.

¹⁾ Schneider, Dissert. Rostock, 1910.

La solubilité de KReO_4 dans l'eau augmente avec l'augmentation de la température; à la temp. de 0° elle atteint 0,35%, pour 50° —3,08%, et pour 100° —9,44%.

La densité et l'indice de réfraction des solutions aqueuses augmentent linéairement avec l'accroissement de la concentration de KReO_4 de 0 à 0,6%, tandis que la viscosité diminue, mais seulement d'une façon insignifiante.

Pour l'abaissement du point de congélation des solutions aqueuses de KReO_4 on a trouvé des valeurs 1,5 fois plus grandes, que celles que l'on pouvait s'attendre à trouver d'après les prévisions théoriques.

Прямљено 28 јануара 1931.

Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Gornjem Gaberniku.

Napisao

Dr. Stanko S. Miholić.

U jednoj ranijoj publikaciji¹⁾ upozorio sam na mogućnost, da su brojne alkalične kiselice, koje se javljaju u okolici Rogaške Slatine, nastale tako, što voda sa površine, koja uvijek sadržaje nešto kisika, prolazi kroz slojeve karbonskog škriljevca i oksidira u škriljevcu sadržani pirit stvarajući tako sumpornu kiselinu. Sumporna pak kiselina sa svoje strane rastvara drugo kamenje, naročito karbonate, dajući ugljikov dvokis i sulfate.

Pitanje o postanku kiselica pokrenuo je još pred stotinu godina Dr. G. Bischof²⁾. Po njemu dolazi ugljikov dvokis iz velikih dubina, pa je prema tome juvenilnog porijekla. Dižući se kroz pukotine dolazi na svom putu u doticaj sa vodom sa površine (vadoznom vodom), koja ugljikov dvokis, budući pod visokim hidrostatskim tlakom, otapa u znatnim količinama. Voda zasićena na taj način ugljikovim dvokisom rastvara kamenje, kroz koje prolazi, a to su u prvom redu silikati. Pošto pak kod većine kiselica temperatura vode ne prelazi srednju godišnju temperaturu mjesta, to voda ne može da potječe iz velikih dubina, već mora da se sa juvenilnim ugljikovim dvokisom sastaje u blizini zemaljske površine.

Već tada ustvrdio je G. Bischof³⁾, da su ekshalacije ugljikovog dvokisa tek posljednji i karakteristični fenomen utrnule vulkanske djelatnosti u dotičnom kraju. Kod aktivnih vulkana naprotiv igraju po njem te ekshalacije posve podređenu ulogu. Kroz čitavo jedno stoljeće provlači se ta misao poput crvene niti

¹⁾ Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије, 1, 1930, 27.

²⁾ Dr. G. Bischof, Die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. Bonn 1826. Str. 251.

³⁾ G. Bischof, Loc. cit. Str. 251.

u svim djelima i publikacijama, koje rade o postanku kiselica izražena često doslovno onako, kako ju je iznio G. Bischof¹⁾. Te se ekshalacije dižu uzduž tektonskih pukotina, kako su to ustvrdili K. F. Peters²⁾ za kiselice u okolici Rogaške Slatine, a W. Gümbel³⁾ za kiselice u Donjem Engadinu, pa prema tome često stoje i u vezi sa termama, kao to tvrdi F. Teller⁴⁾ u svojoj raspravi o geologiji Pohorja za kiselice u okolici Rogaške Slatine s jedne strane, a za terme u Topolščici ili Dobrni s druge strane. Jednaku ulogu poput ugljikovog dvokisa u vulkanskom bi ciklusu igrao po G. Bischofu i sumporni vodik⁵⁾, ali mu mjesto postanka ne bi ležalo tako duboko kao kod ugljikovog dvokisa⁶⁾. U najnovije je vrijeme A. Hartmann⁷⁾ za alkalične kiselice u kantonu Graubünden ponovno ustvrdio, da je u njima sadržan ugljikov dvokis vulkanskog porijekla, ali poriče, da bi se dizao duž tektonske pukotine, kako to misli W. Gümbel, već naprotiv drži, da se javlja duž tjemena antiklinale, koja je u bündenskom škriļjencu nastala prigodom formiranja Alpa usljed postranog pritiska sa juga. Kao posebni dokaz, da su bündenske kiselice vulkanskog porijetla navodi A. Hartmann⁸⁾ prisutnost relativno velikih količina bora i arsena u njima, za koje je poznato, da se javljaju u fumarolama. Zna se međjutim i to, da bor dolazi kao normalna sastojina biljaka i životinja⁹⁾, što više čini se da je za uspijevanje nekih biljaka apsolutno potreban, pa nije isključeno, da se tu radi o biogenoj koncentraciji bora, kako to nalazimo primjerice kod joda, bakra i vanadina¹⁰⁾. Isto vrijedi i za arsen.

¹⁾ Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 2, 1870, LXXXIV; Prof. Dr. Keilhack, Lehrbuch der Grundwasser-und Quellenkunde. 2. A. Berlin, 1917. Str. 407; Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 72, 1927, 271; В. И. Вернадский, Очерки Геохимии. Москва, 1927. стр. 208; Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 72, 1927, 246.

²⁾ Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 2, 1870, LXXXIV.

³⁾ Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, 31, 1886/87, 62 i 69.

⁴⁾ F. Teller, Erläuterungen zur Geologischen Karte Pragerhof-Wind.-Feistritz. Wien, 1899, str. 141 i 142.

⁵⁾ Dr. G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. I. Bd. Bonn 1847, str. 534.

⁶⁾ G. Bischof, Loc. cit. str. 305.

⁷⁾ Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 72, 1927, 246 i 256.

⁸⁾ Loc. cit. str. 273.

⁹⁾ Bulletin de la Société chimique de France, (4), 13, 1913, 549; 15, 1914, 292.

¹⁰⁾ В. И. Вернадский, Очерки Геохимии. Москва, 1927, стр. 202.

Nema sumnje, da neke kiselice, osobito u izrazito vulkanskim predjelima kao primjerice u Toskani i u okolici Napulja nastaju na ovaj način, ali se to ne može protegnuti na sve kiselice uopće.

Drugu hipotezu o postanku kiselica postavio je W. Stein¹⁾. On upozoruje na veliku raširenost piritu u najrazličitijim slojevima, pa kaže, da valjda nema mjesta na zemlji, gdje ne bi nailazili sad veće, sad manje količine piritu. U prisuću atmosferskog zraka i vlage pretvara se pirit u ferosulfat i sumpornu kiselinu. Sumporna kiselina sa karbonatima daje sulfate i ugljikov dvokis. G. Theobald²⁾ primijenio je g. 1858. Steinovu hipotezu na mnogobrojne alkalične kiselice, koje se javljaju u švajcarskom kantonu Graubündenu, a W. Reiss i A. Stübel³⁾ na slične pojave u Grčkoj i Španiji. I postanak kiselica u Rogaškoj Slatini svodi Prof. H. Höfer⁴⁾ na oksidaciju piritu sadržanog u miocenskim laporima, u kojima se pirit mjestimice javlja sitno uprskan. G. Nussberger⁵⁾ upozorio je, da gotovo sve kiselice u kantonu Graubündenu izvire iz bündenskih škrljevaca, pa da je prema tome vjerojatno, da te kiselice iz škrljevaca uzimlju većinu, a možda i sve svoje sastojine. U prilog tome govori i činjenica, da se kvalitativan kemijski sastav tih kiselica⁶⁾ posve podudara sa kvalitativnim sastavom bündenskih škrljevaca, (Tabela I).

Bündenski škrljevac redovno sadržaje male količine piritu (0,9 — 5% ili prosječno 1,7%), kako je to G. Nussberger pokazao rastavljanjem u prah satrtog škrljevca pomoću Thouletove otopine⁷⁾. Usljed svoje velike specifične težine (4,9 — 5,2) pada pirit na dno, dok ostale sastojine plivaju na površini tekućine. Uz organske tvari, koje u škrljevcu redovno dolaze, uvjetuje baš si: no porazdjeljeni pirit tamnu boju bündenskih škrljevaca. Postepenom oksidacijom piritu stvara se kao konačni produkt željezni oksid i sumporna kiselina, koja dalje reaguje sa drugim

¹⁾ Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, 1845, 801.

²⁾ Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 72, 1927, 240.

³⁾ Ibid., str. 240.

⁴⁾ Dr. Julius Glax, Rohitsch-Sauerbrunn während der Saison 1875 in sozialer, ökonomischer, physikalisch-chemischer und medizinischer Beziehung. Graz 1876, str. 24.

⁵⁾ Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, 42, 1898/99, 7.

⁶⁾ Cf. Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије, 1, 1930, 37. Tabela IV, 5—8.

⁷⁾ Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, 42, 1898/99, 22.

TABELA I.

Analize bündenskih škrljevac.

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	43,56	46,50	43,12	66,29	54,05	55,32	58,46
TiO ₂	1,40	1,95		trag	0,34	0,71	0,74
Al ₂ O ₃	28,60	28,60	8,32	8,76	3,20	15,38	18,40
Fe ₂ O ₃	7,68	14,40	1,13	11,52	0,61	1,50	6,86
FeO			0,54		0,36	3,66	
Mn ₂ O ₄			3,27				
CaO	0,67	0,45	16,06	0,63	21,58	7,44	0,83
MgO	5,76	0,64	5,90	2,09	0,45	2,19	2,54
K ₂ O	5,56	2,40	1,62	6,75	1,30	2,93	3,50
Na ₂ O	1,08	0,40	0,18	0,58	0,97	1,77	3,52
NH ₃					0,00404	0,00403	
H ₂ O	3,86	4,90	1,12	0,12	2,06	1,91	4,72
CO ₂	2,62	trag	18,25	3,83	14,98	5,37	0,32
Org. tvar.	trag	1,15	1,01	0,06		1,75	0,34
	100,79	101,39	100,52	100,63	99,90	99,93	100,23

1. Val Clozza kod Schulsä. Kt. Graubünden. Bündenski škrljevac (Mezozoikum). Analiza W. Gumbela. (W. Gumbel, Geologisches aus dem Engadin. Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, **31**, 1886/87, 48).

2. Baraigla kod Taraspa. Kt. Graubünden. Bündenski škrljevac (Mezozoikum). Analiza W. Gumbela. (W. Gumbel, Loc. cit. str. 48).

3. Val Chiamuera. Kt. Graubünden. Bündenski škrljevac (Mezozoikum). Analiza W. Gumbela. (W. Gumbel, Loc. cit. str. 36).

4. Val Gafien kod Fiderisa. Kt. Graubünden. Casanna-škrljevac (Paleozoikum). Analiza G. Nussbergera. (Dr. Chr. Tarnuzzer i A. Bodmer-Beder. Neue Beiträge zur Geologie und Petrographie des östlichen Rhätikons. Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, **42**, 1898/99, 69).

5. Okolina Taraspa. Kt. Graubünden. Bündenski škrljevac (Mezozoikum). Analiza Prof. Grubenmann-a. (Prof. Dr. G. Nussberger, Heilquellen und Bäder im Kanton Graubünden. Chur 1914, str. 14).

6. Okolina Taraspa, Kt. Graubünden, Bündenski škrljevac (Mezozoikum). Analiza Prof. Grubenmann-a (Prof. Dr. F. Nussberger, Loc. cit. str. 14).

7. Val Piora kod Airola. Kt. Tessin. Bündenski škrljevac (Mezozoikum). Analiza D-ra Stanka S. Miholića.

tvarima sadržanim u bündenskim škrljevcima. Sve te reakcije mogu ipak da daju kiseline samo slabo mineralizirane. Do stvarbe jako mineraliziranih kiselica može da dodje samo tako, da oksidacijom pirit nastala sumporna kiselina u većim dubinama i pod većim tlakom dodje u doticaj sa kamenjem bogatim na karbonatima (vapnenac, dolomit).

Osim bündenskih škrljevacu nije isključeno, da kod stvarbe kiselica u Švajcarskoj sudjeluju i geološki stariji Casanna-škrljevci, koji pripadaju paleozoiku (devon, karbon i perm). To bi naročito vrijedilo za alkaličnu kiselicu Fideris, u čijoj okolini ti škrljevci dolaze u većem rasegu. I Casanna-škrljevci sadržavaju pirit, kako je to dokazao mikropetrografski Chr. Tarnuzzer¹⁾.

U Njemačkoj 45% svih zemno-alkaličnih i 78% svih alkaličnih kiselica izvire iz devonskih škrljevacu²⁾. Akoprem K. Keilhack³⁾ drži, da se razlog toj pojavi ima da traži samo u okolnosti, što je devonska formacija naročito raširena u područjima tercijarne vulkanske djelatnosti (Eifel, Westerwald, Rhön), gdje dolazi do obilnih ekshalacija juvenilnog ugljikovog dvokisa, ipak po mom mišljenju i taj ugljikov dvokis nastaje na analogan način u devonskim škrljevcima, kako se po G. Theobaldu i G. Nussbergeru stvara u graubündenskim mezozojskim škrljevcima, a kako ćemo kasnije vidjeti i u karbonskim škrljevcima u okolini Rogaške Slatine. A. Hartmann⁴⁾ dopušta, da su na taj način u Engadinu nastala mineralna vrela bogata na karbonatima kalcija, magnezija i željeza, ali to poriče, kako smo vidjeli, za tamošnje alkalične kiselice.

Treće je mišljenje o postanku kiselica jugozapadne Njemačke iznio J. Liebig⁵⁾. Po njemu bi ugljikov dvokis sadržan u kiselicama nastao rastvorbom i oksidacijom smeđeg ugljena, koji tamo u pojedinim slojevima dolazi. Liebig se pri tome poziva na poznatu činjenicu, da plinovi, koji izbijaju u ugljenicima, često sadržavaju znatne količine ugljikovog dvokisa. G. Bischof takodjer dopušta takovo postanje ugljikovog dvokisa sadržanog u vodama, ali samo za male količine, koje susrećemo u svima gotovo prirodnim vodama, nipošto pak za znatne količine, koje dolaze u kiselicama⁶⁾. Mišljenje Liebigovo palo je kasnije u zaborav. U novije vrijeme iznio je ovu hipotezu ponovno Prof. Gintl⁷⁾.

¹⁾ Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, 42, 1898/99, 72.

²⁾ Prof. Dr. Dietrich — Dr. Kaminer, Handbuch der Balneologie. Band. I, Leipzig 1916, str. 87.

³⁾ Ibid. str. 87.

⁴⁾ Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 72, 1927, 239.

⁵⁾ J. Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 6. Auflage, Braunschweig 1846, str. 482.

⁶⁾ G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. I. Bd. Bonn 1847. Str. 338. i 341.

⁷⁾ Ztg. für Balneologie. 1897. Cit. u: Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, 42, 1898/99, 12.

On drži, da ugljikov dvokis, koji susrećemo u kiselicama potječe iz tresetišta i naslaga smeđeg ugljena. Proces karbonizacije, koji se u tim naslagama konstantno odvija, dovodi s jedne strane do stvarbe spojeva bogatih na ugljiku, a s druge se strane vodik, kisik i jedan dio ugljika izlučuju kao voda, ugljikov dvokis i razni ugljovodici. Mi međjutim ugljovodike nalazimo samo u nekim kiselicama, što se i inače po svom sastavu i svojstvima odvajaju od ostalih. Tu su prije svega petrolejske vode. Vrlo je vjerojatno, da je ugljikov dvokis, kojeg u manjim količinama nalazimo u petrolejskim vodama, nastao prigodom postanka petroleja rastvorbom organske tvari. U drugu grupu spadaju kiselice, koje izviru iz tresetišta. Najpoznatije je vrelo ove grupe vrelo Porla u Švedskoj, dok ju u Hrvatskoj zastupa šumsko vrelo kod Plitvica ¹⁾). Takva se vrela ističu relativno jakim sadržajem na kalijevim solima, na koju je okolnost upozorio već J. J. Berzelius ²⁾). Obje ove grupe mineralnih voda sadržaju "sad veće, sad manje količine organskih tvari, koje kod drugih kiselica ne susrećemo, pa ih i po tom kriteriju od njih možemo da razlikujemo.

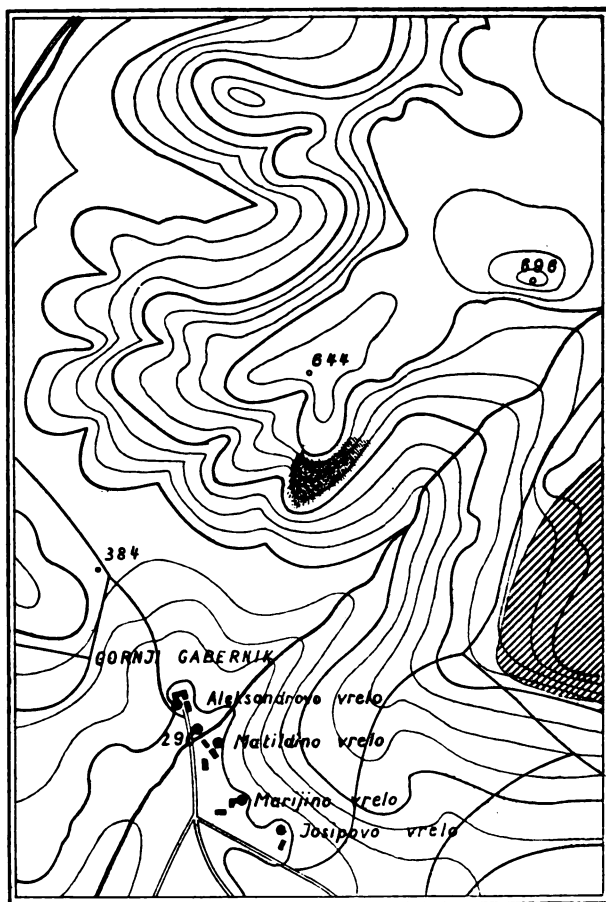
Govoreći o alkaličnim kiselicama Donje Kostivnice istakao sam vjerojatnost, da su one postale oksidacijom pirita u karbonskim škrljjevcima, pa sam naveo niz indirektnih momenta, koji govore u prilog ove teze.

Tečajem daljnjih istraživanja provedenih u g. 1929. i 1930. nadala se potreba, da se gornja pretpostavka točnije ispita. U tu svrhu svratio sam pozornost naročito na tri stvari: 1) Postoji li geološka veza između karbonskih škrljjevaca i mineralnih vrela, 2) Sadržaje li karbonski škrljjevac doista pirit kao redovnu sastojinu i 3) Mogu li se naći svi nuzgredni produkti, koji bi po teoriji oksidacijom pirita morali da nastanu. Kao najprikladnije područje za ta ispitivanja odabrana su mineralna vrela Gornjeg Gabernika, jer se tu na razmaku od jedva 100 metara nalazi pet izvora alkaličnih kiselica vrlo različita sastava (Vidi sl. 1). Vrela nalaze se gotovo u polukrugu na mjestu, gdje gudura potoka Gabernika između kote 644 na zapadu i Drevenika na istoku prelazi u ravnicu (Vidi sl. 2.).

U neposrednoj blizini tih vrela naročito se lijepo opaža

¹⁾ Glasnik hrvatskog prirodoslovnog društva, 38/39, 1925/26, 101.

²⁾ Berzelius Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 13, 1834, 181.



Sl. 1. Alkalične kiselice Gornjeg Gabernika. Mjerilo 1 : 18.750.
Izohipse na 25 metara. (Topografska snimka autorova).
Isprugana površina označuje karbonski škriljvac.

dislokacija, koja se proteže u smjeru od zapada prema istoku gotovo paralelno rubu Pohorja podnožjem brda Drevenika, Plešivca i Donata. U području Donata naročito ju je istraživao R. Hoernes¹⁾. Ovu dislokaciju možemo prema zapadu da pratimo sve do Št. Janža na Peči²⁾. Kod Gornjeg Gabernika ne-

¹⁾ Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 27, 1890, 281—348.

²⁾ F. Teller, Erläuterungen zur geologischen Karte Pragerhof-Wind.-Feistritz. Wien 1899. Str. 56. i 59.



Sl. 2. Gudura potoka Gabernika.

staju triadički dolomiti uzduž okomite dislokacije pod miocenskim laporima. Konkordantno pak pod triadičkim dolomitima leže tamo donjo-karbonski škriljevci (gailtalski slojevi), koje je v. Zollikofer najprije zapazio u guduri potoka Gabernika¹⁾, a zatim F. Teller²⁾ u većem rasegu na zapadnoj i sjeveroistočnoj strani Drevenika. No čini mi se, da i škriljevci južnog obronka, koje F. Teller na svojoj karti označuje kao oligocenske (socka-slojevi) pripadaju karbonu, jer sam u tim škriljevcima našao Foraminifere (*Globigerina*) (Vidi sl. 3.), pa prema tome ti slojevi jedva mogu da pripadaju slatkovodnim tvorevinama, kakve su socka-slojevi u području Boča, već su vjerojatno morskog porijekla. Po stratigrafskom položaju, strukturi i izgledu malo je međutim vjerojatno, da bi se tu moglo raditi o miocenskim laporima, za koje je poznato, da takodjer sadržavaju Foraminifere³⁾. Stoga držim, da i ti škriljevci pripadaju karbonu tim više, što se i kemijskim svojim sastavom, a i inače posve podudaraju sa škriljevcima zapadnog obronka (Tabela II. 1. i 2.). U svakom slučaju ostaje to pitanje predmetom daljnjih istraživanja. Mineralna

¹⁾ D. Stur, *Geologie der Steiermark*. Graz 1871. Str. 182.

²⁾ F. Teller, *Loc. cit.* Str. 51.

³⁾ D. Stur, *Geologie der Steiermark*. Graz 1871. Str. 572. i Dr. J. Dreger, *Erläuterungen zur geologischen Karte Rohitsch und Drachenburg*. Wien 1920. Str. 29.



Sl. 3. Foraminifere (*Globigerina*) u karbonskom škriljevcu.
(povećano 80 puta).

vrela imaju karakter uzlaznih vrela: mineralna se voda diže duž dislokacije. Kako se pod karbonskim škriljevcem nalazi već kristalinično kamenje kao nepropusni sloj, a škriljevac je pun pukotina, to je po svemu najvjerojatnije, da mineralna voda izvire iz karbonskog škriljevca. Usporedimo li kemijsku analizu karbonskog škriljevca (Tabela II.) sa kemijskom analizom mineralnih vrela Gornjeg Gabernika (Analize A, B i C), to vidimo, da škriljevci sadržavaju sve one sastojine, koje susrećemo i u mineralnim vodama.

U uzorcima karbonskog škriljevca, koje sam istraživao, nisam za sad mogao da dokažem pirit, ali se makroskopski opažaju na njemu male smeđe pjege, koje se sastoje iz željeznog oksida. Kako ti uzorci potječu sa površine, mogao se lako pirit u njima da oksidira i da tako dodje do stvarbe željeznog oksida.

Treći je problem, da se utvrdi, mogu li se u škriljevcima dokazati intermedijarni produkti kod kemijskih procesa, koji se u škriljevcima odigravaju i čiji bi konačni produkt imala da bude alkalična kiselica. U prvoj fazi oksidacije pirita u prisuću vode nastaje željezni sulfat i slobodna sumporna kiselina ¹⁾.

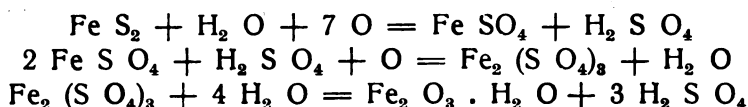
¹⁾ R. H. Rastall, Physico-chemical Geology. London 1927. Str. 205.

TABELA II.

Analize karbonskih škrljevaca.

	1	2
SiO ₂	48.00	40.15
Al ₂ O ₃	7.95	5.58
Fe ₂ O ₃	3.22	3.21
CaO	19.28	24.81
MgO	1.03	0.92
K ₂ O	0.99	1.11
Na ₂ O	1.23	1.16
H ₂ O (ispod 110°)	0.55	0.44
H ₂ O (iznad 110°)	8.09	2.82
CO ₂	9.30	18.75
Organska tvar	0.31	0.56
	99.95	99.51

1. Drevenik. Južni obronak. 2. Drevenik. Jugozapadni obronak.



Nastala sumporna kiselina djeluje na kalcijev i magnezijev karbonat dajući kalcijev i magnezijev sulfat i ugljikov dvokis. Mi bi prema sastavu karbonskih škrljevaca očekivali, da će količina kalcijevog sulfata daleko premašivati količinu magnezijevog sulfata. Medjutim opažamo baš protivno. Ne smijemo ipak da zaboravimo, da je kalcijev sulfat daleko teže topiv, pa da se usljed toga izlučuje djelomice kao sadra, dok magnezijev sulfat ostaje u otopini. Stvoreni ugljikov dvokis rastvara sa svoje strane prisutne silikate. Kako silikati, koje voda zasićena ugljikovim dvokisom rastvara, a to su u prvom redu glinenci, sadržavaju i natrijev i kalijev silikat, a u kiselicama redovno znatno pretežu natrijevi spojevi, nastaje pitanje, kako da tu pojavu protumačimo. Tu moramo da uzmemo u obzir u jednu ruku, da su kalijevi glinenci (ortoklas i mikroklin) daleko rezistentniji od natrijevih (albit, oligoklas, labrador i anortit), pa se prema tome natrij laglje izlučuje od kalija, a u drugu ruku stoji činjenica, da mnoge koloidalne tvari, kao primjerice glina i kremični dvokis, koje baš nastaju rastvorom glinenaca, pokazuju selektivnu, adsorpciju, jer adsorbiraju kalijeve soli daleko jače od natrijevih. Kao produkt rastvorbe glinenaca dobivamo uz glinu i kremični

dvokis još natrijev, kalijev, kalcijev, magnezijev i željezni hidrokarbonat.

U svojoj kritici hipoteze, da alkalične kiselice nastaju oksidacijom pirita u škriljevcima ističe A. Hartmann¹⁾, da je količina alkalijskih bikarbonata i slobodnog ugljikovog dvokisa u bündenskim kiselicama daleko veća, nego li količina prisutnih sulfata i drži, kada bi rastvorba pirita bila uzrokom postanku kiselica, da bi količina ugljikovog dvokisa morala biti ekvivalentna količini sumporne kiseline. Međutim mi smo vidjeli, da znatna količina sumporne kiseline ostaje u slojevima vezana za kalcij kao kalcijev sulfat (sadra). Sadra pak dolazi u blizini bündenskih mineralnih vrela na mnogim mjestima u velikim količinama.

Prelazeći na pojedine intermedijarne produkte moramo odmah naglasiti, da je prisutnost slobodne sumporne kiseline u slojevima nemoguće dokazati, jer se ona onim časom neutralizuje, u kojemu se stvara. I druge produkte rijetko možemo da očekujemo na površini, nego ih valja tražiti više u unutrašnjost slojeva. Od tih dokazan je u okolici Gabernika željezni karbonat (siderit), koji se neko vrijeme i rudarski dobivao. Kako su rovovi davno napušteni, oni su danas zarušeni i nepristupačni, pa je time i detaljnije ispitivanje onemogućeno. Međutim kod Ruda blizu Samobora nalazimo u karbonskim škriljevcima sasvim analogne prilike. Tamošnji napušteni rudnik siderita istraživao sam još g. 1917—8, pa sam u njemu našao i željezni i magnezijev sulfat, koji se na stijenama rovova tako reći pred našim očima stvaraju (Tabela III., 3. i 4.), dok kalcijev sulfat (sadra) dolazi u okolini u znatnim količinama. Već je G. Bischof²⁾ istakao, da se sadra često javlja u blizini piritnih rudača. U okolini se Ruda danas ne javljaju kiselice, ali nije isključeno, da ih je bilo u prošlosti. U okolini bündenskih kiselica javljaju se takodjer eflorescencije na bündenskom škriljevcu, koje su po svom sastavu posve analogne magnezijevom sulfatu iz rudnika u Rudama (Tabela III.).

Vrela su Gornjeg Gabernika (sl. 4) idući od zapada prema istoku sljedeća: Aleksandrovo (prije Marijino vrelo), Vrelo kod vodenice, Matildino vrelo, Marijino vrelo (prije Gornje Rogaško vrelo) i Josipovo vrelo.

¹⁾ Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 72, 1927, 242.

²⁾ G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. I. Bd. Bonn 1847. Str. 349.

TABELA III.
Eflorescencije iz škrljevca.

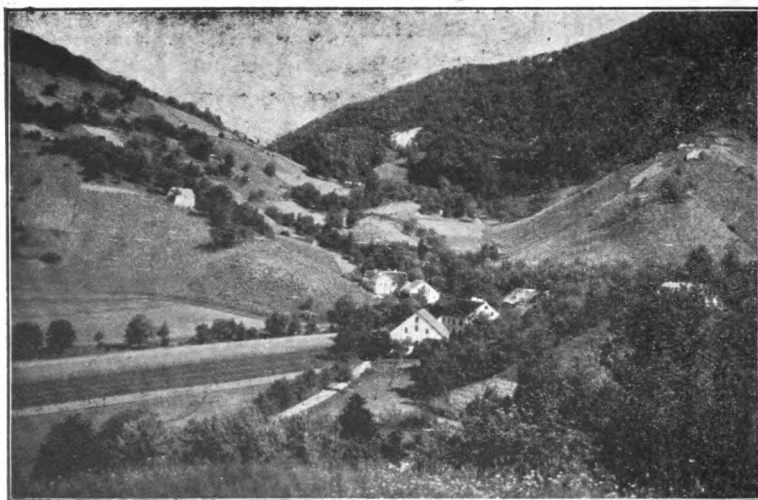
	1	2	3	4
Netopiv ostatak			1.70	2.40
FeO				22.44
MgO	17.49	16.78	15.66	2.71
Na ₂ O		0.94		
SO ₃	34.74	33.32	32.51	29.29
CO ₂		0.25		
Cl		0.68		
H ₂ O	47.52	48.32	48.98	43.02
	99.75	100.29	99.85	99.86

1. Eflorescencija iz bündenskog škrljevca. Okolina Taraspa. Kt. Graubünden. Analiza W. Gümbel-a. (Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, 31, 1896/87, 55).

2. Eflorescencija iz bündenskog škrljevca. Uz cestu prema Ardezu. Kt. Graubünden. Analiza W. Gümbel-a. (Loc. cit. str. 55).

3. Eflorescencija iz karbonskog škrljevca. Rudnik kod Ruda. Analiza Dra Stanka S. Miholića.

4. Eflorescencija iz karbonskog škrljevca. Rudnik kod Ruda. Analiza Dra Stanka S. Miholića.



Sl. 4. Mineralna vrela Gornjeg Gabernika.

1. **Aleksandrovo vrelo** (prije Marijino vrelo). Bunar nalazi se u prizemlju zidane zgrade u prostoriji 5×6 m. Pod prostorije je betoniran. Voda crpe se ručnom sisaljkom. Visina nad morem 305 m (kompenzirani aneroid-hipsometar). Vrelo otkriveno je g. 1857., a vodu iz vrela istraživao je iste godine Prof. Dr. J. Gottlieb¹⁾ (Tabela IV. 1). Već je Gottlieb ustanovio, da voda tog vrela spada među najjače alkalične kiselice uopće. Vrelo spominju i D. Stur²⁾ i F. Teller³⁾. G. 1898. analizirao je vodu iz vrela Prof. Dr. J. Mitteregger (Tabela IV, 2). Temperatura vode mjerena 13. juna 1929. iznašala je 11.4° C. Voda je bistra, bez mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije alkalične (lakmus). Iz vode dižu se mjehurići ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje analiza A.

2. **Vrelo kod vodenice**. Na desnoj obali potoka Gabernika tik uz sam potok nalazi se vrelo nakrito malim četverouglatim zidanim paviljonom. Vrelo spominju Prof. Dr. J. Gottlieb, D. Stur i F. Teller. Godine 1857., kad je na vrelu bio Gottlieb, voda se razašiljala, ali već 1865. kaže Dr. E. H. Frölich⁴⁾, da je voda neprikladna za razašiljanje. Danas ona ističe neiskorišćena u potok, slabe je koncentracije, alkalično-salinična karaktera⁵⁾, a po izlučenom sedimentu sadržaje dosta željeza.

3. **Matildino vrelo**. U dvorištu glavne gospodarske zgrade nalazi se drveni osmerokutan paviljon sa betoniranim podom, u kome je ekscentrično smješten bunar sa okruglim vijencem od crnog mramora. Iz bunara crpe se voda sisaljkom. Visina nad morem 305 m (kompenzirani aneroid-hipsometar). Bunar izgradjen je g. 1858., koja je godina uklesana na kamenom vijencu. Ne spominje ga nijedan od autora, koji su obradjivali kiselice okoline. Analizu vode daje Tabela IV, 3. Bunar je siromašan vodom, a 23. juna 1929. kad sam ga obišao, bio je sasvim presušio.

4. **Marijino vrelo**. (Prije Gornje Rogaško vrelo). U kružnoj zidanoj natkritoj prostoriji nalazi se okrugao bunar dubok 3.90 m, širok 1.50 m. Na bunaru je kameni vijenac. Voda crpe se sisalj-

¹⁾ Sitzungsbericht der kais. Akademie der Wissenschaften Wien, **30**, 2. Abth., 1858, 191.

²⁾ Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, **38**, 1888, 540.

³⁾ F. Teller, Erläuterungen zur geologischen Karte Pragerhof-Wind.-Feistritz. Wien 1899, str. 140.

⁴⁾ Dr. E. H. Frölich, Bad Rohitsch und die Rohitscher Sauerbrunnen. 5. Auflage. Wien 1865., str. 27.

⁵⁾ Dr. A. Freiherr von Hårdtl, Die Heilquellen und Kurorte des österreichischen Kaiserstaates und Ober-Italiens. Wien 1862., str. 323.

ANALIZA A.
Aleksandrovo vrelo.

1 kg vode sadrži				Preračunano u postotcima krute tvari:	
jona:	grama:	milimola:	milivala:		
Kationa:					
Natrija (Na ⁺)	2,834	123,2	123,2	Na	39,31
Kalija (K ⁺)	0,01330	0,340	0,340	K	0,18
Litija (Li ⁺)	0,000468	0,067	0,067	Li	0,01
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0,08250	2,059	4,118	Ca	1,15
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0,1109	4,560	9,120	Mg	1,54
Aniona:					
Hlora (Cl ⁻)	0,02010	0,567	0,567	Cl	0,28
Broma (Br ⁻)	0,000402	0,005	0,005	Br	0,01
Joda (J ⁻)	0,000050			J	0,001
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0,1240	1,291	2,582	SO ₄	1,72
Hidrokarbonata (HCO ₃ ⁻)	8,151	133,6	133,6	CO ₃	55,60
Koloidalno otopljenih oksida:				Si O ₂	0,18
Kreminog oksida (SiO ₂)	0,01269	0,210		Al ₂ O ₃	0,01
Aluminijev. oksida (Al ₂ O ₃)	0,000785	0,008		Fe ₂ O ₃	0,01
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,000382	0,002		100,00	
Ukupno:				7,208	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:					
Isparni preostatak:					
Sulfatna kontrola:					
Računom:					
Nadjeno analizom:					
Slobodan ugljikov oksid (CO₂)					

ANALIZA B.
Marijino vrelo.

Spec. težina : 1,0054 (kod 0°/0° C) Temperatura : 9,4° C.					
1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari:	
jona:	grama:	milimola:	milivala:		
Kationa:					
Natrija (Na ⁺)	1,032	44,87	44,87	Na	25,78
Kalija (K ⁺)	0,01299	0,332	0,332	K	0,32
Litija (Li ⁺)	0,000247	0,036	0,036	Li	0,01
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0,2863	7,145	14,29	Ca	7,15
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0,1470	6,045	12,09	Mg	3,67
			71,62	Cl	0,56
Aniona:				Br	0,01
Hlora (Cl ⁻)	0,02229	0,629	0,629	J	0,001
Broma (Br ⁻)	0,000340	0,004	0,004	SO ₄	22,85
Joda (J ⁻)	0,000037	0,001	0,001	CO ₃	38,92
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0,9151	9,526	19,05	Si O ₂	0,62
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	3,169	51,94	51,94	Al ₂ O ₃	0,01
			71,62	Fe ₂ O ₃	0,10
Koloidalno otopljenih oksida:				100,00	
Kretničn. oksida (SiO ₂)	0,02495	0,414		Salinitet (u 1000 dijelova vode)	
Aluminij oksida (Al ₂ O ₃)	0,000304	0,003			
Željezn. oksida (Fe ₂ O ₃)	0,003982	0,025			
Ukupno:	5,615	121,0		4,004	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	4,004				
Isparni preostatak:	4,097				
Sulfatna kontrola:					
Računom:	4,948				
Nadjeno analizom;	4,994				
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)					

ANALIZA C.
Josipovo vrelo.

Spec. težina: 1.00267 (kod O°/O° C) Temperatura: 11.6° C					
1 kg. vode sadržaje				Preračunano u postotcima krute tvari:	
jona:	grama:	milimola:	milivala:		
Kationa:					
Natrija (Na ⁺)	0,3487	15,16	15,16	Na	18,42
Kalija (K ⁺)	0,006666	0,171	0,171	K	0,35
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0,2409	6,012	12,024	Ca	12,72
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0,08984	3,694	7,388	Mg	4,74
			34,74	Cl	0,86
Aniona:				Br	0,01
Hlora (Cl ⁻)	0,01620	0,457	0,457	J	0,001
Broma (Br ⁻)	0,000090	0,001	0,001	SO ₄	18,60
Joda (J ⁻)	0,000013			CO ₃	42,71
Sulfata (SO ₄ ⁼⁼)	0,3521	3,666	7,332	SiO ₂	1,27
Hidrokarbonata (HCO ₃ ⁻)	1,644	26,95	26,95	Al ₂ O ₃	0,04
			34,74	Fe ₂ O ₃	0,28
Koloidalno otopljenih oksida:				100,00	
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0,02405	0,399			
Alumin. oksida (Al ₂ O ₃)	0,000729	0,007			
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,005358	0,034			
Ukupno:				Salinitet (u 1000 dijelova vode)	
	2,729	56,55		1,894	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	1,894				
Isparni preostatak:	1,930				
Sulfatna kontrola:					
Računom:	2,385				
Nadjeno analizom:	2,383				
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	1,492				

kom. Visina nad morem iznaša 296 m (kompenzirani aneroid-hipsometar). Vrelo otkriveno je g. 1836¹⁾. Iste je godine izgrađen i bunar, pa je godina 1836. uklesana na kamenom vijencu. Nad bunarom podignut je zidan paviljon. G. 1847. analizirao je vodu iz vrela Prof. Dr. Ragsky (Tabela IV, 4). Te je godine sagradjena kuća, u kojoj su se boce punile i spojena hodnikom sa paviljonom. Ni kuća, ni uređaj bunara nisu se od tog vremena bitno izmijenili. Vrelo spominju Prof. Dr. J. Gottlieb, D. Stur i F. Teller. G. 1904. vrelo je ponovno analizirano (Tabela IV, 5), a g. 1908. pokrit je bunar kamenim poklopcem. Temperatura mjerena 31. maja 1929. iznašala je 9.4° C., a 9. jula 1930. 11.8° C. Uzorci za analizu uzeti su dne 31. maja 1929. Voda je bistra, bez mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije alkalične (lakmus). Kemijski sastav prikazuje analiza B.

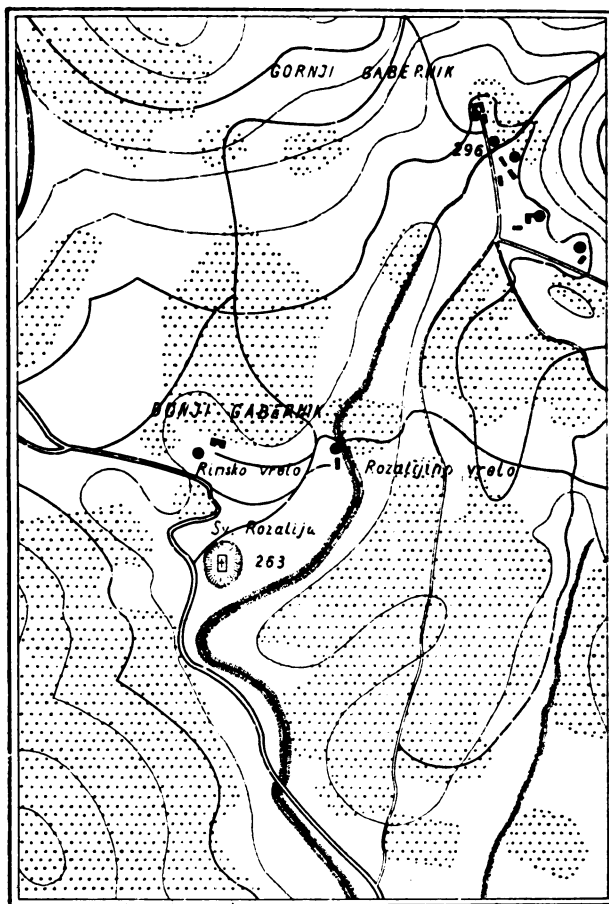
5. **Josipovo vrelo.** Nad vrelom podignuta je zidana okrugla kuća na jedan sprat sa promjerom od 6 metara. U prizemlju njenom u betoniranom podu nalazi se bunar, iz kojeg se voda crpe sisaljkom. Zidanim stepenicama može se sići u bunar. U sjeverozapadnom pravcu nalazi se u zidu podzemni hodnik, koji se zavija prema zapadu i jugo-zapadu, dugačak otprilike 3 m, a u kome se nalazi još jedno vrelo. Visina nad morem iznosi 294 m (kompenzirani aneroid-hipsometar). Vrelo ne spominje se u literaturi. Vjerojatno je, da je ovo vrelo identično za Ferdinandovim vrelom, koje je g. 1858. analizirao A. Kauer²⁾ (Tabela IV, 6). Za to vrelo veli Kauer, da je od Rogatca udaljeno jedan sat i da se nalazi u jednoj uvali u južnom obronku Boča. Vrelo se sastoji od tri vrutka, od kojih jedan izvire u bunaru, a dva izvan njega. Nad vrelom sagradjen je paviljon. Opis vrela, a i kemijska analiza Kauerova još bi najvećma odgovarale današnjem Josipovom vrelu. Vodu vrela analizirao je Prof. E. Ludwig (Tabela IV, 7). Temperatura vode u bunaru mjerena 13. juna 1929. iznašala je 11.6° C. Voda iz bunara je bistra, bez mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije alkalične (lakmus). Kemijski sastav prikazuje analiza C.

Nešto niže nalaze se u Donjem Gaberniku još dva mineralna vrela: Rimsko i Rozaljiro vrelo. (Sl. 5).

1. **Rimsko vrelo** najstarije je vrelo u okolini, za koje ima-

¹⁾ Dr. E. H. Frölich, Loc. cit. str. 147.

²⁾ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften Wien, 37, 2. Abth., 1859, 48. Cf. i Dr. A. Freiherr von Hårdtl, Die Heilquellen und Kurorte des österreichischen Kaiserstaates und Ober-Italiens. Wien 1862, str. 322.



Sl. 5. Alkalične kiselice Donjeg Gabernika. Mjerilo 1:18.750. Izohipse na 25 metara. (Topografska snimka autorova). Točkice označuju šumom obraslu površinu.

demo dokaza, da se upotrebljavalo još u prethistorijsko vrijeme. Vrelo nalazi se u drvećem obrasloj uvali niže ceste, koja iz Poljčana vodi u Rogašku Slatinu. G. 1801. opisao je J. A. Süess¹⁾ vrelo, za koje tvrdi, da postoji dulje, nego vrelo u Rogaškoj Slatini. Voda je izvirala iz izdubenog vrbovog debla iz dubine od 2 metra. On već ističe, da u vrelo prodire slatka voda, pa da vrelo uslijed toga nema nekog naročitog značenja. Kasnije čini

¹⁾ J. A. Süess, Chemisch-physicalische Untersuchung des Rohitscher Sauerbrunnens. Grätz 1803, str. 25.

se, da je vrelo zasuto. G. 1852. nadjen je prigodom otkapanja vrela¹⁾ u dubini od 3.80 m. potpuno sačuvan probitni uredjaj vrela, koji se je sastojao iz jednog izdubenog vrbovog debila 3.50 m visokog, sa promjerom od 62 cm. U samom zdencu i u najbližoj okolini nadjeni su predmeti (glineno sudje, željezni nož), koji pripadaju vjerojatno hallstadtskoj periodi²⁾. Kad je vrelo otkopano, davalo je mineralnu vodu bogatu na ugljikovom dvokisu. G. 1854. izgradjen je kameni bunar 11 m dubok, ali je u nj opet navrla i slatka voda. Tek. g. 1883. uspjelo je pritok slatke vode isključiti. Na bunar nasadjen je kameni vijenac sa promjerom od 95 cm. Čitava dubina bunara iznašala je tada 18.27 m. Nad bunarom podignut je otvoreni zidani paviljon. Iste godine analizirao je vodu iz bunara A. F. Reibenschuh³⁾ (Tabela IV, 8). Od onda se uredjaj vrela nije bitno promijenio, ali je izgleda slatka voda ponovno prodrla u bunar. Već g. 1888., kada ga je D. Stur posjetio, nije se vrelo iskorišćavalo⁴⁾. Za vrijeme rata 1914—18 podignute su uz vrelo betonske kade za kupanje. Danas se vrelo ne upotrebljava.

2. Rozalijino vrelo, koje se nalazi uz potok Gabernik izgradjeno je g. 1853. Bunar bio je tada dubok 5,90 m, sa promjerom od 0,95 m. U sredini bunara bila je smještena željezna cijev sisaljke, koja je sezala do dubine od 20,85 m. Iste godine izveo je kvalitativnu analizu mineralne vode Dr. J. von Ferstl⁵⁾ i našao, da voda sadržaje 5.230 g krutih sastojina u 1000 g vode. Nad bunarom sagrađen je paviljon, a kraj njega kuća za punjenje boca (g. 1854). U to se doba razašiljalo godišnje do 30.000 boca. Godine 1888. spominje vrelo D. Stur i ističe, da mu je koncentracije mineralne vode vrlo neznatna, ali da je voda bogata na ugljikovom dvokisu. G. 1890. analizirao je vodu Prof. A. F. Reibenschuh (Tabela IV, 9). Vrelo spominje i F. Teller. Kasnije je količina ugljikovog dvokisa spala, kako se to vidi iz analize iz g. 1901. (Tabela IV, 10), a po svemu izgleda, da je u bunar prodrla voda iz obližnjeg potoka. Da se popravi kvaliteta vode, produbljen je bunar, ali bez naročitog uspjeha. Kad sam vrelo obišao g. 1930., voda sadržavala je vrlo malo ugljikovog dvokisa.

¹⁾ Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 21, 1884, 159.

²⁾ V. Hilber, Urgeschichte Steiermarks. Graz, 1922, str. 68.

³⁾ Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 21, 1884, 165.

⁴⁾ Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, 88, 1888, 540.

⁵⁾ Jahrbuch der k. k. geol. Reichs-anstalt, 4, 1853, 148.

TABELA IV.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na	39,42	39,10	42,15	24,72	25,01	19,08	24,73	40,38	40,80	41,34
K		0,12			1,57	0,97	0,22	0,43	0,68	
Li		0,03								
Ca	1,02	1,44	3,44	7,78	6,72	11,76	5,22	0,92	0,78	0,90
Ba	0,22									
Mg	1,56	1,43	4,65	4,08	3,63	4,44	5,22	0,53	0,58	0,55
Cl	0,27	0,30	0,85	0,46	0,54	0,82	0,98	8,66	3,32	3,23
SO ₄	1,98	1,70	19,54	24,05	24,78	20,87	23,47	0,06	0,02	
CO ₃	55,12	55,50	28,78	38,67	36,94	40,48	37,85	48,37	53,51	53,81
NO ₃	0,48									
PO ₄	0,02				0,05					
SiO ₂	0,05	0,26	0,54	0,07	0,58	1,03	1,88	0,47	0,22	0,14
Al ₂ O ₃	0,01	0,07	} 0,05	0,17	0,03	0,12				} 0,03
Fe ₂ O ₃	0,05	0,05			0,15	0,43	0,43	0,18	0,09	
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
Slobodni CO ₂	6,118	6,597	3,339	3,754	4,302	2,507	1,879	3,317	4,385	4,599
Temperatura	1,699	1,573	0,2160		2,541	2,250	2,064	0,5500	0,9254	0,0539
	8,3°	8,5°			11,5°	9°		11°	11,4°	

1. Gornji Gabernik. Aleksandrovo (prije Marijino) vrelo. Analiza Prof. Dra. Johanna Gottlieba iz g. 1857. (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften Wien, **30**, 2. Abth., 1858, 198).

2. Gornji Gabernik. Aleksandrovo (prije Marijino) vrelo. Analiza Prof. Dra. J. Mittereggera iz g. 1898. (Österreichisches Bäderbuch. Offizielles Handbuch der Bäder, Kurorte und Heilanstalten Österreichs. Herausgegeben von Dr. Karl Diem. Berlin-Wien 1914, str. 269).

3. Gornji Gabernik. Matildino vrelo. Analiza općeg austrijskog ljekarničkog društva u Wienu. (Österreichisches Bäderbuch. str. 270).

4. Gornji Gabernik. Marijino (prije Gornje Rogaško) vrelo. Analiza Prof. Dra. Ragskog iz g. 1847. (Dr. Raspe, Heilquellenanalysen, Dresden 1885, str. 391).

5. 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).

6. Gornji Gabernik. Ferdinandovo vrelo. (Vjerojatno identično sa današnjim Josipovim vrelom). Analiza A. Kauera iz g. 1859. (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften Wien, **37**, 2. Abth., 1859, 48).

7. Gornji Gabernik. Josipovo vrelo. Analiza Prof. E. Ludwiga. (Österreichisches Bäderbuch. str. 269).

8. Donji Gabernik. Rimsko vrelo. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuha iz g. 1893. (Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **21**, 1884, 165).

9. Donji Gabernik. Rozalijino vrelo. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuha iz g. 1890. (Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **27**, 1890, 369).

10. Donji Gabernik. Rozalijino vrelo. Analiza iz g. 1901. (Prospekt uprave).

Pokusi su u toku, da se priliv vode iz potoka isključi, ali posao do sad još nije uspješno završen.

Usporedimo li dosadanje analize Aleksandrovog vrela iz g. 1857. (Tabela IV, 1), g. 1898. (Tabela IV, 2), te g. 1929. (Analiza A) razabiremo, da je vrelo kroz više od sedamdeset godina sačuvalo potpuno konstantan sastav. Tek je koncentracija mineralne vode nešto porasla (od 6.118 g/kg na 7.208 g/kg), a jednako i slobodni ugljikov dvokis. Po svom kemijskom karakteru spada ta voda među čisto alkalične kiselice, pa u tom pogledu posvema odgovara alkaličnim kiselicama Donje Kostrivnice¹⁾ nadmašujući ih još nešto koncentracijom svoje voda. Sve što je na citiranom mjestu rečeno za alkalične kiselice Donje Kostrivnice, vrijedi u punoj mjeri i za Aleksandrovo vrelo Gornjeg Gabernika.

Konstantnog je sastava i Marijino vrelo, kako to pokazuje poredba analize iz g. 1847. (Tabela IV, 4), g. 1904. (Tabela IV, 5) i analize izvedene po autoru (Analiza B). Javlja se tek slaba fluk-

¹⁾ Гласник Хемјаског Друштва Краљевине Југославије, **1**, 1920, 27.

tuacija u koncentraciji (3.754 g/kg, 4.302 g/kg i 4.004 g/kg). Po svom kemijskom sastavu voda ide u red alkalično-saliničnih kiselica, pa prema tome odgovara kiselicama Rogaške Slatine, koje se javljaju nešto dalje prema istoku približavajući se pri tom još najviše i sastavom i koncentracijom Tempel-vrelu, od kojeg se razlikuje tek nešto većim sadržajem na natriju i željezu, a nešto manjim na kalciju. Magnezija sadržaje voda Marijinog vrela znatno manje, nego li voda Tempel-vrela, pa joj je s tog razloga farmakološko djelovanje (pospješivanje tvarne izmjene) nešto blaže.

Kod Josipovog vrela naprotiv opažamo znatnu fluktuaciju kako u sastavu tako i u koncentraciji mineralne vode (Tabela IV, 6 i 7, te Analiza C). Ta voda spada u red zemno-alkaličnih-saliničnih kiselica, pa prema tome odgovara vodi Rajmundovog vrela u Gornjoj Kostivnici, kojoj je po svom sastavu veoma nalik sadržavajući tek nešto manje sulfata, a nešto više karbonata, i vodi dosad neopisanog vrela u okolini Čačje vasi 600 m istočno od Rajmundovog vrela.

Hemisko odeljenje
Centralni higijenski zavod
Beograd.

Résumé.

Analyse chimique des eaux minérales carbonatées de Gornji Gabernik.

par Stanko S. Miholić.

Comme suite aux recherches entreprises antérieurement (Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie, 1, 1930, 25) on a analysé au cours des années 1929 et 1930 les eaux minérales carbonatées de Gornji Gabernik. Cette région est particulièrement intéressante, parce qu'on y trouve, peu distantes les unes des autres, des sources de composition chimique très variables. Par conséquent elle est particulièrement favorable pour permettre de résoudre la question de la genèse de ces eaux minérales carbonatées, question qui a été posé déjà dans la première publication de l'auteur.

Sur la genèse des eaux minérales carbonatées en général il existe aujourd'hui en somme trois opinions différentes. La

première a été émise, dans sa forme actuelle, par G. Bischof dans son oeuvre (G. Bischof, *Die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs*, Bonn 1826. p. 251), publié encore en 1826. D'après lui l'acide carbonique proviendrait des grands profondeurs; il serait par conséquent, d'origine juvénile. Dans une petite profondeur au-dessous de la surface, il viendrait en contact avec de l'eau vadose et il s'y dissoudrait. L'eau ainsi sursaturé de l'acide carbonique dissoudrait les roches dans son passage, et tout d'abord les silicates, en donnant en particulier des carbonates alcalins. Cette opinion est aujourd'hui presque partout admise (Keilhack, Walther, Rinne, Vernadsky, Hartmann). Il n'y a pas de doute que des eaux minérales carbonatées dans certains régions volcaniques se forment de cette façon, mais il n'est guère possible de généraliser cette hypothèse. D'après une autre opinion les eaux carbonatées prendraient leur origine de la façon suivante: l'eau vadose, qui contient toujours une certaine quantité d'oxygène, venant au contact avec des schistes contenant de la pyrite, oxyde celle-ci; de cette manière il se forme de l'acide sulfurique, qui dissout les carbonates, en libérant l'acide carbonique. Celui-ci de son côté agit en dissolvant les silicates, et en formant des carbonates alcalins. Cette opinion fût d'abord émise par W. Stein (*Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, 1845, 801), et a été soutenue ensuite par G. Theobald, W. Reiss, A. Stübel, H. v. Höfer, et tout récemment par G. Nussberger. Le fait, que les schistes pyriteux sont abondants dans les contrées où sont répandues les eaux minérales carbonatées, plaide en faveur de cette hypothèse. Pratiquement toutes les eaux carbonatées du canton des Grisons prennent naissance dans les schistes lustrés, et 78 p. c. des eaux carbonatées sodiques de l'Allemagne dans les schistes dévoniens. Une troisième opinion, d'après laquelle l'acide carbonique proviendrait de la décomposition et oxydation des matières organiques (lignite et tourbe) a été émise par J. v. Liebig (*J. v. Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*. 6-e édition. Braunschweig 1846. p. 482), et plus tard soutenu par Gintl. Il n'y a pas de doute, que c'est là l'origine de l'acide carbonique contenu dans les eaux riches en iode, qui accompagnent les couches pétrolifères, ainsi que dans les eaux carbonatées, qui prennent naissance dans les tourbières et qui se distinguent par la présence relativement con-

siderable de potassium (Porla et Adolfsberg en Suède, Leopoldskron en Autriche, ainsi qu'une source près des lacs de Plitvice en Croatie), mais ces eaux sont tellement caractéristiques par leur propriétés et leur composition, qu'elles ne peuvent pas être dans aucun cas confondues avec les autres eaux carbonatées.

Dans la première publication l'auteur a émis l'opinion que les eaux minérales carbonatées sodiques aux environs de Rogaška Slatina (Rohitsch Sauerbrunn) se sont formées par oxydation des pyrites contenues dans les schistes carbonifères. Les nouvelles recherches ont apporté de nouvelles preuves en faveur de cette hypothèse. Les relations géologiques dans les environs de Gornji Gabernik, ainsi que la composition chimique des schistes carbonifères, plaident en faveur de cette hypothèse. Déjà en 1875 H. v. Höfer a émis l'opinion, que ces eaux minérales carbonatées ont été formées par oxydation de la pyrite dans les marnes miocènes. Cependant les recherches faites jusqu'ici tendraient plutôt à montrer que l'origine des eaux carbonatées doit être recherché dans des schistes carbonifères plus agés. Les recherches postérieures doivent apporter plus de clarté dans cette question. Les couches Sotzka provenant de l'eau douce, assez répandues dans la région de Boč (Wotsch) ne peuvent être pris en considération, puisque toutes les eaux minérales examinées contiennent des quantités relativement importantes d'iode, qui indiquent une concentration biogène de l'iode de l'eau de mer (Cf. Chemical Abstracts, 24. 1930, 3971).

Parmi les sources de Gornji Gabernik ont été examinées avec plus de détails les sources suivantes: la *Source Alexandre* (ancienne rent Source Marie) (Analyse A), la *Source Marie* (anciennement Ober-Rohitscher Sauerbrunn) (Analyse B), et la *Source Joseph* (Analyse C). La Source Alexandre appartient à la classe des eaux bicarbonatées sodiques, et par conséquent d'après sa composition ainsi que d'après sa concentration est identique aux eaux carbonatées de Donja Kostivnica. La Source Marie se classe parmi les eaux chlorobicarbonatées sodiques, et correspond aux eaux minérales de Rogaška Slatina, et en particulier au Source Tempel, contenant un peu moins de magnésium, tandis que la Source Joseph appartient aux eaux ferrugineuses carbonatées calciques et par sa composition correspond au Source Raymond de Gornja Kostivnica, source qui n'est plus exploitée.

Начин распознавања пастеризованог, куваног или стерилизованог млека.

од

Инж. Дионисија Ладањ-а.

Пастеризовано млеко је скупље од обичног, исто и стерилно млеко. То је разлог, да се више пута обично млеко продаје уместо пастеризованог или стерилног млека. Контролне лабораторије, хигијенски заводи имају често задатак, да утврде, да ли је дотично млеко пастеризовано, стерилно или кувано. У овим случајевима хемичар није у стању извршити контролу у циљу правилне оцене, него упућује млеко бактериолозима, који млеко бактериолошки испитују, да би на тај начин утврдили, да ли је млеко пастеризовано или кувано.

Једина је досадања хемијска метода за контролу по начину Либермана помоћу алкохолног раствора Гвајак-смоле, где се колориметријски може утврдити утицај температуре и то само у оном случају, када је млеко било подвргнуто утицају температуре од најмање 80°. Ова је метода несигурна, није довољно једноставна и не може се применити у случајевима пастеризовања испод 80°. Млеко се пак пастеризира обично код 75° за време од $1\frac{1}{2}$ до 1 сата.

Једна аналитична метода за констатацију температуре, којој је млеко било изложено, сигурно је од користи, и једну овакву методу сам ја израдио.

У радовима разних аутора налазе се разна мишлења о томе да ли се кувано или пастеризовано млеко може подсирити. Једни тврде, да не може ¹⁾, а други су опет нашли, да је у горњим случајевима могућно подсиравање млека ²⁾. Према извршеним опитима у циљу расветљавања ових питања, могу

¹⁾ Engling: Landw. Versuchsstation 31, 391.

Schaffer: Landw. Jahrbuch der Schweiz 1, 43 (1887).

Söldner: Landw. Versuchstation 35, 351 (1888).

²⁾ Kreidl und Lenk: Biochem Zeitschrift 36, 257 (1911).

дати право онима, који су тврдили, да се пастеризовано млеко може подсирити само врло лагано¹⁾).

Резултат мојих радова показује, да подсирење није у самој зависности од температуре, него зависи још и од времена. На пример једно млеко изложено утицају температуре за време од 10 минута, подсири се много брже, него млеко које је било извожено утицају исте температуре за време од 30 минута. За успешно пастеризовање потребно је изложити млеко температури од 75° најмање 30 мин., исто и за стерилизовање на 100°. Констатовао сам, да се пастеризовано млеко — млеко изложено температури од 75° за време од 30 мин. — неће више моћи правилно подсирити него само са знатним задоцњењем, тако, да ово задоцњење аналитичар мора да примети. (Подсиравање траје око 50% дуже, ако је била употребљена виша температура, онда подсиравање траје још дуже, док се млеко изложено дуже времена температури од 100° неће уопште више моћи подсирити).

На основу испитивања понашања млека, које је изложено утицају температуре од најмање 75°, према сиришту, мишљења сам, да се помоћу сиришта може врло брзо и једноставно хемиским путем утврдити: а) да ли је млеко пастеризовано и б) да ли је млеко кувано или није.

Ово има своју нарочиту важност онда, када је потребно оријентисати се кратким путем о стању млека и када нема могућности да се млеко подвргне бактериолошким испитивањима. Хемијске лабораторије више пута немају уређај за бактериолошко испитивање. До сада било је компликовано, несигурно или уопште немогуће хемијским путем извршити контролу. Ова моја метода биће вероватно од користи и врши се на следећи начин:

На 50 см³ млека додаје се на 35° 2 см³ раствора од 1 гр. сиришта у прашку 1:100.000 јачине или од 10 см³ сиришта у течности 1:10.000 јачине у 100 см³ воде и контролише се потребно време за подсирење. Ако се млеко подсири за 3 минута, онда то доказује да млеко није пастеризовано, ни кувано. Подсири ли се млеко после 3 минута, онда је оно пастеризовано. Не подсири ли се млеко ни за 10 минута, онда је млеко кувано или стерилизовано.

¹⁾ Mayer: Milchzeitung (1881).
Arthus-Pages: Soc. Biol. 43, 131.

Пастеризовано или кувано млеко подсирава се врло споро због утицаја високе температуре, на којој се постигава жељени хигијенски ефекат, а никад пре од 3 минута.

Питање промене млека при утицају температуре није још објашњено. Не зна се још тачно шта је узрок и зашто се млеко после утицаја температуре не може више правилно подсирити. Једно објашњење је дао Селднер, који је промену млека објаснио са променом калцијумове соли тако, да један део калцијумове соли прелази услед утицаја температуре у једну нерастворну модификацију.

Из фабрике сиришта акц. друштва „Билјана“ у Београду.

Susammenfassung.

Eine chemische Methode zur Identifizierung pasteurisierter, gekochter und steriler Milch.

Ing. Dionis Ladany

Die Identifizierung war bisher nur bakteriologisch möglich, oder kolorimetrisch mit Guajac-Tinctur, wobei die Pasteurisierung gar nicht festgestellt werden konnte. Die neue Methode beruht auf der Tatsache, dass eine längere Temperatureinwirkung in der Milch Veränderungen verursacht, welche eine regelmässige Verkäsung mit Lab nicht mehr gestatten, wodurch die Verkäsung, entsprechend der angewandten Temperatur, verlangsamt (75° Pasteur), oder überhaupt aufgehoben wird (100° gekocht).

Aus der Käselabfabrik der „Biljana“ A. G. in Beograd.

Примљено 16 марта 1931.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије одржало је 16. марта годишњу скупштину, на којој је Управа Друштва поднела извештај о раду у 1930. г.

У прошлој години Друштво је изгубило два своја члана Драгомира Динића, шефа Завода за Испитивање Материјала при Министарству Саобраћаја и Станоја Станојевића, шефа београдске Општинске Хемиске Лабораторије.

У прошлој години одржано је шест редовних седница, на којима је одржано девет предавања.

Предавали су: инж. В. Милер: „О добијању целулозног шећера из дрвета“; др. М. Мокрањац: „О квантитативном одређивању езерина помоћу раствора бензидина у присуству перхидрола“; проф. др. Н. Пушин: „Утицај прехлађења и разлагања компонената на облик дијаграма стања бинарног система“; др. П. Јовановић: „О облицима сумпора код наших угљева који коксују“; инж. Д. Ладањ: „О химозину“; др. М. Мокрањац: „О дејству никла и кобалта на развиће биљака“; проф. Н. Пушин: „О ренијуму и његовим једињењима“; проф. Н. Пушин и др. П. Тутунџић: „О електро-спроводљивости водених раствора калијум-пер-рената“ и др. П. Тутунџић: „О електроспроводљивости београдске пијаће воде“.

На редовним седницама било је између осталог покренуто питање награда хемичарима као члановима стручних комисија, као и питање награда за експертизу. За решење овог питања изабран је нарочити одбор. Изабрана је и комисија за проучавање питања, у ком облику да се дају резултати анализа минералних вода, па је иста поднела свој извештај на редовној седници одржаној 2. јуна 1930. г.

На овогодишњој интернационалној конференцији за чисту и примењену хемију учествовали су ови чланови Друштва: проф. Д. Томић, др. Вукосава Д. Томић, др. Јелена Ђорић, инж. Вукосава Ивковић и инж. Милена Берић.

Из благајничког извештаја види се, да је Друштво 1930. г. примило свега 16.410,85 динара, а издало 14.952,10 динара. Према томе остала је крајем године готовина од 1.458,75 динара. У прва два месеца 1931. г. примило је Друштво свега 16.923,59 динара, а издало 1.782,65 динара.

Према томе Друштво располаже сада готовином од 15.140,94 динара.

У току прошле године издате су две свеске „Гласника“ у обиму од 138 страна, које садрже 11 оригиналних радова и једну расправу рефератног карактера.

На образложен предлог Управе решено је да Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије буде једновременно и стручни часопис Университета у Београду за чисту и примењену хемију.

На скупштини изабрана је нова управа:

Претседник: Проф. Унив. Коста Тодоровић

Потпретседници:

Проф. Унив. Александар Леко Др. Момчило Мокрањац

Секретари:

Др. Станко Михолић Др. Јелена Ђорић

Благајник: инж. Зора Јањушевић

Чланови Управног Одбора:

Проф. Унив. Фран Бубановић	Проф. Унив. Петар Матавуљ
Проф. Даница Бајић	Др. Ђорђе Николајевић
Др. Риста Бесарић	Проф. Унив. Никола Пушкин
Инж. Петар Вукобратовић	Др. Панта Тутунџић
Дипл. Хем. Каролина Зега	Инж. Радослав Хајдуковић

Чланови Надзорног Одбора:

Претседник: Проф. Унив. Душан Томић

Чланови:

Г. Светолик Дреновац Г. Миољуб Тодоровић

Чланови Редакционог Одбора:

Уредник: Проф. Унив. Никола Пушкин

Чланови:

Проф. Унив. Фран Бубановић	Др. Влада Николић
Проф. Унив. Александар Леко	Др. Фран Подбрежник

Списак

**чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије
на дан 31. маја 1931.**

1. Анђелковић-Драгићевић, инж., Хем. Лабор. Управе Држ. Моноп., Кнез Михајлова, Београд.
2. Анђелковић Радмила, инж., Хем. Лабор. Ген. Дир. Држ. Железн., Милоша Великог, 96-а, Београд.
3. Аранђеловић-Мишић Милица, дип. фарм., Краља Ферди-данда 9, Београд.
4. Арсенијевић Миротин, инж., Ген. Дир. Царина, Мин. Финанс., Милоша Великог, Београд.
5. Арсинова Љубица, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Железница, Милоша Великог 96-а, Београд.
6. Атанацковић Љубица, проф., Друга Жен. Гимн., Краљице Наталије ул. 31, Београд.
7. Бајић Даница, проф., Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
8. Бељајев Никола, инж., Кнез Михајлов Венац 49-а, Београд.
9. Берић Милена, инж., Хем. Лабор. Царинарнице на Сави, Карађорђева ул., Београд.
10. Бесарић Риста, Др. инж., Држ. Хем. Лаб., Краља Милу-тина 25, Београд.
11. Благојевић Богдан, инж., Студеничка 41, Београд.
12. Божовић Јован, инж., фабрика пива и квасца Косовља-нин, Јагодина.
13. Борисављевић Петар, дипл. хем., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
14. Брунети Владимир, проф. Унив., Косовска 41, Београд.
15. Бубановић Фран, проф. Унив., Медец. Хем. Завод, Загреб.
16. Бујас Фрањо, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железн., Милоша Великог 96 а, Београд.
17. Бујас-Јанковић Станка, дипл. хем., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Жел., Милоша Великог 96-а, Београд.
18. Вајић Божић, Др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
19. Васиљевић Коста, инж., Београдски Водовод — Беле воде — Београд.
20. Вукобратовић Петар, инж., Ливница Браник, Александ-рова ул. 150, Београд.

21. Вулић Персида, проф., Шајкашка 22, Београд.
22. Греговић Душан, Дг., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
23. Дамански Александар, дипл. хем., Хем. Лаб., Мин. Војске и Морн., Милоша Великог, Београд.
24. Драговић Леносава, инж., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
25. Дреновац Светолик, дипл. хем., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
26. Дрозин Алексије, дипл. хем., Суплент Гимн., Подгорица.
27. Друецка Олга, дипл. хем., Артиљ. Техн. Завод, Крагујевац.
28. Ђаја Иван, проф. Унив., др. Физиолошки Завод Унив-та, Краљев Трг, Београд.
29. Ђаја Синиша, др., Булевар Ослобођења, Београд.
30. Ђорђевић Милан, проф., Друга Мушка Гимн., Београд.
31. Ђорић Јелена, Дг. инж., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
32. Живадиновић Радивоје, Дг., Јованова 28, Београд.
33. Живковић Јелена, проф., Главашева 13, Београд.
34. Живковић Миодраг, Хем. Лаб. Мин. Војске и Морн., Милоша Великог, Београд.
35. Живковић Петар, Дг., Душанова 104, Београд.
36. Зега Каролина, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарнице на Сави, Карађорђева ул., Београд.
37. Зупанец Рада, инж., Хигијенски Завод — Бања Лука.
38. Илић Александар, инж., Лукавец (Босна), Фабрика Соде.
39. Илић Александар, инж., Лаб. Мин. Саобраћаја — Ниш.
40. Илић Стеван, дипл. хем., Selection Trust, Косовска Митровица.
41. Илић Милан, инж., Палата Академије Наука, Београд.
42. Андрић Мирко, инж., Захумска 14, Београд.
43. Ивковић Вукосава, дипл. хем., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железн., Милоша Великог 96 а, Београд.
44. Инђић Марко, инж., Дринчићева ул., Београд.
45. Јакшић Јелица, проф., 3. Жен. Гимн., Босанска 32, Београд.
46. Јањушевић Зора, инж., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
47. Јовановић Боривоје, инж., Фабрика Шећера, Чукарица, Београд.
48. Јовановић Драгољуб, проф. Ун., Институт за Радиологију, Мед. фак., Булевар Ослобођења 16, Београд.

49. Јовановић Павле, Дг., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
50. Јовановић Светозар, дипл. хем., Хемиски Институт Унив, Краљев Трг, Београд.
51. Јоха Карло, инж., Београдска Текстил. Индустрија, Кнез Милетина, Београд.
52. Јуришић-Маршићевић Љубица, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева, Београд.
53. Кабилијо Данило, инж., Одељење Порезе, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд
54. Казањецки Никола, Хигијенски Завод, Скопље.
55. Кановић Миодраг, инж., Ген. Дир. Царина Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
56. Каракушевић Ђорђе, инж., Хигијенски Завод, Нови Сад.
57. Кениг Дезидер, др., Хигијенски Завод, Скопље.
58. Ковачевић Илија, инж., Фабр. Шећера, Чукарица, Београд.
59. Колар Драгутин, инж., Фабр. Шећера, Чукарица, Београд.
60. Костић Душан, инж., Хигијенски Завод, Ниш.
61. Кунст Бланка, инж., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
62. Ладањ Дионисије, инж., поштански фах 423, „Биљана“ А. Д.
63. Лалић Милорад, инж., Хем. Техн. Завод. Унив., Београд.
64. Лебедев Сергије, дипл. хем., Хем. Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
65. Леко Александар, проф. Унив, Варшавска 21, Београд.
69. Леко Марко, проф. Дг., Васина 9, Београд.
67. Лисовски Михаило, инж., Краља Милутина 39, Београд.
68. Лозанић Сима, проф. Дг., Хем. Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
69. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Хем. Инст. Унив., Краљев Трг, Београд.
70. Лукић Емилија, дипл. хем., Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
71. Мајсторовић Милутин, хемичар, Хем. Лаб. Управе Држ. Монопола, Кнез Михајлова, Београд.
72. Мајсторовић Рака, дипл. хем., Директор Фабр. Шећера, Чукарица, Београд.
73. Макуц Олга, Дг., Гундулићева 31, Загреб.
74. Макуц Јосип, проф., Гундулићева 31, Загреб.
75. Марковски Јевгеније, инж., Хем. Лаб. Управе Држ. Мон., Жоржа Клемансоа, Београд.

76. Матавуљ Петар, проф. Унив., Хем. Инстит. Медиц. факул.
Булевар Ослобођења 16, Београд.
77. Медић-Милошевић Никосава, дипл. хем., Држ. Хем. Ла-
бораторија, Краља Милутина 25, Београд.
78. Микијељ Ђуро, суплент, Трг. Академија, Скопље.
79. Микшић Јосип, др., Мед. Хемијски Завод, Загреб, Шалата.
80. Митровић Велибор, инж., Кнез Данилова 15-1, Београд.
81. Митровић Љубиша, инж., Selection Trust, Митровица.
82. Михајловић Бисенија, инж., Држ. Хем. Лаборатор., Краља
Милутина 25, Београд.
83. Михолић Станко, др., Држ. Хем. Лабор., Краља Милу-
тина 25, Београд.
84. Мицић - Лебедев Зорка, дипл. хем., Држ. Хем. Лабор.,
Краља Милутина 25, Београд.
85. Младеновић Милош, др., Мед. Хем. Завод, Шалата, Загреб.
86. Мокрањац Момчило, др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милу-
тина 25, Београд.
87. Никић Никша, инж., Хем. Лабор. Ген. Дир. Држ. Же-
лезница, Милоша Великог 96-а, Београд.
88. Николајевић Војислав, инж., Хем., Лабор. Команде Ваз-
духопловства, Петроварадин.
89. Николајевић Ђорђе, инж., Рајићева 16, Београд.
90. Николајевић Иванка, инж., Општинска Хем. Лабор., Југо-
вићева 1, Београд.
91. Николајевић Ружа, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Желез-
ница, Милоша Великог 96-а, Београд.
92. Николајевић Стеван, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Жел.,
Милоша Великог, 96-а, Београд.
93. Николић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Ми-
лоша Великог, Београд.
94. Николић Мирослав, дипл. хем., Хем. Лаб. Управе Држ.
Монопола, Кнез Михајлова ул., Београд.
95. Николић Предраг, инж., Фабрика Тканина, Параћин.
96. Николић Радомир, др., Обилићево, Крушевац.
97. Павлица Душан, инж., Цеље, Цинкарна.
98. Павловић Милош, инж., Selection Trust, Митровица.
99. Пауновић Милојко, инж., Барутана, Обилићево, Крушевац.
100. Пејчић Драгомир, инж., Кнез Михајлов Венац, 49 а, Београд.
101. Петровић Божидар, др., Ситничка 11, Београд.
102. Пешић Бранко, др., Агр. Хем. Инст., Крунска, 77, Београд.

103. Пинтер Томислав, др., Мед. Хем. Завод, Шалата, Загреб.
104. Подбрежник Фран, др., Доситејева 8-II, Београд.
105. Поповић Атанасије, инж., Дринчићева 22а-II, Београд.
106. Поповић Коста, Београд.
107. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд.
108. Прикић Брана, инж., Фабрика вун. тканина К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
109. Прикић Душан, инж., Фабрика вун. тканина К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
110. Протић Драгиња, инж., Управа за Заштиту Индустр. свој., Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
111. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.
112. Протић Лазар, инж., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
113. Пушин Никола, проф. Ун., Топличин Венац, 21-а, Београд.
114. Пушкарев Никола, инж., Хем. Лаб. Мин. Војске и Морн., Милоша Великог, Београд.
115. Радоњић Љубинка, инж., Хем. Лаб. Управе Држ. Монопола, Кнез Михајлова, Београд.
116. Рајтер Иван, проф. др., Клаићева, 11 В, Загреб.
117. Ракар Златко, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железница, Милоша Великог, 96-а, Београд.
118. Решовска Једвига, др., Хем. Лаб. Дир. Држ. Железница, Милоша Великог, 96-а, Београд.
119. Риковски Илија, др., Хем. Инст. Мед. Фак., Булевар Ослобођења 16, Београд.
120. Ружичка Стеван, др., Крунска 74, Београд.
121. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.
122. Седелиновић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
123. Симић Милош, инж., Екон. Одељ. Ген. Дир. Држ. Желез., Призренска 4, Београд.
124. Соколовић Адам, проф., Сред. Техн. Школа, Загреб.
125. Сонцов Сергије, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железница, Милоша Великог 96-а, Београд.
126. Станковић Даница, дипл. хем., Одељење Пореза Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
127. Станојевић Аца, проф., ул. Капетан Завишића (Предграђе Краљице Марије), Београд.

128. Станојевић Јулка, дипл. хем., Управа за Зашт. Индустр. Свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
129. Станојевић Љубица, др., Капетан Мишина 13, Београд.
130. Станојловић-Николић Даринка, инж., Барутана, Обилићево, Крушевац.
131. Стојановић Озрен, др., „Изис“, Загребачка ул., Београд.
132. Стојиљковић Миливоје, проф. Унив., Физ.-Хем. Зав. Унив. Краљев Трг., Београд.
133. Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића ул. 1, Београд.
134. Тодоровић Миољуб, дипл. хем., Ген. Дир. Царина Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
135. Трајш Едо, др., Standart Oil Co, Палата Академије Наука, Београд.
136. Трамер Ернест, инж., Хигијенски Завод, Сплит.
137. Томић Вукосава, др., Владетина 2, Београд.
138. Томић С. Душан, проф. Унив., Завод за испитивање материјала, Университет, Краљев Трг, Београд.
139. Тутунџић Панта, др. инж., Козјачка 27, Сењак, Београд.
140. Урошевић Драгутин, инж., Ген. Дир. Царина Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
141. Хајдуковић Радослав, инж., Кнез Михајлов Венац, 49-а, Београд.
142. Хасанагић Омер, дипл. хемичар, Хем. Лаб. Царинарнице на Сави, Карађорђево, Београд.
143. Христић Павле, инж., Држ. Хем. Лабораторија, Краља Милутина 25, Београд.
144. Шапкин Алексије, инж., Водоводна 20, Загреб.
145. Шварц Оскар, инж., Вилина Вода 39, Фабрика Асфалта, Београд.
146. Шифер Александар, др., Палата Риунионе, Београд.
147. Шљивић-Радовановић Јелена, др., Косовска 19, Београд.
148. Шокорац Драгутин, инж., пуковник, Опитно Одељ. Вој. Техн. Завода, Крагујевац.
149. Шчербаков Алексије, проф. др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.

Пажња ауторима.

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

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 изradi. 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 изволе 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.

Pažnja autorima.

Redakcija Glasnika Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije moli gospodu autore da svoje rukopise šalju na adresu:

prof. N. Pušin, Topličin Venac 21-a, Beograd.

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

Svaki 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.

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

БЕОГРАД

Кнез Михајлова улица, 8.

Извештава г.г. хемичаре и индустријске лаборато-
рије да отвара

**одељење за целокупан лабораториски и фото-
графски материјал.**

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

Engleska-Jugoslavenska DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

PROIZVODI SUHOM DESTILACIJOM:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i teh-
ničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, for-
mol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja
za impregniranje, čisti kreozot.

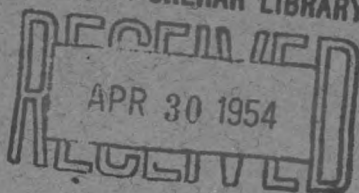
PROIZVODI HA PILANI:

meku jelovu, smrekovu i borovu gradju, raznovrsne
sanduke i bukovi pareni i nepareni materijal.

R6544
Књига 2.

THE 1001 CREAR LIBRARY

Свеска 2.



ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie

Уредник проф. Н. ПУШИН

Редакција:

Београд, Топличин Венац, 21-А

Rédacteur prof. N. PUŠIN,

Topličin Venac, 21-A, Beograd

БЕОГРАД
1931

САДРЖАЈ:

	Стр.
Педесети рођендан професора Макса Самца	69
M. Mladenović i H. Lieb: Jedna nova kiselina iz manila- elemi smole	71
П. Тутунџић: Електрична спроводљивост београдске пијаће воде	77
S. Miholić: Odredjivanje magnezija kao magnezijev piro- fosfat. (Odgovor Vladimiru Njegovanu i Vjeri Mar- janović)	97
О. Друецка: Модификација методе за квалитативно до- казивање перхлората у експлозивима	103
О. Друецка: Утицај влажног ваздуха на распадање три- нитро-толуола	105
A. Režek: Posudica za isparavanje u vakuumu	107
N. Pušin: Renijum i njegova jedinjenja	111

Редакциони Одбор:

Проф. **Ф. Бубановић**, проф. **А. Леко**, др. **В. Николић**,
др. **Ф. Подбрежник**, проф. **Н. Пушин**.

Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије је једно-
времено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту
и примењену хемију.

Педесети рођендан професора Макса Самца.

Ове године, 27. јуна, професор Семец навршује педесет година живота. Хемиско Друштво Краљевине Југославије користи ову прилику да професору Самцу ода признање за његов плодни научни рад, желећи му здравље и дуг живот.

Рођен 27. јуна 1881. у Камнику, у подножју романтичних планина, млади Семец је наследио од свог оца, признатог лекара-природњака, осећаје и љубав према природи. После положене матуре у Љубљани, 1899. године, Семец се уписује на филозофски факултет Бечког Универзитета. Доцнијег хемичара није интересовала само хемија, коју је учио код чувеног *Lieben-a*, већ и биологија и биљна физиологија, које су предмете тада у Бечу предавали *Hatschek* и *Wiesner*. Ова околност била је од великог значаја за доцнији научни рад Самчев. Јер први је рад Самчев (његова дисертација) био из области чисто препаративне органске хемије (о кондензацији форм-изо-бутир-алдола с диметил анилином); али га је та страна хемије само кратко време интересовала. Осећао је да су органско-препаративне методе достигле већ извесну кулминациону тачку и да су на реду други проблеми, који захтевају нови начин рада: беху то истраживања врло сложених органских једињења живог света. Нова, млада наука, колоидална хемија давала је изгледа на успешно решење ових тешких проблема. Семец се је посветио решењу таквих питања, лативши се истраживања беланчевина и скроба помоћу физичко-хемиских метода. За та истраживања беше ванредно плодоносан његов контакт са *Wo. Pauli*-јем, који је тада увео нове правце колоидалне хемије. У заједничком раду дошли су они до биолошки важног сазнања, да разни протеини различито утичу на растворљивост електролита. Разумљиво је дакле, да је Семец ускоро затим обратио сву своју пажњу на минерални део биљних колоида, поглавито пак на минерални део скроба. Између најинтересантнијих резултата првих радова у томе

правцу јесте констатација, да је фосфорна киселина саставни део скробног молата, доказ, који је Самца већ 1912. године довео до његове теорије о амидо-фосфор-киселини. У погледу питања конституције скроба, Семец је постигао три врло важна успеха. Нашао је, да је фосфор у амило-пектину везан у облику естра фосфор-киселине, доказао је функцију азота у нативном скробу и утврдио, да се у скробу налазе различита везивања преко кисеониковог атома, која су везивања узрок диференцираном развоју молекулске кохезије. На основу ове последње констатације Семец је објаснио, зашто разни продукти дезагрегације скроба имају различиту асоциациону и хидратациону тенденцију и зашто се скроб под утицајем ензима распада на различне начине.

Поред проучавања скроба, Семец се бави и проучивањем целулозе и лигнина, даље истраживањем мрког угља дравске бановине.

Морамо овде још споменути његове радове о агару, којима је доказао, да у агару сумпорна киселина има исту функцију као и фосфор-киселина у скробу.

Да бисмо могли правилно оценити рад професора Самца, морамо имати на уму, да је он као професор новог Љубљанског Универзитета морао тек основати Хемиски Институт. Упркос свима тешкоћама и сметњама, с којима је таква организација неминовно била скопчана, нарочито у првом послератном времену, професор Семец ипак није ни за тренутак прекидао свој научни рад.

Честитамо професору Самцу из свег срца на његовим великим научним и наставничким успесима.

Jedna nova kiselina iz manila-elemi smole.

od

M. Mladenovića i H. Lieba.

U toku rada na ispitivanju konstitucije α -elemi kiseline, a pri preradjivanju većih količina t. zv. „mekane“ manila-elemi smole (jednog produkta, koji se dobija iz drveta nazvanog *Canarium cummune*, koji pripada familiji *Burseracea* i raste na Filipinima) primijetili smo, da se kod izolacije α elemi kiseline (Lieb je naziva elemol kiselina¹⁾ u posljednim kristaliničnim talozima nalazi jedan produkt, koji u sirovom stanju pokazuje za 8—10° više talište od α -elemi kiseline. Frakcioniranom kristalizacijom iz etilnog alkohola uspjelo nam je, da izolujemo jednu novu kiselinu, čije se talište nalazi kod 281° (nekorigovano). Ovu kiselinu, koju smo dobili u dosta malim količinama, nazvali smo predbježno γ -elemi kiselinom, pošto je Tschirch²⁾ nazvao jedan istina amorfan i dalje kemijski neokarakterisan, posve sigurno nejedinstveni kiseli produkt sa talištem kod 75—76°, β -kiselinom. Treba istaći, da je ova nova kiselina nađena kasnije i u kristaliničnom dijelu sirove α -elemi kiseline sa nižim talištem.

γ -elemi kiselina najbolje kristalizuje iz etilnog alkohola iz koga se izlučuje u formi dugačkih i bezbojnih iglica. U drugim se organskim otapalima, kao u benzolu, kloroformu, sumporogljiku, octenoj kiselini, etilnom esteru octene kiseline u hladnoći teško topi i već se tom težom topivošću razlikuje od α -elemi kiseline. Srazmjerno se još najlakše topi u metilnom alkoholu. Ova nova kiselina daje otopljen u anhidridu octene kiseline sa koncentrovanom sumpornom kiselinom karakteristične obojadisane reakcije. Kao i α -elemi kiselina i ova je kiselina optički aktivna, samo što skreće ravninu polarizacije jako na desno (u metilnom alkoholu $[\alpha]_D^{20} = +69,4^\circ$). Nova supstanca za razliku od α -kislina ne adira brom, te prema tome ne sadrži nezasićenih kom-

¹⁾ Monatshefte 45, S. 53. (1924).

²⁾ Arch. f. Pharm. 240, 398 (1902).

pleksa. Prema alkalijama ponaša se isto tako, kao i α -kiselina i gradi soli od kojih je priređena kristalizovana kalijeva sol. Iz mnogobrojnih elementarnih analiza, kao i iz određivanja molekularne težine proizlazi, da je bruto formula ove nove kiseline $C_{30}H_{50}O_8$. Podaci titracije, analize kristalinične kalijeve soli, kao i kristaliničnog acetilnog derivata ove kiseline potvrđuju gore postavljenu formulu. Od tri kisikova atoma, koji se nalaze u kiselini pripadaju dva atoma karboksilnoj, a jedan hidroksilnoj skupini, kao što se to vidi iz podataka titracije i određivanja acetila. Acetilni derivat kristalizira iz acetona u dugačkim bezbojnim iglicama i talište mu je kod 180° (neorigovano). Optičko skretanje acetilnog derivata iznosi u etilnom alkoholu $[\alpha]_D^{20} = +59,17^\circ$.

EKSPERIMENTALNI DIO.

Izolovanje i osebine γ -elemi kiseline.

6 kilograma „mekane“ manila-elemi smole otopi se u benzolu. Destilacijom sa vodenim parama uklone se iz smole eterička ulja, a preostala čvrsta smola ponovno otopi u benzolu. Benzolska otopina podijeli se u nekoliko dijelova tako, da svakome dijelu odgovara otprilike 500 grama smole. Otopina se stavi u lijevak za odjeljivanje, doda 30-40 ccm 10%-tne natrijeve lužine i sad se ova smjesa vrlo pažljivo i polagano promiješa. Nakon toga stavi se u lijevak za protresavanje isti volumen vodovodne vode koliko iznosi tekućina u lijevku; ponovno se pažljivo promiješa kako se ne bi dobila emulzija, koja se ne bi mogla odijeliti. Nakon nekog vremena stvore se dva sloja tekućine. Dolnji vodenoalkalični sloj se ispusti iz lijevka i razrijedi sa istom količinom vode. Sad se ovoj otopini doda do kongo-kisele reakcije koncentrovane solne kiseline. Kod toga se izlučuje sirova kiselina u formi velikih bijelih pahuljica, koje se odfiltruju i sa vodom isperu do negativne reakcije na klor. Benzolska otopina, koja je preostala u lijevku za protresivanje obrađuje se još dva puta na isti način, kao što je gore opisano. Nakon toga se benzolska otopina obrađuje više puta, kao i prije, ali uz protresivanje. Na taj način dobiva se sirovi produkt kiseline, koji iznosi 600—800 grama, a ta količina dosta zavisi od kakvoće prerađivane smole.

Prekristalizacijom iz alkohola dobija se α -elemi kiselina u

iznosu od ca. 6^o/_o, preračunato na obrađivanu smolu. Posljednji kristalinični talozi pokazuju talište kod ca. 230^o. Iz tog se produkta obrađivanjem sa malo etilnog alkohola dobija teško topiva γ-kiselina. Ali i iz kristaliničnih taloga α-kiseline sa nižim talištem n (bezbojni produkt sa talištem od oko 200^o) dobivaju se male količine novoga spoja. Nova kiselina, koja se najbolje daje prekrystalizovati iz etilnog alkohola, otapa se nešto lakše u metilnom alkoholu, dočim se u eteru, acetonu, atilnom esteru octene kiseline, octenoj kiselini, kloroformu, benzolu i sumporougljiku srazmjerno vrlo teško otapa. Podlivanjem otopine ove kiseline u octenom anhidridu sa koncentrovanom sumpornom kiselinom nastaje na dodirnoj površini crveni prsten, iznad kojeg se jedno za drugim pojavljuje ljubičast, plav, i zelen prsten. Nakon nekog vremena nestaje ljubičasti i plavi prsten; čitava gornja tekućina obojadiše se zeleno, a samo najdolnji crveni prsten ostaje dulje vremena postojan. Otopina kiseline u kloroformu daje dodatkom nekoliko kapi octena anhidrida i podlivanjem sa koncentrovanom sumpornom kiselinom ljubičasti prsten. Za analize uzeta je supstanca, koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,424 mg	supstance	daje	12,74 mg	CO ₂	i	4,39 mg	H ₂ O
4,002	"	"	11,52	"	"	4,00	"
4,001	"	"	11,55	"	"	3,96	"

Izračunato za: C₉₀H₅₀O₈ (448,4) C 78,53^o/_o; H 11,00^o/_o
 Nađeno: C 78,54; 78,51; 78,73^o/_o; — H 11,11; 11,19; 11,07^o/_o

Titracija: 7,864 mg supstance otopi se u 10 ccm etilnog alkohola, koji je prethodno sa n/100 NaOH uz fenoltalein kao indikator neutralizovan i potrošeno je 1,67 ccm n/100 NaOH. 7,71 mg supstance potrošilo je pod istim okolnostima 1,65 ccm n/100 NaOH.

Izračunato za jednu COOH skupinu: 9,82^o/_o
 Nađeno: 9,56^o/_o i 9,63^o/_o

Određivanje molekularne težine. (metoda mikro-Rast).

0,309 mg	supstance	u	2,198 mg	kamfora:	Δ = 11,2 ^o	(konstanta = 38)
0,222	"	"	3,253	"	Δ = 5,2 ^o	

Izračunato: 448,4

Nađeno: 477 i 498

Određivanje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru

(metilni alkohol kao otapalo).

$$\begin{array}{lll} d = 0,7940 & c = 0,6399 & \alpha_D^{20} = + 0,44^\circ \\ p = 0,805 & l = 100 \text{ mm} & [\alpha]_D^{20} = + 69,4^\circ \end{array}$$

Kalijeva sol γ -elemi kiseline.

0,4 g kiseline zagrijevaju se sa suvišnom 10%-tnom kalijevom lužinom. Nastaje želatinozna masa, koja se tek kuhanjem i nakon dodatka dosta velike količine vode otapa. Otopina se vruće filtruje i na vodenoj kupelji na mali volumen koncentruje. Iz koncentrovane otopine kristalizuje kalijeva sol u dugačkim tankim i bezbojnim iglicama. Talog od kalijeve soli se filtruje i nekoliko puta ispere sa sve razređenijom kalijevom lužinom. Sa destilovanom vodom se ne može prati, pošto se supstanca u vodi vrlo lako hidrolizuje. Kalijeva sol je u svima organskim otapalima vrlo lako topiva, ali se iz tih otapala ne može da dobije u kristaliničnom stanju. Na zraku sušena supstanca sadrži 2 molekula kristalne vode. Za sve analize uzeta je supstanca, koja je bila na uzduhu sušena.

5,989 mg supstance izgubilo je kod sušenja u vakuumu kod 125° 0,405 mg
4,057 mg supstance dalo je 0,670 mg K_2SO_4
4,397 „ „ daju 10,95 „ CO_2 i 4,08 mg H_2O
4,190 „ „ 10,37 „ „ 3,75 „ „
 $C_{30}H_{49}O_3K \cdot 2 H_2O$ (532,52)

Izračunato: H_2O 6,76%; K 7,34%; C 67,60%; H 10,03%

Nadeno: H_2O 6,76%; K 7,41%; C 67,79 i 67,50%; H 10,38 i 10,02%

Acetiliranje kiseline.

U svrhu acetiliranja uzeto je 0,2 grama supstance i otopljeno u 4 ccm smjese, koja sadrži jednake volume anhidrida octene kiseline i piridina. Ova otopina ostavljena je u tami i kod sobne temperature 24 sata. Nakon toga vremena izlita je otopina u hladnu vodu, a nastali svilasti talog odfiltriran, sa vodom ispran i na zraku sušen. Ovako suha supstanca prekrizalizovana je iz acetona. Za odbojadisavanje upotrebljen je jedamput životinjski ugalj. Pošto se acetilni derivat u acetonu lako topi, to iz njega kristalizuje tek kad se otopina koncentruje na mali volu-

men. Acetilni derivat kristalizuje u bezbojnim dugačkim svilastim iglicama, koje su često poredane u rozete. Topi se dosta lako u eteru, acetonu, kloroformu, etilnom alkoholu i benzolu. Srazmjerno se još najteže otapa u acetonu. Talište ovoga produkta je kod 180° (nekorigovano). Nakon sušenja u vakuumu kod 120° ne nastaje kod produkta sušena u eksikatoru nad sumpornom kiselinom nikakav gubitak na težini. Za analizu uzet je produkt sušen u eksikatoru nad sumpornom kiselinom.

4,378 mg supstance daje 12,29 mg CO_2 i 4,15 mg H_2O
 3,780 " " " 10,59 " " " 3,56 " "
 3,96 " " " potrošilo je kod određivanja acetila po Preglu i
 Soltysu 0,77 ccm n/ 00 NaOH

4,655 mg supstance potrošilo je 0,90 ccm n/100 NaOH.
 Za $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$ (500,42) izračunato: C 76,73%; H 10,48%; CH_3CO 8,66%.
 Nađeno: C 76,56 i 76,41%; H 10,61 i 10,54%; CH_3CO 8,37 i 8,32%.

Određivanje molekularne težine.

Metoda povišenja vrelišta po Preglu (kloroform kao otapalo).
 $s = 12,30 \text{ mg}$ $L = 3,31 \text{ g}$ $K = 3,88$ $\Delta = 0,030^{\circ}$
 Izračunato za: $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$ 500,4 Nađeno: 480,6

Određivanje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru

a) Aceton kao otapalo:

$d = 0,7934$ $c = 1,896$ $[\alpha]_D^{20} = + 1,10^{\circ}$
 $p = 2,389$ $l = 100 \text{ mm}$ $[\alpha]_D^{20} = + 58,03^{\circ}$

b) Alkohol kao otapalo:

$d = 0,8065$ $c = 1,183$ $[\alpha]_D^{20} = + 0,70^{\circ}$
 $p = 1,467$ $l = 100 \text{ mm}$ $[\alpha]_D^{20} = + 59,17^{\circ}$

Résumé.

Iz manila-elemi smole izolovan je u malim količinama jedan novi produkt. Analizom je utvrđeno, da se radi o jednoj zasićenoj kiselini sa talištem kod 281° (nekorigovano). Kiselina se teško topi u skoro svim organskim otapalima; još se najlakše topi u metilnom alkoholu. Na osnovu mnogih analiza, kao i iz podataka određivanja molekularne težine utvrđena je bruto formula za ovu kiselinu, koja je predbježno nazvana γ -kiselinom sa

$C_{30}H_{50}O_3$. Ovi podaci su potvrđeni i priređenim derivatima ove kiseline i to kalijeve soli i acetilnog produkta i analizom tih produkata. Priređeni acetilni derivat potvrđuje, da se u novom spoju nalazi hidroksilna skupina i da prema tome jedan kisik pripada toj skupini, dok ostala dva kisika na osnovu rezultata titracije pripadaju karboksilnoj skupini. Radi se dakle o jednoj zasićenoj oksikiselini. Kako sama kiselina, tako i njen acetilni derivat skreću ravninu polarizacije desno i to kiselina u metilnom alkoholu $[\alpha]_D^{20} = + 69,4^\circ$, a acetilni derivat u acetonu $[\alpha]_D^{20} = + 58,03^\circ$.

Zusammenfassung.

Eine neue Säure aus Manila Elemi Harz.

von

M. M adenović und H. Lieb.

Aus Manila Elemi Harz „weich“ gelang es eine neue Säure in kleinen Mengen zu isolieren. Die isolierte Substanz ist fast in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; verhältnismässig am leichtesten löst sie sich in Methylalkohol. Sie kristallisiert in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 281° (unkorr.). Die neue Säure ist optisch aktiv und zeigt eine starke Rechtsdrehung, die in Methylalkohol $+ 69,4^\circ$ beträgt. Die Analysenergebnisse sowie die Molekulargewichtsbestimmungen sprechen für eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{30}H_{50}O_3$, welche durch die Darstellung des Kaliumsalzes und des Acetyl-Derivates und Analysen dieser Verbindungen bestätigt wird.

Die Ergebnisse der Titration wie auch das dargestellte Kaliumsalz sprechen deutlich für eine Monokarbonsäure. Es gehören somit zwei Sauerstoffatome der Carboxylgruppe an. Das dritte Sauerstoffatom gehört der Hydroxylgruppe an, da sich die Säure acetylieren lässt. Das Acetylderivat ist ebenfalls optisch aktiv, rechtsdrehend. Seine spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = + 58,03^\circ$ in Aceton.

Iz medicinsko kemijskih Instituta Univerziteta u Zagrebu i Grazu.
Upravnici Prof. Dr. F. Bubanović i † Prof. Dr. F. Pregl.

Примљено 14 марта 1931.

Електрична спроводљивост београдске пијаће воде.

од

Панте С. Тутунџића.

Електрична спроводљивост природних вода као и свих других раствора зависи у главном од количине растворених соли, односно од броја слободних јона у раствору. Код разблажених раствора расте специфична спроводљивост скоро пропорционално са повећањем концентрације раствора. На основу тога могућно је одређивањем електричне спроводљивости, односно отпора, посредно одредити и количине растворених соли, ако је претходно био одређен међусобни однос тих двеју вредности.

Метода електричне спроводљивости употребљава се у пракси за брзо одређивање концентрације неког познатог раствора, а нарочито за повремену или сталну контролу концентрације раствора или разних вода, као н. пр. прљаве воде која се из фабричких постројења пушта у реке или вода којима се пуне парни котлови. Свако повећавање количине растворених соли опажа се одмах по повећаној електричној спроводљивости воде и благодарећи брзини којом се помоћу ове методе долази до резултата, могућно је за кратко време предузети потребне мере за одржавање концентрације у оним границама, које су дозвољене. За контролу прљаве фабричке воде и још неке случајеве конструисани су и нарочити аутоматски апарати за континуелно мерење и регистровање отпора воде. Али и поред велике брзине и лакоће са којима се помоћу методе електричне спроводљивости може са знатном тачношћу доћи до резултата, ипак се ова метода још релативно доста ретко употребљава у пракси. Прошле године су Wenner, Smith и Soule¹⁾ конструисали апаратуру за одређивање концентрације соли у морској води на самим бродо-

¹⁾ Bur. Stand. Journ. of Research 5, 711, (1930).

вима, што претставља једну врло корисну и успелу практичну примену методе електричне спроводљивости. Исто прошле године су Dr E. Rother и Prof. Dr G. Jander²⁾ применили своју нову методу визуелног одређивања електричне спроводљивости за одређивање и континуелну контролу количине алкали хлорида у води која се у једном руднику калијумових соли добија кондензовањем и употребљава за парне котлове.

За београдску пијаћу воду могу оваква мерења да буду од извесне вредности у толико пре, што она по својој композицији основних вода чијим се мешањем добија, претставља једну интересантност и што слична мерења електричне спроводљивости те воде нису никако још ни извршена. Због те недовољне испитаности београдске пијаће воде сматрамо да је од знатног интереса и само одређивање електричне спроводљивости у једном низу систематских мерења и познавање њених максималних и минималних вредности, да би се добила претстава о томе, у колико и у којим границама се одржава састав пијаће воде константним. Осим тога је од још веће практичне важности постављање једне константе из дужег низа систематских мерења, која би изражавала стални однос између електричне спроводљивости пијаће воде и сувог остатка, односно количина растворених соли. Та константа би нам омогућила да, са тачношћу која је потпуно довољна за брзу техничку анализу и сталну контролу воде, односно електричног отпора, одмах израчунамо количине растворених соли изражене као суви остатак. Та могућност брзог одређивања сувог остатка олакшала би изванредно и убрзала техничку анализу и сталну контролу београдске пијаће воде. На тај начин било би могућно одређивати суви остатак и десет до двадесет пута дневно, и имајући резултат за непуних 15 минута, могло би се утицати на састав пијаће воде променом односа макишке бунарске и савске пречишћене воде, из којих се стално компонује београдска пијаћа вода. Пошто ове две воде имају, сасвим различите количине растворених соли — суве остатке (макишка — бунарска око 550 mg, савска око 180 mg по једном литру), то је могућно променом међусобног односа стално одржавати једноличну концентрацију београдске пијаће воде, што је од великог значаја за сваку врсту употребе.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 43. 952, (1930).

У томе циљу су била изведена прва оријентирајућа мерења у фебруару и марту 1930. год., а прве серије систематских мерења су извршене у марту и априлу исте године. Сваког дана у периодима времена од 14-III—22-III и 2-IV—10-IV одређивана је електрична спроводљивост воде два пута и то једном редовно у 10 сах. пре подне и по други пут у 16 сах., а осим тога су експериментално одређивани суви остаци исте воде узете за испитивање.

Одређивање електричне спроводљивости је вршено по познатој Kohlrausch-овој методи помоћу Витстоновог моста, са наизменичном струјом. На место Витстоновог моста употребљаван је један бубањ, израђен од фирме Ruhstrat, који је имао као отпор једну платин-иридијумову жицу дугу 2500 mm., што омогућава знатно оштрије и тачније одређивање минимума тона. Електрична спроводљивост воде је мерена у једној врло згодној посуди за спроводљивост са чврсто фиксираним електродама. Капацитет посуде за спроводљивост одређиван је више пута помоћу $\frac{n}{50}$ и $\frac{n}{100}$ раствора

KCl и из тих појединих одређивања, која су се врло добро међусобно слагала, узета је средња вредност. Сва одређивања електричне спроводљивости су вршена на температури од 18°, која је одржавана константном у једном великом термостату за све време појединих мерења.

За одређивање сувог остатка узимано је увек једном истом пипетом по 100 ccm. воде у једну тарирану кварцну шољу и испаравано на воденом купатилу до сува. Тако добивени суви остатак је сушен у сушници 2 сата на 105°, мерен и поново сушен до константне тежине. Добивена количина у грамовима помножена са 10.000 даје број милиграма сувог остатка у једном литру воде.

Осим горе споменутих двеју серија одређивања електричне спроводљивости и сувог остатка извршена је још и једна серија мерења само електричне спроводљивости у времену од 24. III до 1. IV.

Како таблица 1 показује, кретала се спроводљивост београдске пијаће воде од 14. III. до 22. III. између 0,000519 и 0,000604 Ω^{-1} , односно отпор између 1926 и 1655 Ω . Суви остатак износио је тих дана максимално 404 mg и минимално 344 mg по једном литру.

ТАБЛИЦА 1.

Дан. Марта	Час.	Специфична спроводљи- вост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$	Суви остатак у mg по литру на- ђен експерим.	Суви остатак у mg по литру до- бивен рачунски	Грешка у %
			a	a ₁	
14	10h	552	390	370	— 5
"	16	525	365	352	— 3,5
15	10	570	374	383	+ 2,4
"	16	534	368	358	— 2,7
17	10	519	350	348	— 0,56
18	10	594	392	399	+ 1,8
"	16	519	344	348	+ 1,1
19	10	549	376	368	— 2,1
"	16	573	378	385	+ 1,8
20	10	604	404	405	+ 0,2
21	16	536	352	360	+ 2,2
22	10	577	376	387	+ 2,8

ТАБЛИЦА 2.

Дан. Априла	Час.	Специфична спроводљи- вост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$	Суви остатак у mg по литру на- ђен експерим.	Суви остатак у mg по литру до- бивен рачунски	Грешка у %
			a	a ₁	
2	10	545	374	366	— 2,1
"	16	543	362	364	+ 0,55
3	10	582	374	391	+ 4,5
"	16	298	382	401	+ 4,9
4	10	552	370	371	+ 0,27
"	16	545	376	366	— 2,6
5	10	577	406	387	— 4,6
"	16	595	392	399	+ 1,7
7	10	566	398	380	— 4,5
8	10	590	396	396	0
"	16	538	372	361	— 2,9
9	10	568	388	381	— 1,8
"	16	498	346	334	— 3,4
10	16	604	416	406	— 2,4

Као што се из таблице 2 види кретала се спроводљивост београдске пијаће воде од 2. IV. — 10. IV. између 0,000498 — 0,000604 Ω^{-1} , односно електрични отпор између 2008—1655 Ω . Суви остатак варирао је у томе периоду рада од 346—416 mg по литру.

ТАБЛИЦА 3.

Дан. Март	Час.	Специфична спроводљивост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$	Дан. Март	Час.	Специфична спроводљивост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$
24	10	587	28.	10	566
"	16	579	"	16	573
25	10	533	29.	10	549
"	16	531	"	16	529
26	10	614	31.	10	549
"	16	573	"	16	547
			Април		
27	10	563	1.	10	536
"	16	526	"	16	522

Према горњим мерењима кретала се специфична спроводљивост београдске пијаће воде у времену од 24. III. — 1. IV. између 0,000522 и 0,000614 Ω^{-1} , односно електрични отпор између 1628—1915 Ω .

Пошто се са великом приближношћу може узети да су код разблажених раствора суви остатак и електрична спроводљивост директно пропорционални, то се може очекивати да ће се вредности сувог остатка и електричне спроводљивости београдске пијаће воде, мењати увек само у сталној међусобној зависности. И заиста се на графичким претставама промена сувог остатка и електричне спроводљивости (сл. 1.) јасно опажа да између кривих линија постоји у великој мери координација и да повећавању сувог остатка воде одговара повећавање електричне спроводљивости и обратно. Тај константни однос електричне спроводљивости односно отпора и сувог остатка може се изразити једним бројним фактором, који смо обележили са F . Ми смо израчунавали за свако поједино одређивање број милиграма сувог остатка који одговара промени електричне спроводљивости од 0,000010 Ω^{-1} . Показало се да је, са малим варијацијама које су код материјала као што је природна вода неизбежне, тај однос F , изражен у милиграмима сувог остатка, скоро константан и да се према томе обратно, он може употребити за израчунавање количине сувог остатка у милиграмима из електричне спроводљивости. Тај фактор $F = \frac{a \cdot 10}{\kappa}$ (а означа-

ва број милиграма сувог остатка у једном литру воде; k означава специфичну спроводљивост исте воде) има за наша мерења, извршена у марту и априлу прошле године, вредност од 6,72, која је добивена као средња вредност из свих појединачних фактора. Помоћу тога фактора F могућно је заиста обратно израчунати сваки поједини суви остатак, са максималном погрешком од 20 mg односно 5%. Та погрешка је сасвим у границама погрешке једне техничке и контролне анализе, јер је заиста сасвим свеједно да ли неки одређени суви остатак има ефективно за 20 mg већу или мању вредност, када се узме у обзир да целокупна тежина сувог остатка износи око 400 mg по једном литру. Поред тога погрешка од 20 mg односно 5% претставља у опште највећу грешку, док најмања грешка износи ± 1 mg. или 0,2%, а средња грешка се креће између $\pm 8 - 9$ mg. односно око 2%. Експериментално и рачунски нађене вредности сувог остатка у mg. по литру, као и поједине грешке у % за време од 14. III.—22. III. и од 2. IV.—10. IV. 1930 г. приказују таблице 1 и 2.

Из ових двеју таблица се јасно види да је већ првим мерењима потврђена претпоставка да ће бити могућно добити доста тачно рачунским путем суве остатке, односно одредити количине растворених соли. Одступања рачунски добивених сувих остатака од експериментално нађених, која су у таблицама означена као грешке у процентима, потичу у главном од самога састава воде и растворених соли. Код раствора који садрже само једну растворену со могуће је са скоро потпуном тачношћу добити из спроводљивости рачунским путем количине растворене соли у извесном раствору. Код раствора пак, који садрже две соли растворене, рачунски добивене вредности се у већини случајева не слажу више тако добро са експериментално нађеним, јер се већ опажа међусобни утицај тих двеју компонента сувог остатка. Код раствора са више различитих растворених соли показују очигледно горе постигнути практични резултати, да је међусобни утицај растворених компонента изражен много јаче. Ти међусобни утицаји су вишеструки и могу знатно да промене растворљивост појединих компонента, дисоцијациони степен и др. Код једног природног продукта као што је вода, где се тотални састав сувог остатка мења свакодневно макар и у

малој мери, морају и одступања рачунски добивених вредности од експериментално нађених да буду већа.

Слична мерења су вршена и даље у току месеца августа, да би се одредила електрична спроводљивост београдске пијаће воде и у једном летњем периоду и да би се на што већем низу мерења детаљно проверили резултати који су постигнути у првим периодима рада. Од 4. 31. августа мерена је електрична спроводљивост систематски сваког дана у 11 сах. пре подне, а осим тога су повремено експериментално одређивани и суви остатци. Однос између електричне спроводљивости и појединих експериментално нађених сувих остатака, изражен као фактор F , имао је средњу вредност од 6,72, исту вредност коју је имао и фактор F добивен у току марта и априла. Таблице 4 и 4-а показују експериментално добивене вредности у томе периоду времена, као и рачунски добивене суве остатке и грешке у $\%$.

ТАБЛИЦА 4.

Дан*) Августа	Специфична спроводљивост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$	Дан*) Августа	Специфична спроводљивост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$	Дан*) Августа	Специфична спроводљивост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$
4	555	13	516	22	474
5	461	14	486	23	457
6	494	15	482	24	451
7	496	16	493	25	508
8	500	17	542	26	483
9	492	18	524	27	551
10	503	19	509	28	533
11	510	20	484	29	462
12	498	21	508	30	492
				31	492

ТАБЛИЦА 4-а.

Дан*) Августа	Специфична спроводљивост у Ω^{-1} $\kappa_{18} \times 10^6$	Суви остатак у mg по литру нађен експериментално а	Суви остатак у mg по литру добивен рачунски а ₁	Грешка у $\%$
8	500	334	336	+0,60
9	492	324	330	+1,80
16	493	330	331	+0,30
23	457	318	307	-3,40
27	551	364	370	+1,60

*) Вода је узимана редовно сваког дана у 11 сах.

У овом летњем периоду кретала се електрична спроводљивост између $0,000451 - 0,000555 \Omega^{-1}$, а електрични отпор је варирао од $1801 - 2197 \Omega$. И овом серијом мерења се поново доказује да се помоћу фактора F могу са потпуном практичном вредношћу израчунати суви остаци и да појединачна одступања рачунски добивених сувих остатака од експериментално нађених износе овог пута максимално $\pm 11 \text{ mg}$ и минимално $\pm 1 \text{ mg}$ или у процентима од $3,4 - 0,30\%$.

У циљу да се што тачније одреди састав београдске пијаће воде узимани су од 21.-VIII—31.-VIII закључно сваког дана у 11 сах. по два литра воде и испаравани у једној великој порцуланској шољи. Цела та количина воде је испаравана сукцесивно на слободном пламену и на крају на воденом купатилу, суви остатак сакупљен и сушен у сушници на температури од 105°C . На тај начин је добивено око 7 gr. сувог остатка у фином праху, који је претстављао просечни састав сувог остатка београдске пијаће воде у томе времену. Тај суви остатак је анализиран и одређен његов састав.

Трећа и најопсежнија серија мерења извршена је у три дела у периоду времена од 3.-XI—31.-XII и то први део од 3.-XI—5.-XII, други од 6.-XII—20.-XII и трећи од 21.-XII—31.-XII. У овом великом периоду времена мерена је као и обично електрична спроводљивост воде онакве каква истиче из једне чесме у Заводу и одређиван експериментално њен суви остатак, а осим тога је мерена и електрична спроводљивост воде која је претходно ветрена баздухом. Вода је ветрена у циљу да се експериментално одреди има ли какве разлике у електричној спроводљивости ветрене и неветрене воде. Пошто би евентуална разлика између тих двеју спроводљивости могла да потиче у главном од растворених гасова као: CO_2 , трагова Cl_2 и вишка или мањка кисеоника и азота који би потицали од променљивих притисака ваздуха у самим водоводним цевима, то би се одмах из те разлике могао бар квалитативно изводити закључак о количини апсорбованих гасова, односно вишка ваздуха. У случају када би београдска пијаћа вода садржала свакодневно врло различите количине растворених гасова, онда би морао однос између сувог остатка и електричне спроводљивости да варира у знатној мери, јер би ова друга потицала с једне стране од количине растворених соли, а с друге стране од количине растворених гасова,

који наравно испаравају при експерименталном одређивању сувог остатка и тако се њихов утицај на електричну спроводљивост не може узети у обрачун. Осим тога могло се очекивати да ће у случају великих и наглих промена у количинама растворених гасова и однос између електричне спроводљивости ветрене воде и сувог остатка бити константнији него код неветрене воде, јер би у томе случају електрична спроводљивост била израз само сувог остатка, односно растворених соли, а не збирни израз сувог остатка plus вишак раствореног ваздуха и гасова. Из тога разлога су израчунавани поједини фактори између експериментално нађених сувих остатака и електричне спроводљивости обичне и електричне спроводљивости ветрене воде.

Вода је ветрена на тај начин, што је кроз једну Ерленмајерову посуду, у којој се налазила пијаћа вода за испитивање, сисан ваздух са улице, који је прво пролазио кроз једну цев напуњену ватом да би се ослободио прашине и затим кроз једну Ерленмајерову посуду напуњену водом, да би се заситио воденом паром која одговара његовој температури. Свака поједина проба воде је ветрена по један сат. Таблице 5, 6 и 7 показују експериментално нађене вредности електричне спроводљивости обичне и ветрене воде и суве остатке, рачунски добивене суве остатке и то: a_1 суви остатак добивен помоћу фактора F , a_2 суви остатак добивен помоћу фактора F_1 , као и поједине грешке у $\%$.

Електричне спроводљивости обичне и ветрене воде, мерење увек под истим условима и на истој температури, разликују се стално и ова друга је мања од оне прве. Разлике између тих двеју спроводљивости су доста константне и износе у главном између $0,000030 - 0,000045 \Omega^{-1}$. Из тога се даје извести закључак да су просечно у води биле растворене приближно исте количине гасова, што се нарочито јасно види на графичким претставама, где се опажа скоро правилна паралелност између кривих које претстављају електричну спроводљивост обичне и електричну спроводљивост ветрене београдске пијаће воде.

Фактор F_1 , који претставља однос између електричне спроводљивости ветрене воде и одговарајућег сувог остатка, има већу бројну вредност од фактора обичне пијаће воде F . Али пошто су количине у вишку растворених гасова скоро кон-

ТАБЛИЦА 5.

Дан *) XI	$K_{18} \times 10^6$	$K'_{18} \times 10^6$	a	a ₁	Грешка 0,0	a ₂	Грешка 0,0	CaO mg	MgO mg	α
3	529	511	384	375	-2,3	388	+1,0	126,0	49,6	2,5
4	465	436	328	330	+0,60	331	+0,62			
5	495	468	347	351	+1,1	355	+2,3	117,0	43,0	2,7
6	483	445	330	342	+3,6	338	+2,4			
7	483	445	340	342	+0,60	338	-0,60	1180,	45,4	2,5
8	497	464	344	352	+2,3	352	+2,3			
9	483	452	334	342	+2,4	343	+2,7			
10	474	443	341	336	-1,4	336	-1,4	116,0	44,5	2,6
11	520	488	375	369	-1,6	370	-1,3			
12	507	477	348	360	+3,4	362	+4,0	127,0	47,2	2,6
13	507	472	352	360	+2,2	358	+1,7			
14	495	463	339	351	+3,5	351	+3,5	1130,	42,5	2,6
15	507	470	350	360	+2,8	357	+2,0			
16	525	501	380	372	-2,1	380	0			
17	550	515	389	390	+0,26	391	+0,51	127,0	49,9	2,5
18	522	484	368	370	+0,54	367	-0,27			
19	534	495	380	379	-0,26	376	-1,0	125,0	48,7	2,5
22	556	525	395	394	-0,25	399	+1,0			
23	568	526	400	403	+0,75	399	-0,25			
24	552	515	394	392	-0,50	391	-0,76	130,0	52,5	2,4
25	529	495	380	375	-1,3	376	-1,0			
26	542	508	390	384	-1,5	386	-1,0	128,0	50,6	2,5
27	542	508	391	384	-1,7	386	-1,3			
28	505	472	355	358	+0,84	358	+0,85	119,0	46,3	2,5
29	538	505	382	382	0	383	+0,26			
30	534	501	381	379	-0,52	380	-0,26			
Дец.										
1	542	507	390	384	-1,5	385	-1,3	118,0	44,5	2,6
2	525	501	376	372	-1,0	380	+1,0			
3	571	530	405	405	0	402	-0,74	128,0	50,3	2,5
4	599	560	425	425	0	425	0			
5	568	526	399	403	+1,0	399	0			

ТАБЛИЦА 6.

6	585	532	412	415	+0,72	404	-1,9			
7	582	525	408	413	+1,2	399	-2,2			
8	582	532	410	413	+0,73	404	-1,4			
9	575	515	400	408	+2,0	391	-2,2			
10	575	518	400	408	+2,0	393	-1,7			
11	568	525	400	403	+0,75	399	-0,25			
12	585	530	410	415	+1,2	402	-1,9			
13	501	452	346	355	-3,1	343	-0,87			
14	552	515	394	392	-0,76	391	-0,76			
15	571	525	406	405	-0,24	399	-1,7			
16	552	520	395	392	-0,75	395	0			
17	568	525	400	403	+0,75	399	-0,25			
18	552	515	395	392	-0,75	391	-1,0			
19	568	525	400	403	+0,75	399	-0,25			
20	547	507	392	388	-1,0	385	-1,7			

*) Вода је узимана редовно сваког дана у 11 сах.

ТАБЛИЦА 7.

Дан. *) XII	$\kappa_{18} \times 10^6$	$\kappa'_{18} \times 10^6$	a	a ₁	Грешка %	a ₂	Грешка %	CaO mg	MgO mg	α
21	542	507	390	384	-1,5	385	-1,2	112,0	42,7	2,6
22	542	497	388	384	-1,0	377	-2,8			
23	571	530	404	405	+0,24	402	-0,49			
24	568	515	392	403	+2,7	391	-0,25	126,0	50,5	2,5
25	575	534	406	408	+0,49	405	-0,24			
26	617	568	434	438	+0,92	431	-0,69	132,0	53,2	2,5
27	585	542	410	415	+1,2	411	+0,24			
28	568	525	400	403	+0,75	399	-0,25			
29	568	525	398	403	+1,2	399	+0,25	119,0	44,9	2,6
30	571	530	405	405	0	402	-0,74			
31	579	534	404	411	+1,7	405	+0,24			

*) Вода је узимана редовно сваког дана у 11 сах.

у горњим таблицама означавају:

$\kappa_{18} \times 10^6$ специфичну спроводљивост у Ω^{-1} неветрене воде.

$\kappa'_{18} \times 10^6$ специфичну спроводљивост у Ω^{-1} ветрене воде.

a суви остатак у mg по литру нађен експериментално.

a₁ суви остатак у mg по литру добивен рачунски са F.

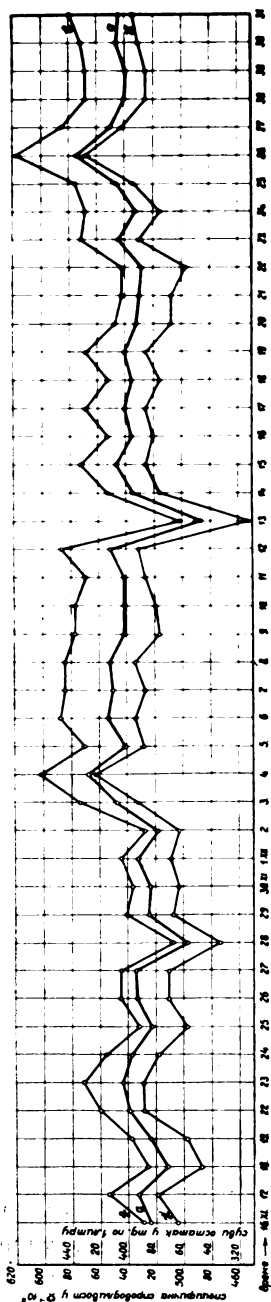
a₂ суви остатак у mg по литру добивен рачунски са F₁.

α однос CaO према MgO.

стантне, то су и разлике између те две електричне спроводљивости скоро исте и једноличне, и зато се са тим фактором F₁ и са одговарајућим електричним спроводљивостима обратно дају израчунати суви остаци са скоро истом тачношћу, односно истом грешком, као и са фактором F. Са фактором F₁ добијају се друкчије вредности, али не и много бољи резултати, јер мада електрична спроводљивост неветрене воде претставља збир утицаја и растворених соли и вишка растворених гасова, ипак се због сталне и приближно исте количине растворених гасова елиминира та погрешка.

Начин израчунавања фактора F и F₁ као и сувих остатака био је исти као и раније. Фактори F и F₁ претстављају средње вредности појединачних фактора. Фактор F има за цео низ ових зимских мерења средњу вредност од 7,1, а фактор F₁ износи 7,6. Као што показују таблице 5, 6 и 7 постижу се са фактором F у целом овом периоду рада рачунски добивене вредности за суви остатак са максималном грешком од +3,6%, а са фактором F₁ износи максимална грешка +4,0%. Најмања грешка са фактором F износи у процентима $\pm 0,24\%$, а са фактором F₁ у процентима $\pm 0,24\%$.

2*



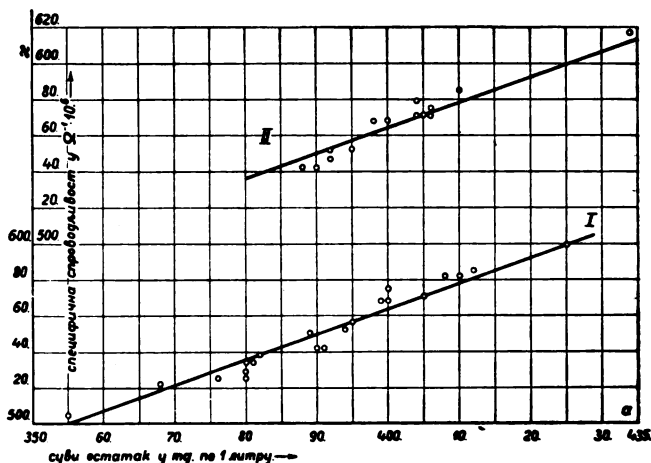
Сл. 1.

Промене специфичне спроводљивости неветрене (κ) и ветрене воде (κ') и сувог остатка (а) београдске пијаће воде у времену од 16. XI—31. XII. 1930. г.

Средња грешка са фактором F је између $\pm 1,5$ и 2% , а са фактором F_1 исто око $\pm 1,5\%$. Према томе за практичан рад долази највише у обзир фактор F , јер даје практично исте резултате као и фактор F_1 , а при томе вода не мора пре испитивања да се ветри, што у извесној мери успорава рад.

На сл. 1. претстављене су графички промене електричне спроводљивости ветрене и неветрене воде и сувог остатка у зимском периоду рада. Експериментално нађене електричне спроводљивости у Ω^{-1} и суви остаци у милиграмима по литру унети су у зависности од дана и часа у координатни систем и то тако, да се на апсциси налазе дани, а на ординати милиграми по једном литру и електричне спроводљивости у Ω^{-1} . Међусобним спајањем појединих тачака добивене су у координатном систему одговарајуће криве линије.

На слици 2. претстављена је графички зависност електричне спроводљивости воде од сувог остатка на тај начин, што су на апсцису пренете вредности сувог остатка у mg . по литру, а на ординату вредности електричне спроводљивости у Ω^{-1} . Међусобна зависност тих двеју вредности треба теориски код разблажених раствора да буде потпуно лине-



Сл. 2.

Зависност специфичне спроводљивости (κ) београдске пијаће воде од сувог остатка (a).

арна, јер једној одређеној промени у количини сувог остатка одговара увек једна иста промена електричне спроводљивости. Тај линеарни однос између сувог остатка и електричне спроводљивости изражен је фактором F , који обратно својом практичном константношћу за један низ мерења и доказује да заиста промени електричне спроводљивости од $0,000010 \Omega^{-1}$ одговара увек приближно једна и иста промена сувог остатка. Тај фактор претстављен је у координатном систему сл. 2. једном правом линијом која је дата вредностима сувих остатака добивених рачунски помоћу фактора F из експериментално одређених електричних спроводљивости. Експериментално нађене вредности сувих остатака налазе се, као што се види из слике, мањим делом на самој теориској линији фактора F , а у већем броју случајева у самој близини праве линије. На тај начин показује ова графичка претстава зависности електричне спроводљивости и сувог остатка једновремено и практичну вредност фактора F , као и појединачне грешке између експериментално одређених и рачунски добивених сувих остатака. У колико су та одступања већа у толико су веће и удаљености појединих тачака од теориске линије фактора F .

За време овог зимског периода узимано је од 15.-XI—3.XII.

свакодневно по 2 литра воде, испаравано у порцеланској шољи и добивени суви остатак, који претставља просечни састав сувог остатка из једног зимског периода, сачуван је за анализу.

Летњи и зимски суви остатак су анализирали и доле наведене анализе претстављају њихове саставе.

Суви остатак

од 21.-VIII—31.-VIII		од 15.-XI—3.-XII 1930.	
Si O ₂	4,44%		3,53%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,20 .		0,24 .
Ca .	27,58 .		26,08 .
Mg .	6,80 .		7,22 .
(KCl + NaCl као) Na .	18,80 mg у 1 гр. супст.		22,40 mg у 1 гр. супст.
CO ₂ .	34,95%		33,59%
SO ₄ .	1,48 .		2,96 .
Cl .	3,75 .		8,25 .

Поједина квантитативна одређивања и одвајања су вршена по познатим аналитичким методама¹⁾.

Како се из наведених анализа види, има у саставу ових двају сувих остатака доста разлике, нарочито је знатна разлика у количини јона Cl', али ипак збирно узевши ове две анализе не показују какву јачу промену, која би знатније утицала на цео карактер ових сувих остатака. Али с друге стране ове разлике у саставу сувих остатака дају довољно објашњења за промењени фактор F₁, који се према пролетњем фактору разликује за неколико десетих делова.

Поред ових анализа вршена су сваког другог дана у периодима времена од 3-XI до 5-XII и од 21 - XII — 31 - XII квантитативна одређивања калцијума и магнезијума, да би се одредиле њихове количине и евентуалне промене и још да би се одредио однос CaO према MgO, из чега би се могао изводити закључак о временској промени самог карактера воде. Тај однос CaO према MgO, који је у таблицама 5 и 7 наведен као α, био је у целом низу испитивања скоро константан и износио је од 2,4—2,6, из чега се може извести закључак да је у опште однос калцијумових и магнезијумових соли у београдској пијаћој води константан. Пошто се београдска пијаћа вода састоји у главном од макишке воде,

¹⁾ Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II (1923). Ohlmüller—Spitta: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. 1921.

може се још закључити да се у макишкој-бунарској води не повећавају знатно концентрације магнезијумових соли, што би дозволило сумњу да се вода загађује у великој мери прљавим подземним и површинским водама. Калцијумове и магнезијумове соли, како то показују анализе испитиваних сувих остатака, налазе се до душе у мало променљивим количинама, али њихов константан однос сведочи да оне потичу једино од наслага које вода подземно испира и раствара.

Резултати ових испитивања могу се укратко изложити и из њих извести следећи закључци:

Одређене су електричне спроводљивости, односно електрични отпори и суви остаци београдске пијаће воде у периодима времена: од 14-III — 22-III, од 24-III — I-IV, од 2-IV — 10-IV, од 4-VIII — 31-VIII, од 3-XI — 5-XII, од 6-XII — 20-XII и од 21-XII — 31-XII. 1930. Експериментално нађене вредности електричне спроводљивости и сувог остатка изложене су у таблицама 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7. Из тих експериментално нађених вредности изведен је однос између електричне спроводљивости и количина растворених соли изражених као суви остатак у mg. по једном литру, и тај однос се показао као доста константан. Тај однос, који је изражен као фактор F , односно F_1 и који означава број милиграма сувог остатка који одговара промени електричне спроводљивости од $0,000010 \Omega^{-1}$, омогућава да се обратном помоћу њега из експериментално одређене електричне спроводљивости израчуна количина сувог остатка, са погрешком која потпуно задовољава код техничких анализа воде и сталне контроле сувог остатка. Израчунате суве остатке као и поједине грешке у % показују горе наведене таблице.

Са већим променама састава сувог остатка варира и бројна вредност тога фактора за неколико десетих, тако да је при употреби методе електричне спроводљивости за сталну контролу београдске пијаће воде, потребно повремено и експериментално одређивати суве остатке и према потреби кориговати те мале промене фактора F или F_1 , да би се постигли увек врло добри резултати.

Примена методе електричне спроводљивости на овај начин на београдску пијаћу воду омогућава врло честа одређивања сувог остатка и редовну контролу воде на један лак и

брз начин са знатном тачношћу, која потпуно задовољава.

Из изнетих анализа просечног летњег и зимског сувог остатка закључује се, да се и поред извесних промена у количинама растворених соли у београдској пијаћој води, карактер воде, односно сувог остатка у главном не мења. Константан однос између CaO и MgO , који је експериментално утврђен, доказује да се количине магнезијумових и калцијумових соли у београдској пијаћој води донекле мењају, али увек у једној сталној међусобној зависности и да нема никаквих знатнијих прилива магнезијумових соли, изван оних, које подземна макишка вода и савска вода уносе.

Слична испитивања која су сада у току врше се једно-времено засебно на макишкој бунарској води, на савској води и на београдској пијаћој води.

При извођењу експерименталног дела овог рада помагали су ми делимично гг. Милан Пајевић, Наталија Митровић и Клара Штајнер на чему им и овом приликом захваљујем.

Завод за Физичку хемију и Електрохемију Техничког факулт. та. Университет. Београд.

Spezifische Leitfähigkeit des Beograder Leitungswassers und das Verhältniss derselben zu dem jeweiligen Verdampfungsrückstand.

von

Panta S. Tutundžić.

Die Methode der elektrischen Leitfähigkeit, die in der letzten Zeit immer mehr Anwendung in der Praxis findet, wurde an das Beograder Leitungswasser angewandt; wobei zwei Ziele verfolgt wurden. Es sollte erstens überhaupt in einer längeren Reihe von Messungen die spezifische Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand des Wassers bestimmt und damit ein Beitrag zur Kenntniss des Beograder Leitungswassers gegeben werden. Ausserdem sollte gleichzeitig experimentell auch der Verdampfungsrückstand desselben Wassers bestimmt werden, um auch das zweite Ziel zu erreichen, nämlich um einen durchschnittlichen Faktor zu berechnen, der das Verhältniss der spezifischen Leit-

fähigkeit zu dem jeweiligen Verdampfungsrückstand des Leitungswassers ausdrücken wird. Mit diesem Faktor sollte es dann weiter möglich sein, einfach durch die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers, umgekehrt sofort den Verdampfungsrückstand zu berechnen, mit einem durchschnittlichen Fehler, der für eine technische Analyse oder für die laufende Kontrolle des Verdampfungsrückstandes des Wassers in den erlaubten Grenzen liegen sollte.

Es wurden die spezifischen Leitfähigkeiten und die Verdampfungsrückstände desselben Wassers entweder zweimal täglich, nämlich um 11 und 16 Uhr oder nur einmal um 11 Uhr bestimmt. Diese Bestimmungen wurden in der Zeit vom 14.-III—22.-III, vom 2.-IV—10.-IV und vom 4.-VIII—31.-VIII. 1930. ausgeführt. Für jeden Tag wurde das Verhältniss der spezifischen Leitfähigkeit zu dem Verdampfungsrückstand in der Weise berechnet, dass dieses Verhältniss durch einen Faktor F ausgedrückt wurde, der die Anzahl mg anzeigte, die einer Änderung der spezifischen Leitfähigkeit von $0,000010 \Omega^{-1}$ entsprechen: $F = \frac{a \cdot 10}{k}$ (a bezeich-

net die mg des Verdampfungsrückstandes pro Liter Wasser und k die spezifische Leitfähigkeit desselben Wassers). Die spezifischen Leitfähigkeiten wurden in einem Leitfähigkeitsgefäss mit feststehenden Elektroden bestimmt und zwar immer in einem grossen Thermostaten bei konstanter Temperatur von 18°C . Es zeigte sich, dass die einzelnen täglichen Faktoren ziemlich gut übereinstimmen und dass man aus ihnen ungezwungen einen allgemeinen Faktor herausberechnen kann. So wurde auf Grund einer längeren Reihe von Messungen die, wie erwähnt, im März und April, sowie in August 1930. ausgeführt wurden, ein allgemeiner Faktor berechnet, mit dessen Hilfe man die Verdampfungsrückstände des Beograder Leitungswassers aus den spezifischen Leitfähigkeiten leicht berechnen und so sehr schnell zu den gewünschten Resultaten kommen kann. Mit Hilfe diesen Faktors, der einen Durchschnittswert von 6,72 hat, konnten die Verdampfungsrückstände mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm 8 - 9$ mg. oder 2% berechnet werden, wobei der grösste Fehler ± 20 mg oder 5% und der kleinste ± 1 mg oder $0,20\%$ betrogen. Tabellen 1, 2, 3 und 4.

Um die gewonnenen Resultate an einer längeren Reihe von Messungen noch weiter zu prüfen, sowie um etwaige Un-

terschiede festzustellen, wurden dieselben Untersuchungen auch in November und Dezember desselben Jahres ausgeführt; um mit diesen Messungen auch eine Winterperiode zu umfassen. Ausser den spezifischen Leitfähigkeiten des gewöhnlichen Leitungswassers, sowie den Verdampfungsrückständen wurde noch die spezifische Leitfähigkeit des gelüfteten Wassers bestimmt. Das Wasser wurde mit reiner, mit Wasserdampf gesättigter Luft eine Stunde lang gelüftet, um etwaige absorbierte Gase (CO_2 , Spuren von Cl_2), sowie gepresste Luft aus dem Wasser zu entfernen und das Wasser soweit mit Luft zu sättigen, wie es der herrschenden Temperatur entspricht. Die spezifischen Leitfähigkeiten des gelüfteten Wassers waren kleiner, aber die Unterschiede zwischen den spezifischen Leitfähigkeiten des ungelüfteten und des gelüfteten Wassers waren in der ganzen Reihe von Messungen fast gleich, was man sehr gut aus der graphischen Darstellung aus der fast gleichmässigen Paralelität der beiden Leitfähigkeitskurven (k und k^1) ersieht. (Abb. 1.). Da die spezifische Leitfähigkeit des ungelüfteten Wassers von den Mengen der gelösten Salze, sowie der absorbierten Gase herrührt, konnte man erwarten, dass der Faktor F_1 , der das Verhältniss der spezifischen Leitfähigkeit des gelüfteten Wassers, — die nur noch von der Menge der gelösten Salze und der gleichmässigen Menge gelöster Luft herrührte, — zu dem Verdampfungsrückstand, gleichmässiger sein wird. Der Faktor F_1 hat zwar einen grösseren Zahlenwert und liefert etwas andere Zahlen bei der Berechnung des Verdampfungsrückstandes, aber die erhaltenen Resultate sind nicht viel besser, als die Resultate die mit dem Faktor F erhalten wurden und zeigen demnach gegenüber diesem Zweiten keinen grösseren Vorzug.

Der Faktor F hatte für diese Winterperiode einen Wert von 7,1 und der Faktor F_1 betrug 7,6. Der Unterschied zwischen dem Faktor F aus dieser Winterperiode und dem Faktor F aus den früheren Arbeitsperioden kann seinen Grund hauptsächlich in der wechselnden Zusammensetzung der Verdampfungsrückstände bzw. in dem verschiedenen gegenseitigen Mengenverhältniss der gelösten Salze haben. In dieser Winterperiode betrug der grösste Fehler mit dem Faktor F $\pm 3,6\%$ und mit dem Faktor F_1 $\pm 4,0\%$. Der kleinste Fehler mit dem Faktor F , sowie mit dem Faktor F_1 betrug $\pm 0,24\%$. Der mittlere Fehler mit dem Faktor F bewegte sich zwischen $\pm 1,5$ und $\pm 2\%$ und mit dem Faktor F_1 betrug er ca. $\pm 1,5\%$. Tabellen 5, 6 und 7.

In der Abb. 1 sind die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeiten des gelüfteten (k^1) und des ungelüfteten (k) Wassers, sowie die der Verdampfungsrückstände in dieser Winterperiode graphisch dargestellt.

Abb. 2 stellt graphisch das Verhältniss der elektrischen Leitfähigkeit des ungelüfteten Wassers zu dem jeweiligen Verdampfungsrückstand dar. Die lineare Abhängigkeit der beiden Grössen ist durch eine Gerade gegeben, die den, mit Hilfe des Faktors F berechneten Werten des Verdampfungsrückstandes entspricht. Die experimentell erhaltenen Werte befinden sich, wie ersichtlich, teils direkt auf der Geraden, teils in der unmittelbaren Nähe derselben.

Die Anwendung der Methode der elektrischen Leitfähigkeit in dieser Weise auf das Beograder Leitungswasser ermöglicht sehr schnelle Bestimmungen des Verdampfungsrückstandes und die regelmässige Kontrolle des Wassers mit einer Genauigkeit, die vollständig befriedigt.

Um die durchschnittliche Zusammensetzung des Verdampfungsrückstandes im Sommer, sowie im Winter zu bestimmen, wurden im August und im November 1930. im Laufe von je drei Wochen täglich gleiche Mengen von Leitungswasser in einer Porzelschale verdampft und so zwei Verdampfungsrückstände gewonnen, die einen Mittelwert vom Sommer — bzw. Winter — Verdampfungsrückstand darstellen. Die Analysen der beiden Verdampfungsrückstände sind angeführt.

Im Laufe der Winterperiode wurden ausserdem vom 3. XI—5. XII und vom 21. XII—31. XII mehrere quantitative Bestimmungen des CaO und MgO ausgeführt und das gegenseitige Verhältniss derselben bestimmt. Die Resultate, sowie das Verhältniss des CaO zu MgO , als α bezeichnet, sind in den Tabellen 5 und 7 angeführt.

Institut für Physikalische—und Elektro—chemie an der Technischen Fakultät. Universität. Beograd.

Примљено 3. априла 1931. г.

Odredjivanje magnezija kao magnezijev pirofosfat. (Odgovor Vladimiru Njegovanu i Vjeri Marjanović).

U svojoj nedavno izišloj radnji ¹⁾ iznijeli su V. Njegovan i V. Marjanovičeva neke zamjerke mojoj modifikaciji odredjivanja magnezija kao magnezijev pirofosfat ²⁾, a pri tome neke navodne grješke moga rada objašnjavaju time, što mi nije dovoljno poznata literatura o predmetu, o kome je riječ. Ne bi htio da slijedim ton, kojim su se autori poslužili i neću da se upustim u diskusiju o tome, što je kome od nas poznato ili nepoznato, jer će to svaki sam iz dalnjeg moći da vidi. Ja ću se ograničiti samo na stvarne primjetbe.

Autori prije svega ističu, „da mi očito nije poznato opažanje L. Mosera ³⁾, prema kojem upotrebljeni lončići za filtriranje iz jenskog stakla vrlo teško poprimaju konstantnu težinu“. Ta mana sastojala bi se po L. Moseru i W. Maxymowiczu ³⁾ u tome, što ti lončići nakon žarenja u roku od 12 sati postepeno postaju nešto teži (za 0,3—0,4 mg). Medjutim prvo: Sami L. Moser i W. Maxymowicz kažu, da se ta pogreška može eliminirati tako, da se prazni žareni lončić i žareni lončić sa talogom važu uvijek nakon jednako dugog stajanja u eksikatoru (na pr. nakon jednog sata), što se u normalnom toku analitičkog rada redovno i dešava. Drugo: Prema istraživanjima G. F. Hüttiga ⁴⁾ iznaša prirast na težini kod lončića za filtriranje iz jenskog stakla još uvijek oko 15 puta *manje*, nego iznaša prirast težine za Goochov lončić sa asbestom, koji se ipak toliko mnogo upotrebljava u analitičkoj kemiji. Pa i taj se prirast kompenzira time, što lončić prigodom žarenja kod 600° gubi na težini od prilike isto toliko (0,5 mg), koliko kasnije kod ohladjivanja dobiva. Prema tome je prvi prigovor V. Njegovana i V. Marjanovičeve neopravdan.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, **82**, 1930, 159.

²⁾ Journal Chem. Society (London), **1930**, 200. i Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије, **1**, 2. dio, 1930, 16.

³⁾ Chemiker Zeitung, **48**, 1924, 693.

⁴⁾ Chimie et Industrie, **20**, 1928, № 6.

Razlog, što sam se odlučio baš za lončić za filtriranje iz jenskog stakla (premda sam radio i sa porcelanskim lončićima za filtriranje) leži u tome, što se stakleni lončići mogu proizvoditi sa razmjerno velikim porama (do 0,5 mm), dok to kod porcelanskih lončića tehnički nije provedivo. Uslijed toga upotrebljeni stakleni lončići 10 G 3 filtruju 7—15 puta brže od porcelanskih lončića (Staatliche Porcellan Manufaktur u Berlinu broj A 2). Dok je naime kroz lončić 10 G 3 kod jednog pokusa destilovana voda prolazila konstantnom brzinom od $156 \text{ cm}^3/\text{min}$, prolazila je ona pod istim uslovima kroz lončić A2 ispočetka brzinom od $24 \text{ cm}^3/\text{min}$, a kasnije brzinom od $9,7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Vidi se očito velika prednost lončića iz jenskog stakla.

Druga je zamjerka autora u tome, što drže, „da je evidentno, da se talog sa 50 cm^3 ne može čisto isprati“. Ja dopuštam, da autori sa 50 cm^3 $2\frac{1}{2}\%$ -nog amonijaka nisu bili kadri da isperu svoj talog amonijevog-magnezijevog fosfata, ali razlog leži u tome, što su oni namjerice išli za tim, da dobiju talog što jače dispergirani. Što su pak manje čestice taloga, to će veća količina tekućine biti potrebna za ispiranje, da se talog posve ispere. Talog pak, koji sam ja dobio po metodi Schmitzovoj makrokristaliničan je (naročito kod dvokratnog obaranja), pa je stoga dovoljna već mnogo manja količina tekućine za ispiranje. Da za potpuno ispiranje taloga nisu uvijek potrebne velike količine tekućine za ispiranje, za to imademo u analitičkoj kemiji dovoljno primjera. Kod metode za određivanje kalija u prisuću natrija po Th. Schlösingu i W. Wense-u¹⁾ propisuje W. Wense ispiranje taloga na filtru „oprezno sa *nekoliko* cm^3 čistog alkohola“²⁾. Nekoliko redaka dalje veli: „Čitavo ispiranje traje kod uporabe jake sisaljke oko 10 minuta. Potrebno je 50—70 g alkohola“. Ovu je metodu preuzeo F. P. Treadwell u svoj poznati udžbenik³⁾ i doslovno zadržao propis za ispiranje; „Talog se ispere sa nekoliko cm^3 (mit *wenigen* Kubikzentimetern) čistog 97% alkohola“⁴⁾. Kod određivanja natrija kao uranil-natrijev-cinkov acetat po metodi H. H. Barbera i I. M. Kolthoffa⁵⁾ pisci propisuju sljedeći način za ispiranje⁶⁾: „Talog se ispire 5 do 10 puta

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie, **1891**, 691.

²⁾ Ibid., Str. 692.

³⁾ Dr. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Bd. 11. A. Leipzig und Wien 1923, Str. 44.

⁴⁾ Ibid., Str. 45.

⁵⁾ Journal Amer. Chem. Society, **50**. 1928, 1625.

⁶⁾ Ibid., Str. 1626.

sa 2 cm³ reagensa. Suvišak reagensa uklanja sa peterokratnim pranjem sa 2 cm³ alkohola“. U svemu troši se dakle za ispiranje taloga 20—30 cm³ tekućine za ispiranje. Kod određivanja natrija kao uranil-natrijev magnezijev acetat po metodi E. R. Caley-a¹⁾ talog se pere „četiri do pet puta sa 5 cm³ specijalne tekućine za ispiranje“²⁾. Prema tome troši se ukupno 20—25 cm³ tekućine za ispiranje. Na drugom mjestu E. R. Caley i C. W. Foulk³⁾ kažu, da je za ispiranje taloga uranil-natrijevog-magnezijevog acetata „obično potrebno 20—30 cm³ alkohola“⁴⁾. E. Kahane⁵⁾ propisuje za isti talog: „Ispiranje taloga vrši se prvi put sa alkoholnim reagensom, koji je služio za taloženje, a zatim dva do tri puta sa 95%-nim alkoholom“⁶⁾. Ako je dakle za ispiranje navedenih taloga (koji su istina svi makrokristalinični) dovoljno 20—30 cm³ tekućine za ispiranje, doista ne vidim, zašto se i talog amonijevog-magnezijevog fosfata (koji je po Schmitzovoj metodi dobiven takodjer makrokristaliničan), ne bi mogao temeljito isprati sa 50 cm³ tekućine za ispiranje. I drugi dakle prigor otpada kao neosnovan.

Za obaranje taloga amonijevog-magnezijevog fosfata pridržao sam metodu Schmitzovu, jer ta prema najnovijim iscrpivim istraživanjima A. W. Eppersonove⁷⁾ i D. Balareva⁸⁾ i po riječima potonjeg „daje velike prividno homogene prizme i rezultate, koji su i pod vrlo raznolikim uslovima taloženja i promjenljivom čistoćom taloga ispravni“⁹⁾. To je pak za analitičara najvažnije, makar talog možda i ne odgovarao strogo formuli NH₄ Mg PO₄. Uostalom nisu ni V. Njegovan i V. Marjanovićeva u svojoj citiranoj radnji ničim dokazali, da po njima dobiveni talog doista odgovara tačno formuli NH₄ Mg PO₄. Oni to samo zaključuju na osnovu teorijske pretpostavke, koja je po mom sudu u osnovi pogrešna. Jer adsorpcija, kojoj se po njima imade da pripíše činjenica, da talog amonijevog-magnezijevog fosfata ne odgovara tačno teoretskoj formuli, svojstvo je površine i raste proporcionalno sa površinom. Potonja pak raste sa stepenom dis-

¹⁾ Industrial and Engineering Chemistry. Anal. Edition, **1**, 1929, 191.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Journal Amer. Chem. Society, **51**, 1929, 1664.

⁴⁾ Ibid., Str. 1666.

⁵⁾ Bulletin de la Société Chimique de France, (4), **37**, 1930, 382.

⁶⁾ Ibid., Str. 393.

⁷⁾ Journal Amer. Chem. Society, **50**, 1928, 321.

⁸⁾ Kolloidchemische Beihefte, **30**, 1930, 291.

⁹⁾ Loc. cit.

perzitet. Što je dakle veći disperzitet, to će talog — caeteris paribus — biti jače onečišćen, a ne čišći, kako to misle autori. Eksperimentalni dokaz tome pružili su uostalom sami autori u svojoj radnji¹⁾.

Razlog, da sam se ograničio na 50 cm³ tekućine za ispiranje, leži u tome, što je amonijev-magnezijev fosfat u 2¹/₂%-nom amonijaku ipak ponešto topiv. Kad sam prije za ispiranje uzimao veće količine tekućine (150—200 cm³), uvijek se iz filtrata izlučivale nakon 24 sata male količine amonijevog-magnezijevog fosfata (0,18—4,04 mg), što se kod upotrebe od samo 50 cm³ 2¹/₂%-nog amonijaka za ispiranje više ne dešava.

Treću zamjerku iznose autori, kad kažu: „Svatko može da se uvjeri, da je naznačena temperatura (480°) nedovoljna za potpuno žarenje taloga“. Ja neznam, da li su se autori doista sami uvjerali o ispravnosti svoja tvrdnje. Ja čak vjerujem, da nisu, jer bi jamačno došli do drugog rezultata. Ali kako je baš ta strana moje modifikacije jedan novum i od velikog praktičnog značavanja, to su neki njemački kemičari preduzeli, da moju tvrdnju objektivno ispituju i da se sami uvjere, koliko ona odgovara istini. U mojoj publikaciji izražen princip, da se za žarenje ne upotrebljavaju svuda dosadanje često previsoke temperature, kad su u mnogo slučajeva dostatne daleko niže, hoće oni da primijene i na određivanje drugih tvari. Rezultati njihovih istraživanja, koji mojoj tezi govore u prilog, izaći će ljetos u Zeitschrift für analytische Chemie. Medjutim su nakon moje publikacije, ali nezavisno od nje, izišle dvije radnje, koje takodjer primjenjuju isti princip. Kalcij može da se određuje i kao kalcijev karbonat, da se talog dobiven obaranjem sa amonijevim oksalatom slabo žari i važe kao CaCO₃. Ta ja metoda poznata odavna, ali se malo upotrebljavala²⁾. Razlog je tome bio taj, što se redovno upotrebljavala za žarenje previsoka temperatura i što je uslijed toga nastupila disocijacija kalcijevog karbonata, koju je trebalo korigirati opetovanim isparavanjem sa amonijevim karbonatom i ponovnim žarenjem. Žarenjem kalcijevog oksalata kod temperature od 475—500° kroz jedan sat dobili su medjutim H. H. Willard i A. W. Boldyreff³⁾ rezultate, koji potpuno zadovoljavaju tako, da je to danas najbolja gravimetrijska metoda za određivanje kalcija. Obaranjem

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, **82**, 1930, 157 i 158.

²⁾ Dr. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Bd. 11. A. Leipzig und Wien 1923. Str. 63.

³⁾ Journal Amer. Chem. Society, **52**, 1930, 1888.

lantana kao lantanov oksalat i žarenjem kod 400—500° dobivaju H. J. Bocker i K. K. Klaassens¹⁾ bazički lantanov karbonat La_2CO_3 konstantnog sastava, pa predlažu ovaj način kvantitativnog određivanja lantana mjesto dosadanjeg određivanja kao lantanov oksid La_2O_3 .

Kako se iz navedenih činjenica vidi, nije dakle osnovana ni treća zamjerka, pa prema tome otpadaju sva tri prigovora, koje su V. Njegovan i V. Marjanovićeva u citiranoj radnji iznijeli protiv moje publikacije.

Dr. Stanko S. Miholić.

Primljeno 19 marta 1931

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, **81**, 1930: 101.

Модификација методе за квалитативно доказивање перхлората у експлозивима.

од

Олге Друецке.

Приликом одређивања перхлората у експлозивима сувим путем (загревањем било самог експлозива или смеше експлозива са Na_2CO_3 , NaNO_3 , и т. д.) експлозив се увек запали и при томе разлети на све стране. Ово последње изазива нарочито хлорат, а исто тако и неки други лако запаљиви састојци. Да би се ова незгода избегла, треба, ако се жели да докаже перхлорат, загревати експлозив заједно са парафином и то најбоље у порцеланском лончићу. Ако се пак сумња да је ClO_4 везан за NH_4 , треба додати Na_2CO_3 .

Ова метода омогућава доказивање перхлората и кад га има веома мало (до 0,0001 gr. KClO_4).

У експлозивима има обично или само KClO_3 или пак само KClO_4 . Међутим, ако је потребно да се докаже у каквој смеси поред хлората и перхлорат, треба прво одвојити хлорат, а затим одредити перхлорат по следећој методи.

У високи порцелански лончић стави се смеша експлозива и парафина у односу 1 : 1 (ако се сумња на NH_4ClO_4 дода се Na_2CO_3). Затим се лончић, у вертикалном положају, загрева малим пламеном да би се избегло запаљивање садржаја лончића. Кад гасови из растопљене масе престану да излазе, ужари се само дно лончића. Охлађену масу треба растворити у води и у добијеном раствору испитати присуство Cl' помоћу AgNO_3 уз додатак мале количине HNO_3 .

Zusammenfassung.

Bei der Bestimmung des Perchlorats in Explosiven durch Verbrennen tritt ein unangenehmes Verpuffen desselben auf. Um dies zu verhüten, erhitzt man das Explosiv zusammen mit Paraffin in einer Porzellanschale. Diese Methode gestattet die Bestimmung des Perchlorats bis 0,0001 gr.

Примљено 20 јануара 1931 г.

3*

Утицај влажног ваздуха на распадање три-нитро-толуола.

од

Олге Друецке.

Познато је да се три-нитро-толуол почиње распадати под утицајем светлости и топлоте, што се констатује променом тачке топљења. Др. Ескалес¹⁾ пак тврди да се три-нитро-толуол уопште не распада под утицајем влажног ваздуха. Ја сам међутим са својим истраживањима дошла до закључка да и влажан ваздух утиче на његово распадање, што се види из даљег излагања.

Узела сам технички тротил са тачком топљења 80, 2—81° и излагала га 48 часова дејству ваздуха засићеног воденом паром. После тога сам га сушила 48 часова у ексикатору тако, да је наизменично био сушен и излаган дејству влажног ваздуха.

Испитивање дејства ваздуха засићеног воденом паром вршила сам овако: узела сам суд који се може херметички да затвори, а у коме се на дну налази вода. Изнад воде причврстила сам порцеланску плочицу са рупама у које сам ставила порцеланске отворене чашице са пробама за испитивање. Врло је погодно у ту сврху употребити ексикатор у коме се налази уместо H_2SO_4 или $CaCl_2$ вода.

Стање тих проба редовно сам испитивала путем одређивања тачке топљења, тачке мржњења и издвајања нитро-групе у апарату Hess-а. Ова последња испитивања дала су нарочито карактеристичне резултате.

После првих стајања у воденом купатилу, опазила сам скраћивање времена потребног за почетак издвајања нитро-група у апарату Hess-а. Испитивање са апаратом Hess-а вршила сам на температури од 79—81°, да бих на тај начин могла одредити брзину распадања нитро-једињења. Нитро-

¹⁾ Escalles, Nitrosprengstoffe, страна 259.

групе, које су се ослобађале, из узетих проба, одводила сам струјом чистог и сувог ваздуха (у ту сврху сам ваздух пред апаратом пропуштала кроз специјалне судове за КОН и CaCl_2 ради чишћења) — у суд са раствором дифенил-амина, и бележила сам прву појаву плаве боје — плавог прстена.

За оглед сам била узела извесну количину техничког три-нитро-толуола са тачком топљења од $80, 2-81^\circ$. На апарату Hess-а запазила сам појављивање плавог прстена после 220 минута, док је температура кристализације, по методи Жукова, била $80,2^\circ$. После 12 узастопних стајања на ваздуху zasiћеном воденом паром, време, потребно до појављивања плавог прстена, свело се на 15 минута; тачка топљења одређена у капилари снизила се на $78,9^\circ$, а температура кристализације на $79,6^\circ$. Друга једна проба дала је, пре излагања дејству влажног ваздуха, у апарату Hess-а, за појављивање плавог прстена време од 360 минута; после 12 узастопних стајања у воденом купатилу то се време свело на 75 минута, а тачка топљења пала је на $78,2^\circ$. При растварању те пробе у ацетону приметила сам још и трагове нерастворних остатака. Трећа проба је дала, пре дејства влажног ваздуха, за појављивање плавог прстена у апарату Hess-а, време од 150 минута, док се после дејства влажног ваздуха то време свело на 40 минута. Тачка топљења снизила се на $79,2^\circ$, а температура кристализације на $79,8^\circ$.

Закључак

Дејством влажног ваздуха на технички три-нитро-толуол скраћује се време до појаве првих знакова распадања (оглед са апаратом типа Hess-а) и снижава се тачка топљења, а према томе уопште убрзава његово распадање.

Zusammenfassung

Feuchte Luft führt einen schnelleren Zerfall des technischen Tri-nitro-toluols herbei (Prüfung mit Hess'schem Apparat) und erniedrigt seinen Schmelzpunkt.

Примљено 20. марта 1931 г.

Posudica za isparavanje u vakuumu

od

Adolfa Režeka.

Kod rada u laboratoriju, naročito na području organske kemije, često se nailazi na potrebu, da se što prije ispari neko otapalo. Osobito je ta potreba česta kad se radi o tvarima, koje se otopljene i izložene dodiru sa zrakom vrlo lahko mijenjaju, ili kad se radi o tvarima, koje se takodjer mijenjaju, ako se nalaze dulje otopljene u otapalu, koje za njih nije sasvim indiferentno. Katkada treba povećati koncentraciju otopljene tvari, pa se zato umanjuje isparavanjem količina otapala. Osim toga veoma često treba, da se ispari koje otapalo, a da se kod toga, poradi osjetljivosti otopljene tvari ne smije upotrijebiti viša temperatura.

U svim tim zahvatima osobito nam je pomagalo upotreba vakuuma. Kad se radi o većim količinama, može se otapalo jednostavno predestilovati, a u nekim slučajevima upotrijebejavamo još i vakuum. No kad se radi o vrlo malenim količinama neke tvari, koju treba na pr. prekristalizovati, a ti su slučajevi veoma česti osobito kod rada u biokemiji, gdje se obično radi s malenim količinama, onda se ne mogu uvijek jednostavno primjeniti metode za isparavanje, koje se inače sa uspjehom upotrebljavaju kod rada sa velikim količinama tvari.

Kod isparavanja u vakuumu najvažnije je to, da se zapriječiti pojava isbacivanja, koja nastaje poradi zastoja vrijenja („Siedeverzug“). Upotreba kapilare, kojom se inače služimo kod destilacije u vakuumu ovdje otkazuje, jer baš u času, kad je prisustvo kapilare od najveće važnosti, kad se naime počinju izlučivati prvi kristali, kapilara se vrlo lako začepi.

U literaturi, specijalno za organski rad, ima nekoliko metoda za isparavanje u vakuumu. Tako ismedju ostalih Houben¹⁾ navodi metode:

¹⁾ Houben: Die Methoden der organischen Chemie, Band I. 1925, Str. 575.

1. *V. Majer, Ostwald, Vogel, Frieze* isparuju na taj način, da otopinu stave u posudicu tako, da je slobodna površina tekućine što veća, a zatim prostor nad tekućinom izlože jakoj promaji uzduha ili jednostavno evakuiraju. Obično se to postizava tako, da se posudica pokrije prikladnim lijevkom, a taj se spoji bilo sa ventilatorom, bilo sa vakuum sisaljkom.

2. *Hausmann* upotrebljava običan eksikator. Otopinu stavlja ili direktno u donji dio eksikatora ili u posebnu posudicu. *F. Dickhäuser* na gornji eksikator stavlja poseban čep, kojim zaprečuje, da mu ispareno otapalo, koje kondenzira, ne kaplje natrag u posudicu, odnosno, da kod otvaranja eksikatora ne povuče masti sa čepa i prašine.

3. *P. Böne i H. Pellet* griju jedan dio posude iz koje isparuju u vakuumu i time postizavaju mješanje. Metoda je pogodna za vodene otopine, ali je nezgodna za otapala, koja se lako upaljuju.

Tokom rada sa vrlo malenim količinama, prilično osjetljivim za uzduh, dogodilo mi se nekoliko puta, da sam isparavanjem u vakuumu, a u različitim posudicama, izgubio velik dio tvari poradi izbacivanja, koje je nastalo uslijed zastoja vrienja. Osobito je izbacivanje bilo znatno, kad su se pojavili prvi kristali. Da zapriječim izbacivanje konstruisao sam posudicu, koju pokazuje slika 1., a koja mi je vrlo dobro poslužila.

Zastoj u vrienju ne da se zapriječiti, ali se upotrebom ove posudice kod isparavanja u vakuumu dade postići to, da i ako nastaje zastoj u vrienju ipak ne dolazi do gubitaka na tvari. Otopina bude izbačena, ali ona ostaje u posudici. Tvar, koja iz otopine ispada dade se vrlo lako odfiltrirati ili prema potrebi izvaditi na koji drugi način. Osim toga posudica sa tekućinom dade se prije evakuacije i ugrijati, a isto tako može se upotrijebiti za isparavanje direktno na vodenoj kupelji. Konačno može se upotrijebiti i kod tekućina koje se slabo pjene.

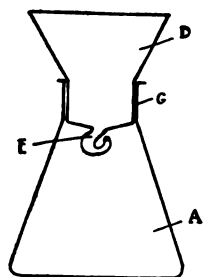
Opis posudice za isparavanje u vakuumu.

Posudica izradjena je iz jenskog stakla. Donji dio A (slika 1) ima oblik Erlenmeyerove tikvice čije je grlo G fino izbrušeno. U grlo dobro pristaje gornji dio posudice D, koji ima oblik lijevka, kojemu je donji dio proširen u brušeni čep, koji pristaje u grlo tikvice G, a nastavak čepa izvučen je u tanku

cijev, kojoj je kraj zavinut prema gore, analogno kao kod čepa, kojim se zatvara eksikator. Čitava posudica visoka je cca 14 cm. i teška cca 45 g. Smanje li se dimezije, da ukupna težina bude cca. 15 g, može se posudica upotrijebiti za vaganje na mikrovazi, pa prema tome i za kvantitativno mikro određivanje.

Isparavanje u vakuumu sa ovom posudicom vrši se tako, da se tekućina stavi u donji dio posudice, posudica zatvori gornjim dijelom i stavi u pogodan eksikator, a taj se onda evakuira.

Posudicu sam ispitao sa različita otapala i različite otopljene tvari.



Sl. 1.

Medicinsko-Kemijski Institut Kr. univerziteta u Zagrebu. Predstojnik prof. Dr. Fran Bubanović.

Izvod.

Pisac opisuje posudicu za isparavanje u vakuumu (Videti sliku).

Résumé.

Recipient pour l'évaporation dans le vide.

par A d o l f R e ž e k.

L'auteur donne la description d'un récipient pour l'évaporation dans le vide. (Voir figure ci-contre).

Примљено 7/V 1931.

Renijum i njegova jedinjenja.

od

N. Pušina.

Otkriće.

Renijum, koji je dobio s oje ime po imenu reke *Rajna*, otkrili su 1925. god. nemački hemičari supruzi *Walter* i *Ida Noddack*¹⁾, koji su tragali za njim od 1922. g., a do 1930. god. bili su skoro jedini izstraživači hemiske prirode ovoga elementa. Istorija njegovog otkrića je veoma poučna. Rad supruge Noddack, po svom unapred utvrdjenom planu, može biti upoređen sa traženjem jednog astronoma, koji je teoriski izračunao položaj neke dotle nevidjene zvezde i nastoji, da je nadje na odredjenom mestu nebeskog svoda.

Periodni sistem nije samo upućivao na postojanje renijuma, već je dopuštao, da se predvide mnoge osobine kako samog elementa, tako i njegovih jedinjenja, a isto tako u izvesnoj meri da se orijentiše u pogledu onih minerala, u kojima bi se moglo očekivati njegovo prisustvo.

Renijumu odgovara redni broj 75. U periodnom sistemu on se nalazi izmedju volframa i osmijuma, spada u sedmu grupu i drugi je analog mangana.

Znajući unapred njegovu atomsku težinu — otprilike prosečno izmedju atomskih težina volframa i osmijuma, t.j. oko 187, supruzi Noddack su bili u stanju da unapred izračunaju na osnovu Moseley-evog zakona dužinu talasa raznih spektralnih linija, a prema tome i njihov položaj u raznim serijama Röntgenovog spektra. I zbilja rentgenospektroskopija, ova pouzdana metoda za otkriće novih elemenata, učinila im je neocenjive usluge pri otkriću renijuma. Njima je veliku pomoć pružilo takodje proučavanje optičkog spektra onih minerala, kod kojih su pretpostavljali prisutnost renijuma. Spektar poslednjeg sadrži mnogo

¹⁾ W. Noddack und Ida Tacke, *Naturwissenschaften*, 13, 567 (1925).

karakterističnih linija, koje su služile supruzima Noddack kao zvezde vodilje u njihovim traženjima.

Do danas su supruzi Noddack ispitali oko 1600 minerala i 60 meteorita. U 100 od njih uspjelo im je da ustanove prisustvo renijuma, ali u najneznatnijim količinama: ni u jednom mineralu količina ovog izvanredno retkog elementa nije premašila 0,001 %¹⁾. Njegovu rasprostranjenost na zemlji Noddack procenjuje otprilike 3.6×10^{-9} . U prirodnim primarnim sulfidima njegova koncentracija iznosi obično oko 2×10^{-8} , u kiseonikovim mineralima, silikatima, nešto manje, oko 1×10^{-8} ²⁾. On se nalazi u kolumbitima, tantalitima, osobito gadolinitima i albitima, u gvozdje-niklovim rudama, ali najčešće kao primesa molibdenita, pošto je i po svojim hemiskim osobinama blizak molibdenu.

1925. god. supruzi Noddack su preradom 10 kilograma kolumbita uspjeli da dobiju svega 2 miligrama renijuma. 1929. god. oni su preradili 660 kilograma molibdenita norveškog porekla i uloživši ogroman trud, o kojem se može suditi i po tome, što su na preradu rude upotrebili 4000 kilograma azotne kiseline i potrošili na minerale, hemikalije i preradu oko 1.000.000 dinara, dobili su *jedan gram* metalnog renijuma visokog stepena čistoće. Koncem 1929. god. uspjelo je Feit-u³⁾ u Vereinigte Fabriken zu Leopoldshall da dobije iz ostataka od topljejnja nekih ruda mnogo veće količine renijuma, tako da je firma bila u stanju da pusti u prodaju nekoliko *kilograma* renijumovih preparata. Sada već nije daleko vreme, kada će renijum, koji ima izvanredno visoku temperaturu topljenja, dobiti i praktičnu primenu.

Metalni renijum.

Metalni renijum može se dobiti redukcijom njegovih kiseoničnih i sumpornih jedinjenja ili redukcijom kalijum — ili amonijum-per-renata u struji vodonika na visokoj temperaturi, oko 1000°. Ova redukcija ide lakše nego kod volframa ili mangana, ali teže nego kod osmijuma, što potpuno odgovara položaju renijuma u periodnom sistemu. Najzgodnije je služiti se najpristupačnijim preparatom renijuma — $KReO_4$ ⁴⁾. Pri sporom zagrevanju $KReO_4$ u električnoj peći do 1000° u neglaziranom čančiću od

¹⁾ J. und W. Noddack, Metallbörse, **20**, 621 (1930).

²⁾ I. u. W. Noddack, Zeit. phys. Chem. **154**, 207 (1931).

³⁾ W. Feit. Zeit. f. angew. Chemie, **43**, 459 (1930).

⁴⁾ Heyne und Moers, Zeit. f. anorg. Chemie, **196**, 143 (1931).

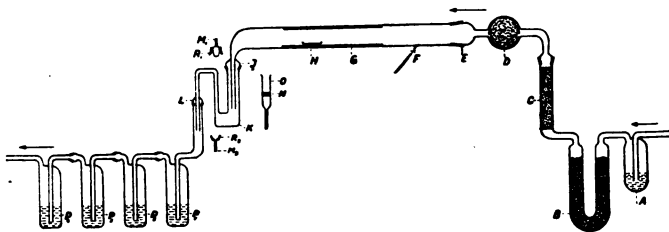
tvrdog porcelana ili „K“ mase, renijum se izlučuje u obliku zrnastijeg sivog metalnog praha, sa skoro teoriskim prinosom. Kalijum-hidroksid, koji se pri tom stvara, delimično se upija u porcelan, delimično isparava, a u neznatnoj količini (1-2%) ostaje kao primesa u metalnom prahu. Ukloniti ga je lako — ispiranjem praha sirćetnom ili sonom kiselinom i ponovnim zagrevanjem u struji vodonika.

Još je jednostavnije redukovati $KReO_4$ u gvozdеном чанчићу na 500° i isprati KOH iz dobivenog teškog tamno-sivog metalnog praha vrućom vodom, a prah ponovo izariti u struji vodonika.

Heyne-u i Moers-u uspelo je da izdvoje renijum takodje i elektrolizom rastvora $HReO_4$ ili njenih alkalnih soli, ali samo u neznatnim količinama: u toku od 43 sata na katodi se izlučilo samo 0,0232 gr. renijuma. Pri tom se renijum taložio na elektrodi u obliku tamnog slabo prionutog praha¹⁾.

Definitivno čišćenje metalnog renijuma izveli su supruzi Noddack naizmeničnom sublimacijom njegovih isparljivih oksida Re_2O_8 i Re_2O_7 u struji kiseonika i redukcijom oksida žarenjem u struji vodonika. Posle više puta ponovljene operacije vodonik, koji je okludiran kod poslednje operacije, udaljivan je žarenjem metalnog praha u vakuumu.

Kvarcna aparatura, kojom su se služili supruzi Noddack pr oksidaciji renijuma i njegovoj redukciji iz kiseoničnih ili sumpornih jedinjenja, prikazana je na slici 1. *F* je cev, koja se zagreva strujom pomoću žične spirale ili neposredno plamenom. U nju



Sl. 1.

se stavlja cev *G* debelih zidova, a u poslednju čunak *H* za supstancom za obradu. *K* je prijemnik za hvatanje isparljivih pro-

¹⁾ U prilikama, o kojima će se referisati na drugom mestu, N. Pušinu i P. Tutundžiću uspelo je da izluče elektrolitičkim putem na katodi veće količine renijuma.

dukata, koji se hladi do željene temperature a $P_1 - P_4$ ispiralice sa sumpornom kiselinom: P_1 i P_2 koncentrovanom, a P_3 i P_4 sa 10%-nom. A₁ je ispiralica sa H_2SO_4 , B i C — cevi sa $CaCl_2$ i P_2O_5 za sušenje gasova, koji prolaze kroz aparat. Svi spojevi izmedju pojedinih delova aparata ostvareni su pomoću dobro šlifovanih površina E, I i drugih.

Pri merenju prijemnika zatvara se on čepovima M_1 i M_2 na koje se stavljau gumene cevčice R_1 i R_2 .

Metalni renijum je sive boje, ima veliku specifičnu težinu — 21.4¹⁾. U zagrejanom stanju Re se daje kovati i razvlačiti. Žice od renijuma su pokazale otpor na kidanje od 50,6 kg/mm² i rastezanje od 24%.

Temperatura njegovog topljenja²⁾ iznosi 3440° abs. $\pm$ 60°, za 250° manje od temperature topljenja volframa (posljednji se topi na 3600° abs. $\pm$ 60°).

Specifični otpor³⁾ Re na sobnoj temperaturi je $\rho = 0,21 \cdot 10^{-4}$ Ω cm $\pm$ 15% (četiri puta veći no kod volframa) a temperaturni koeficijent njegov $\alpha_{00}^{100} = 3,11 \cdot 10^{-3}$. Na 3000° abs. je $\rho_{3000} = 6,34 \times \rho_{293}$. (za volfram $\rho_{3000} = 16,8 \times \rho_{293}$, a prema tome $\rho_{Re} = 1,46 \rho_W$)

Elektrodni potencijal Re prema normalnoj kalomelovoj elektrodi, pri čemu je kao elektrolit služio 2/n rastvor H_2SO_4 , jednak je prema Agte-u³⁾ + 0,60 volta. Na osnovu toga Agte je stavio Re u naponskom nizu izmedju Cu i Tl.

Specifična je toplota Re = 0,0346. Odavde izlazi da je atomska težina 185. Neposredna odredjivanja atomske tezine redukcijom njegovog sulfata do metala dala su Idi Noddack⁴⁾ broj 188,71 $\pm$ 0,25, ali najnovija vrlo tačna ispitivanja Hönigschmidta-a i Sachtleben-a⁵⁾ pokazala su drugi broj, jer taloženjem u 7 ogleda 51,8286 grama $AgReO_4$ viškom HBr dobili su 27 17309 grama AgBr, odakle izlazi da je atomska težina renijuma 186,31 $\pm$ 0,02.

Optički spektar renijuma je sada dobro poznat. U lučnom

¹⁾ Goldschmidt, Zeit. phys. Chem. (B) 2, 244 (1929).

²⁾ Agte, Heyne und Moers, Zeit. anorg. Chem. 196, 130 (1931).

³⁾ Agte und Moers, ibid, str. 132; 152.

⁴⁾ Ida Noddack, Zeit. Elektrochemie, 34, 631 (1928).

⁵⁾ Hönigschmidt und Sachtleben, Zeitschr. für anorg. Chemie, 191, 316 (1930).

i varničnom spektru nadjene su stotine linija, koje pripadaju renijumu. Od njih su takozvane *zadnje linije* od osobite važnosti. Naime sadržina renijuma u mineralima obično je oko 10^{-7} , redje 10^{-6} . Medjutim granica osetljivosti rentgenospektroskopije leži oko 10^{-4} , najača crta L serije $\text{ReL}\alpha_1$ kod 1,4298 Å postaje primetljiva kad uz sukcesivno obogaćivanje preparata, koncentracija renijuma dostigne $2 \cdot 10^{-4}$. Zbog toga je trebalo preradjivati minerale dok koncentracija renijuma ne poraste od prilike 1000 puta, da bi se mogli podvrgnuti rentgenospektrografskom ispitivanju.

Medjutim poslednje linije *optičkog* spektra, osobito triplet kod 3460 Å dopušta, da se otkrije prisustvo renijuma već pri sadržini 10^{-7} . Ova poslednja činjenica znatno je olakšavala pronalaženje renijuma u mineralima.

Prema Heyne-u i Moersu isto je karakteristična linija 3470 Å ¹⁾.

Rentgenov spektar renijuma isto tako je detaljno proučen ²⁾ a pri tom su ispitane različite crte serije L ($\text{L}\alpha_1 - \alpha_2$, $\text{L}\beta_1 - \beta_8$, $\text{L}\gamma_1 - \gamma_6$, i druge), serije M i serije N.

Renijum je bliži osmijumu no volframu, što se potvrđuje ne samo isparljivošću njegovih viših oksida (WO_3 se topi oko 1400° , MoO_3 na 791° , Re_2O_7 na 220° a OsO_4 ispod 100°) već i kristalnom strukturom. Prema odredjivanjima Goldschmidta ³⁾ potvrđenim od K. Bekera ⁴⁾, metalni renijum slično osmijumu kristališe u heksagonalnom sistemu, dok volfram u regularnom. Zbog toga, ako Mn spada u metale grupe gvoždja, Re mora pripasti grupi platine.

Pod dejstvom oksidacionih gasova Renijum se teže oksidiše nego volfram, šta se i moglo očekivati s obzirom na položaj Re u periodnom sistemu. Azotna kiselina brzo ga rastvara, koncentrovana sumporna znatno sporije, ⁵⁾ koncentrovana fluorovodonična dejstvuje dosta slabo (u toku od 5 sati na vodenom

¹⁾ Heyne und Moers, ibid. str. 143.

²⁾ O. Bergmann und Ida Tacke, Naturwissenschaften, **13**, 573 (1925).

W. und I. Noddack, Metallbörse, **16**, 2129 (1926).

J. u. W. Noddack, Zeitsch. für Phys. Chemie, **125**, 264 (1927).

Beute, Zeit. für Electrochemie, **34**, 630 (1928).

Ina Wennerlöf, Zeitschr. Phys. **47**, 422 (1928).

E. Lindberg, Zeit. Phys. **56**, 402 (1929).

³⁾ Goldschmidt, Naturwissenschaften **17**, 134 (1929); Zeit. f. physikal. Chemie, (B) **2**, 244 (1929).

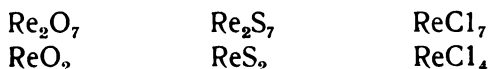
⁴⁾ Zeitschr. anorg. Chem. **196**, 141 (1931).

⁵⁾ Heyne und Moers, Zeit. anorg. Chem. **196**, 154 (1931).

kupatilu rastvorilo se 4⁰/₀), koncentrovana sona još slabije (u istim prilikama — samo 1,5⁰/₀).

Jedinjenja renijuma.

Medju svima renijumovim jedinjenjima, najstabilnijim su se pokazala jedinjenja sedmovalentnog i četvorovalentnog tipa:



Kiseonikova jedinjenja.

Od renijumovih jedinjenja su najbolje proučena jedinjenja sa kiseonikom i od njih naročito jedinjenja sedmovalentnog renijuma ¹⁾).

Najviši oksid je bele boje i ima empiričku formulu ReO_4 . Pri zagrevanju preko 150° beli oksid se raspada na žuti Re_2O_7 i kiseonik. Redukciona sredstva pretvaraju oba viša oksida najpre u ReO_3 — verovatno crvene boje, zatim u niži ljubičasti oksid, još niži plavi, najzad u najniži od proučenih — crni oksid sastava ReO_2 .

Jedinjenja tipa ReX_8 .

Pri zagrevanju praha metalnog renijuma u struji kiseonika na 300° metal se rasplamti i stvara za njega karakteristične isparljive okside, beli Re_2O_8 i žuti Re_2O_7 . Što je slabiji plamen i što je hladnija struja kiseonika, to se više stvara oktoksida. Beli oksid, koji je više isparljiv, stvara oblak koji, teran strujom kiseonika, prolazi kroz ispiralice sa absorbentima. Beli oblak daje se potpuno istaložiti dejstvom visokog napona (8000 volta ²⁾). Za hyatanje Re_2O_8 dobro je da se prijemnik ohladi do —50°. On se kondenzuje u bezbojnu tečnost, koja očvrsnuta, predstavlja belu masu sličnu snegu.

Na 150 — 155° Re_2O_8 se rastapa u bezbojnu tečnost, čije smrznute kapljice pokazuju jako prelamanje svetlosti. Već pod atmosferskim pritiskom, još brže u vakuumu on se raspada na Re_2O_7 i O_2 . Ultravioletni zraci i povišena temperatura ubrzavaju raspadanje. Specifična težina čvrstog Re_2O_8 na 20° iznosi 8,4.

Beli oksid se dobro rastvara u vodi, a pri tome rastvor po-

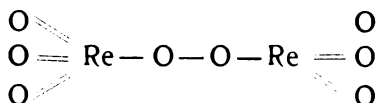
¹⁾ Ida und W. Noëdack, Zeitschr. für anorg. Chemie, **181**, 1 (1929).

²⁾ Heyne und Moers, ibid. str. 143.

kazuje kiselu reakciju. On se rastvara još u etru, kiselinama i alkalijama. U posljednjem slučaju stvaraju se soli.

Slično najvišim kiseoničnim jedinjenjima metala pete grupe periodnog sistema — vanadijuma, niobijuma i tantala, i šeste — hroma, molibdena i volframa, beli oxid ima karakter peroksida. Njegov vodeni rastvor lako se redukuje, razbojadiše KMnO_4 , bojadiše rastvor vanadijumove i titanove kiseline—žuto.

Pošto atom renijuma osim ksenonovog prstena ima sedam valentnih elektrona, to je verovatna struktura ovog peroksida



Jedinjenja tipa ReX_7 .

Odgovarajući položaju renijuma u sedmoj grupi periodnog sistema, najkarakterističnije i najstabilnije njegovo kiseonično jedinjenje je oksid, koji odgovara sedmivalentnom renijumu Re_2O_7 . On se stvara pri zagrevanju metalnog renijuma ili njegovih nižih oksida u struji kiseonika, kada komponente reakcije imaju temperaturu iznad 150° . Postali Re_2O_7 treba pomoću plamena uterati u prijemnik, jer je manje isparljiv od Re_2O_5 . Žuti Re_2O_7 je analog ljubičastom Mn_2O_7 , ali je znatno stabilniji od njega, što je u potpunom skladu sa činjenicom, da u homologom redu sa porastom rednog broja elementa raste i stabilnost njegovog normalnog oksida, kako se to opaža u redu Cr, Mo, W i Fe, Ru, Os. Dok je Mn_2O_7 nestabilan već na običnoj temperaturi, a na 60° se raspada sa eksplozijom na MnO_2 i O_2 , dotle Re_2O_7 destilira bez raspadanja, a raspada se tek pri žarenju u vakuumu do crvenila.

Ipak Re_2O_7 je dosta isparljiv, pošto primetno sublimiše već na 150° , dakle niže od temperature topljenja, koja se nalazi kod 220° . Pri topljenju se pretvara u žutu tečnost. U zatopljenim cevima ostaje tečan do 450° , pod običnim pritiskom poslednji delovi isparavaju na 360° .

Specifična težina čvrstog Re_2O_7 iznosi 8,2 na 20° . Molekularna težina, određena po V. Meyeru, dala je na 520° vrednost 502 (teoriski 490). Na 800° raspada se Re_2O_7 primetno na ReO_2 i O_2 . U bezvodnom stanju oksidiše se pri lakom zagre-

vanju u struji kiseonika u Re_2O_7 , u struji CO i SO_2 sporo se redukuje na hladno.

Re_2O_7 se dobro rastvara u vodi i alkoholu, a slabo u etru. Njegov vodeni rastvor sadrži jaku jednobaznu kiselinu HReO_4 , nešto slabiju od HMnO_4 i HClO_4 , ali zato mnogo stabilniju od ovih poslednjih. Ona lako rastvara hidrokside gvoždja, aluminijuma i cinka, a metalni Zn uz izlučivanje vodonika.

Per-renijumova kiselina dobija se lako dejstvom 30% azotne kiseline na metalni renijum. Rastvor se isparava (na vodenom kupatilu) do suva, dodaje se nešto vodonik-superoksida i ponovo se isparava. Vodeni rastvor ostatka sadrži HReO_4 . Iz njega se dejstvom rastvora ili suspenzije različitih baza mogu dobiti odgovarajuće soli.

Pri isparavanju per-renijumove kiseline sa azotnom ili fluorovodoničnom kiselinom na vodenom kupatilu, per-renijumova kiselina ne isparava, ali sa hlorovodoničnom ona u istim prilikama u znatnoj meri prelazi u paru — verovatno zbog stvaranja isparljivih hlorida.

Oksidaciona sredstva: H_2O_2 i KMO_4 , kao i slaba reduktivna sredstva ne pokazuju primetno dejstvo na rastvor HReO_4 . Jaka pak redukciona sredstva — cinkov prah sa sumpornom kiselinom, hipofosforasta kiselina u odsustvu vazduha boje bezbojni rastvor HReO_4 žuto, pri čemu per-renijumova kiselina prelazi u renijumovu H_2ReO_4 .

Karakteristične reakcije na jon ReO_4' do sada nisu nadjene. Pada u oči slaba sposobnost HReO_4 za dalju oksidaciju i obratno, lako prelazjenje nižih oksida u jedinjenja sedmovalentnog renijuma.

Ida i Walter Noddack ¹⁾ odredili su molekularnu elektrosprovodljivost vodenog rastvora HReO_4 na 22°. Pri koncentraciji 0,00059 gram-mola na litar ona je iznosila 385, a odavde su g. g. Noddack izračunali za pokretljivost jona ReO_4' vrednost 60, t. j. nešto manje nego kod MnO_4' (69) i ClO_4' (65). Određivanja N. Pušina i P. Tutundžića ²⁾ dala su za pokretljivost jona ReO_4' manje vrednosti, na ime na 18° $1_{18} = 46,9$ a na 25° $1_{15} = 51,3$.

HReO_4 stvara slično HClO_4 i HMnO_4 bezvodne soli tipa M ReO_4 , koje se većinom vrlo lako rastvaraju u vodi. I. i W. Noddack su napravili soli neutralizacijom vodenog rastvora Re_2O_7

¹⁾ I. u. W. Noddack, Zeit. anorg. Chem. **181**, 1 (1929).

²⁾ N. Puschin und P. Tutundžić, Zeit. anorg. Chem. **193**, 420 (1930).

odgovarajućom bazom, zatim su rastvor isparavali i dobijenu so sušili nad CaCl_2 . Na taj su način dobili soli natrijuma, kalijuma, rubidijuma, cesijuma, amonijuma, barijuma, neodima, a pri tom su sastav soli kontrolisali analizom.

U tablicama 1 i 2 su navedene neke osobine per-renata.

TABLICA 1.

Soli	Rastvorljivost u % na 20°	Temperatura topljenja	Osobine
NaReO_4	25	300°	bezbojne šestougaone tablice, bezbojna tečnost
NH_4ReO_4	12	na višoj temperaturi se raspada	debeli šestougaoni kristali
KReO_4	0,98	350°	rombični kristali koji jako prelamaju svetlost
AgReO_4	0,3		kvadratni ili rombični kristali, na vazduhu pocrne
$\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$	15		kratke prizme ili rombi
$\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$	dobro se rastvara		ružičaste prizme

TABLICA 2.

Rastvorljivost nekih teže rastvorljivih per-renata u vodi.

So	Temperatura	Gr. soli u 1 litru rastv.	So	Temperatura	Gr. soli u 1 litru rastv.
KReO_4 ¹⁾	0°	3,5	RbReO_4 ²⁾	19,2°	10,5
"	20	9,8	"	24,6	14,6
"	40	21,1	CsReO_4 ²⁾	19.	7,8
"	60	42,9	TlReO_4 ²⁾	20,3	1,6
"	80	67,4	"	21,5	1,7
"	100	94,4	"	24,8	2,1
			"	42.	5,8
			"	93.	15,4

Dimenzije jona ReO_4' blizu su dimenzijama NbO_3' , TaO_3' , MoO_4'' i WO_4'' . Zbog toga premda je većina per-renata lako rastvorljiva u vodi, ipak kad se neznatne njihove količine nalaze zajedno sa velikim viškom niobata, tantalata, molibdata i volframata, oni pri taloženju poslednjih u obliku Ca— , Sr— , Ba— , Ag— , Pb— , ili Fe soli, delimično ulaze u kristalnu mrežu tih soli. Medjutim obratno, soli pomenutih kiselina nisu sklone zajedničkom izlučivanju sa teže rastvorljivim per-renatima. Ova činjenica je od velikog značaja za prečišćavanje renijumovih preparata.

¹⁾ N. Pušin i D. Kovač, Glasnik Hemiskog Društva Kralj. Jugoslavije 2, 25 (1931).

²⁾ I. und W. Noddack, Zeit. angew. Chem. 44, 215 (1931).

Od teško rastvorljivih anorganskih soli izgleda, da je najmanje rastvorljiva so jednovalentne žive ¹⁾, zatim po redu veće rastvorljivosti slede soli jednovalentnog Tl, Ag, Cs, Rb i K. Ostale soli su znatno više rastvorljive. U pogledu rastvorljivosti soli alkalnih metala, per renati su vrlo slični permanganatima i perchloratima. I kod ovih se opaža veliko smanjenje rastvorljivosti porastom atomske težine alkalnog metala.

Srebrna so se može dobiti u vrlo čistom stanju i poslužila je Hönigschmidt-u i Sachtleben-u ²⁾ za tačno određivanje atomske težine renijuma.

Detaljno su proučili rastvorljivost $KReO_4$ u vodi na raznim temperaturama N. Pušin i D. Kovač ³⁾.

Od organskih baza daju nerastvorljive per-renate brucin, veratrin, metilenovo zelenilo ⁴⁾, strihnin ⁵⁾ i nitron ⁶⁾. Poslednji je predložen za kvantitativno određivanje renijuma.

Jedinjenja šestovalentnog renijuma.

Kao i svi njegovi susedi, renijum daje jedinjenja šestovalentnog tipa. Oni se stvaraju pri žarenju renijuma ili njegovih jedinjenja sa alkalijama, pri opreznj oksidaciji metala i njegovih nižih oksida—odnosno sulfida, ili pri opreznj redukciji sedmo—odnosno osmovalentnog renijuma. Pri topljenju sa alkalijama stvara se žuta masa tipa $Me ReO_4$, naprimer Na_2ReO_4 , K_2ReO_4 slično žutim hromatima. Analogija ide još dalje, pošto su kiseli rastvori renata kao i razblaženi rastvori kiseline crvenkaste boje, i crvena boja je tim jača, što je koncentrisaniji i kiseliji rastvor, tako da je verovatno, čisti anhidrid ReO_3 crvene boje, slično CrO_3 . U slobodnom stanju ReO_3 do sada još nije izlučen. Renati alkalnih metala su rastvorljivi u vodi, joni pak Ag^+ i Ba^{++} daju sa jonom ReO_4^{--} teško rastvorljive žute taloge. Renati su vrlo nestabilni, — nestabilniji od manganata. Već pri rastvaranju u vodi, još lakše pri isparavanju oni se oksidišu, prelaze u per-renate i obezbojađišu se. Karakteristično je, da soli alkalnih i zemnoalkalnih metala prethodno dobijaju tamno-smedju boju, verovatno zbog izlučivanja crnog ReO_2 . Slično onome, što se opaža kod manganata,

¹⁾ Prema još neobjavljenim autorovim podacima.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Heyne und Moers, loc. cit.

⁵⁾ Prema usmenom saopštenju Dr. M. Mokranjca.

⁶⁾ Geilman und Voigt, Zeit, anorg. Chem. 193, 311 (1930),

i kod renata, ide raspadanje šesterovalentnog renijuma u jedinjenja sedmovalentnog i četvorovalentnog po šemi:



Pošto Re^{VI} ima iste dimenzije jona kao i Nb^{V} , Ta^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} , to se Re^{VI} lako izlučuje iz rastopljene mase zajedno sa teško topljivim solima Ca, Ba i Fe pomenutih kiselina.

Ljubičasti i plavi oksidi.

Pri opreznoj redukciji Re_2O_8 i Re_2O_7 stvaraju se niži oksidi, a pri tom od Re_2O_8 poglavito ljubičasti, a od Re_2O_7 poglavito plavi. Tako kad se kroz rastvor viših oksida u koncentrovanoj sumpornoj kiselini propušta SO_2 , rastvor se boji u slučaju Re_2O_8 intenzivno ljubičasto, a u slučaju Re_2O_7 tamno plavo. Isto pretvaranje se dešava sa višim oksidima, ako se preko njih prevodi SO_2 kada su uzeti u čvrstom stanju.

Prema svom sastavu ljubičasti i plavi oksidi se nalaze između ReO_2 i ReO_3 . Oni su slični nižim plavim oksidima molibdena i volframa i mogu se smatrati, slično ovim posljednjim, kao jedinjenja slična solima, u kojima se jedan deo renijuma nalazi u obliku baznog oksida ReO_2 , a drugi deo u obliku kiselog oksida Re_2O_7 ili ReO_3 . Supruzi Noddack pretpostavljaju formulu za ljubičasti oksid — $\text{Re}^{\text{IV}}(\text{ReO}_4)_4$ t. j. renijum-per-renat, a za plavi — $\text{Re}^{\text{IV}}(\text{ReO}_4)_2$ renijum-renat. Oba su oksida nestabilna i lako se oksidišu prelazeći u heptoksid. Osobito je nestabilan ljubičasti oksid, koji se oksidiše već na vazduhu, a u vodi se obezboji, prelazeći u HReO_4 . Njegov rastvor u H_2SO_4 predstavlja pravi rastvor, pošto prolazi kroz glinene filtre i membrane bez ostatka.

Plavi oksid je stabilniji od ljubičastog. Kiseonik ga oksidiše samo pri zagrevanju, a voda samo pri dugom stajanju na vazduhu, ali ga azotna kiselina odmah oksidiše. Njegov rastvor u H_2SO_4 pri filtriranju daje ostatak, prema tome sadrži koloidni oksid.

Pri redukciji vodonikom oba oksida daju s početka crni dioksid ReO_2 a zatim metalni Re.

Renijum-dioksid, ReO_2 .

Na osnovu ispitivanja I. u. W. Noddack može se smatrati verovatnim da su kiseonikova jedinjenja renijuma u prirodi pre-

stavljena dioksidom ReO_2 , slično piroluzitu MnO_2 . ReO_2 je crne boje i stvara se od svih viših renijumovih oksida pri redukciji energičnijim redukcionim sretstvima. On se može dobiti isto i opreznim zagrevanjem NH_4ReO_4 ili još bolje, redukcijom NaReO_4 u struji vodonika.

Za praktično dobijanje ReO_2 , preporučuju se dve metode¹⁾: ili redukcija per-renata pomoću hidrazinhidrohlorida u koncentrovanim alkalnim rastvorima (50% KOH), ili redukcija istih per-renata u koncentrovanim kiselim rastvorima (37% HCl) pomoću koncentrovanog rastvora kalijum-jodida. Izlučeni jod uklanja se rastvorom natrijum-sulfita, posle čega dodavanjem natrijum-hidroksida izlučuje se crni talog ReO_2 .

Jaka oksidaciona sredstva kao HNO_3 prevode ReO_2 u per-renijumovu kiselinu, ali voda i sumporna kiselina na njega ne deluju. Pri zagrevanju u struji kiseonika, crni oksid sagoreva katkad sa zelenim plamenom. Vodonik na 800° redukuje ReO_2 do metala.

Kod četvorovalentnog renijuma opaža se ista pojava kao i kod šesto — i sedmovalentnog renijuma: radijus jona Re^{IV} blizu je radijusa četvorovalentnih jona Nb^{IV} , Ta^{IV} , Mo^{IV} , W^{IV} , Ru^{IV} , Os^{IV} , Ti^{IV} , Sn^{IV} .

Jedinjenja tro-dvo-i jedno-valentnog renijuma do sada nisu poznata. Svi pokušaji, da se dobiju odgovarajući oksidi, sulfidi i hloridi, ostali su bez uspeha, iz čega se može zaključiti da su malo stabilni.

Jedinjenja sa sumporom.

Prema supruzima Noddack izlučuju kiseli rastvori per-renata pod dejstvom sumporvodonika crni sulfid-hidrat sastava $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji pri zagrevanju u struji CO_2 iznad 600° prelazi u sulfid stalnog sastava ReS_2 . Ovaj poslednji pri žarenju u struji vodonika na 1000° redukuje se najprije do ReS , a posle do metala. Iz vodenih rastvora ReCl_4 sumporvodonik odmah izlučuje crni talog sastava ReS_2 . Za odnos $\text{Re} : \text{S}_2$ supruzi Noddack su dobili vrednost 2,9422 i odatle su izveli atomsku težinu renijuma ($188,7 \pm 0,15$)²⁾.

¹⁾ I. u. W. Noddack, Zeit. angew. Chem. **44**, 220 (1931).

²⁾ Walter Noddack, Zeit. Elektrochemie, **34**, 627 (1928).

Ida Noddack, Zeit. Elektrochemie, **34**, 629 (1928).

Ali Hönigschmidt i Sachtleben¹⁾ pri kontroli ovoga rada supruge Noddack pokazali su prvo, da kod žarenja smeša renijumovih sulfida u struji CO_2 ne ostaje sulfid sa stalnom težinom, a drugo, da ovaj ostatak pri daljem žarenju u struji vodonika ne izlučuje sav sumpor. Ova činjenica prisilila ih je da traže drugi put za određivanje atomske težine renijuma i to, kako je bilo spomenuto, preko srebra per-renata i dovelo ih je do atomske težine $186,31 \pm 0,02$.

Na neutralne i alkalne rastvore sumporvodonik djeluje drukčije, na ime kiseonik se samo postepeno zamenjuje sa sumporom²⁾. Pod uticajem manjih količina sumporvodonika stvara se u neutralnom rastvoru kalijum-per-renata s početka kalijum-mono-sulfo-per-renat (KReO_3S), slično se stvara žuti teško rastvorljivi talijum-mono-sulfo-per-renat (TlReO_3S) i mono-sulfo-per-renijumova kiselina HReO_3S . Ova poslednja, sudeći po njenim reakcijama i rastvorljivosti njenih soli, više je slična haloido — ili rodano-vodoničnoj kiselini. Dalje dejstvo sumporvodonika daje konačno tetra-sulfo per-renate, kao npr. KReS_4 . Iz sulfo-per-renata kiseline izlučuju crni talog heptasulfida Re_2S_7 .

Sam sastav hepta-sulfida nesumnjivo upućuje na to da je afinitet renijuma prema sumporu znatno veći nego kod mangana. To se vidi i iz toga što Mn-sulfid, isto kao sulfidi cinka i gvoždja, izlučuje renijum iz per-renata u obliku sulfida.

Sulfid sastava ReS_3 do sada još nije izolovan.

Jedinjenja sa hlorom.

Prema W. Noddack u³⁾ pri zagrevanju renijumovog praha u struji hlora stvaraju se dva isparljiva hlorida. Jedan od njih, koji se stvara u većoj količini, sublimiše oko 150° u obliku smeđjih igala i verovatno odgovara formuli ReCl_6 . Pod dejstvom vode on se raspada uz izlučivanje crnog taloga, dok u rastvoru ostaje per-renijumova kiselina. Drugi hlorid, koji je tamno zelene boje, lakše sublimiše. Noddack pretpostavlja za njega formulu ReCl_7 . Pod dejstvom koncentrovane sone kiseline ReO_2 prelazi u ReCl_4 smeđe-zelene boje, slično MnCl_4 .

S para i joda i broma renijum stvara isparljiva jedinjenja. Po Hönigschmidt-u i Sachtleben¹⁾ smeđji hlorid sublimiše

¹⁾ Hönigschmidt u. Sachtleben, Zeitschr. anorg. Chem. **191**, 309 (1930).

²⁾ W. Feit, Zeit. angew. Chem. **44**, 65 (1931).

³⁾ W. Noddack, Zeitschr. f. Elektrochemie, **34**, 629 (1928).

u struji hlora bez razlaganja, a u struji azota se raspada uz izdvajanje hlorida, koji teže sublimiše. Ipak Hönigschmidt i Sachtleben nisu uspjeli, da tačno odrede sastav dobijenog hlorida, jer voda ga potpuno ne razlaže, a u isto vreme on ne sadrži sav hlor u obliku jona. Odredjivanje hlora u hloridu dalo im je promjenljive rezultate, i autori smatraju, da su verovatno imali pred sobom smešu različitih renijumovih hlorida.

Jedinjenja renijuma sa drugim elementima — osim O, S i Cl — do sada nisu poznata. Pokušaji Heyne-a i Moers-a ¹⁾ da dobiju teško topivi nitrid ili teško topivi karbid ili karbonilno jedinjenje (sa CO) na niskim ili visokim temperaturama nisu uspjeli. Isto tako nije im uspjelo da dobiju renijumov amalgam elektrolitičkim putem ili zagrevanjem renijumovog praha sa živom na 300°. Prema podacima istih ispitivača Re sa borom stvara leguru.

Analitička karakteristika renijuma.

Renijumova jedinjenja boje plamen Bunzenove lampe svetlo-zeleno. Ali pošto sličnu boju daju i molibdenova jedinjenja, to je boja plamena karakteristična za Re samo u osustvu molibdena. Najosetljivija i najsigurnija je metoda za dokazivanje Re u njegovim smešama i jedinjenjima—spektroskopska, naime njegov varnični i lučni spektar. Od velikog broja linija, najjače su i najkarakterističnije tri među sobom bliske crte: 3465, 3461 i 3452 Å, koje dopuštaju da se prisustvo Re otkrije čak pri njegovim koncentracijama od 10^{-6} . Takodje je dosta jaka i crta 4889 Å.

U analitičkom pogledu renijum spada u metale grupe sumpor-vodonika. U kiselom rastvoru njegovih jedinjenja H_2S izlučuje crni sulfid, koji se ne rastvara ni u amonsulfidu, ni u HCl, ni u H_2SO_4 , već se lako rastvara u koncentrovanoj HNO_3 i carskoj vodi. Renijum-sulfid lako stvara koloidalne rastvore, naročito u slabim koncentracijama, ali u prisustvu drugih metala, koji se lako talože sa H_2S , on potpuno prelazi u talog sa njima, osobito lako sa sulfidima Mo, Ru, Os, V, W, Cu, Ag, As, teže sa sulfidima Pb, Sb, Bi, Fe i Zn.

Kako su pokazali W. Geilmann i F. Weibke ²⁾, za potpuno

¹⁾ Heyne und Moers, Zeit. anorg. Chem. **196**, 157 (1931).

²⁾ Geilmann u. Weibke, Zeit. anorg. Chem. **195**, 289 (1931).

i brzo taloženje renijuma u obliku sulfida iz rastvora, a isto tako za dobijanje potpuno čistog filtrata potrebno je da 100 ccm. rastvora sadrže 30—35 ccm. concentr. HCl spec. tež. 1,19.

Kako je bilo pre navedeno, kod slabog žarenja sitnog metalnog renijuma u struji kiseonika stvara se lako oktoksid Re_2O_8 u obliku *bele* magle, koja već na 100° prelazi, izlučujući kiseonik, u žuti isparljivi Re_2O_7 , koji primetno sublimiše već na 200° . Ova isparljivost viših renijumovih oksida vrlo je važna u analitičkom pogledu, jer dopušta da se ovaj elemenat odvoji od ogromne većine metala, ismedju ostalih i od molibdena, s kojim se renijum najčešće susreće.

Pri alkalnom topljenju renijum i njegova jedinjenja daju žutu masu, koja posle ohladjenja i postupanja sa vodom, daje bezbojni rastvor zbog prelaza renata u per-renat.

U praktičnom smislu su važne reakcije odvajanja renijuma od molibdena. Od mnogih metoda, koje su proučili supruzi Noddack, dve su se pokazale osobito važne: reakcija sulfida i odnos prema fosfatima.

Na ime dok se molibden-sulfid lako rastvara u amon-polisulfidu, renijum-sulfid je nerastvorljiv i na taj način se može odvojiti od molibdena. Na žalost osobina renijum-sulfida da stvara koloidalne rastvore, smeta potpunom odvajanju.

Jedinjenja molibdena daju sa fosfatima u azotno-kiselom rastvoru u prisustvu amon-nitrata žuti talog $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Renijumova jedinjenja ne daju analogi talog i pri dejstvu fosfata ostaju u rastvoru.

Ipak u obe metode ostaju neznatne količine renijuma uz molibden u rastvoru ili u talogu, tako da je za potpuno razdvajanje oba metala potrebno više puta ponoviti ove reakcije. Ovim dvema metodama supruzi Noddack su se poslužili u svom klasičnom radu za dobijanje prvoga grama metalnog renijuma.

Jedan od najboljih načina odvajanja renijuma ne samo od molibdena, nego i od većine teških metala, sastoji se u frakcionisanju njegovih oksida u kiselom rastvoru. Naime u kiselom rastvoru renijum se skoro uvek nalazi u obliku aniona ReO_4^- , jednobazne kiseline HReO_4 , koja se izvrsno rastvara u vodi. Medjutim MoO_3 se teško rastvara u vodi, a u kiselinama, premda se u nekoj meri rastvara, ipak znatno manje nego Re_2O_7 , koji se čak na vazduhu rasplinjuje. Oksidi većine teških metala n. pr. cinka, gvozdja i drugih u kiselim rastvorima stvaraju odgovarajuće

per-renate, rastvorljive u vodi. Mnogi ogledi su pokazali supruzima Noddack da se iz kiselog rastvora daju lako iskristalisati sulfati, nitrati, chloridi Al, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cr, Mn a isto i rastvorljive soli heteropolikiselina vanadjuma, molibdena i volframa, a pri tome renijum skoro kvantitativno ostaje u rastvoru.

Kvantitativno odredjivanje.

Metoda, kojom su se služili supruzi Noddack pri kvantitativnom odredjivanju renijuma u njegovim jedinjenjima, sastojala se u njegovom taloženju u obliku sulfida, a zatim u redukciji u kvarcnom čančiću do metala u struji vodonika na visokoj temperaturi.

Za odredjivanje renijuma u rastvorljivim per-renatima — ogledi su izvedeni sa rastvorom KReO_4 — Geilmann i Voigt¹⁾ su predložili drugu metodu. Ova se sastoji u taloženju, uz odredjene uslove, slabog zakiseljenog sumpornom kiselinom vodenog rastvora per-renata neznatnim viškom rastvora nitron-acetata. Talog, koji ima sastav $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HReO_4 se ispira, suši na 110° i meri.

Geilmann i Weibke²⁾ dopunili su ovu metodu tako, da izdvajaju prethodno renijum u obliku sulfida, oksidišu ovaj poslednji sa vodonik-superoksidom u rastvoru natrijum-hidroksida u per-renat, a zatim talože kao i gore nitron-acetatom. Ova modifikacija im je dopustila, da odrede renijum kvantitativno i u prisustvu drugih elemenata, koji se talože sa H_2S .

Heyne i Moers³⁾ preporučuju odredjivanje renijuma u obliku amonijum-per-renata. Metalni Re se rastvara u HNO_3 , rastvor se isparava, zatim se dodaje NH_3 pa se nanovo isparava do suva. Stvoreni NH_4ReO_4 se može zagrevati do 200° , a da ne izgubi u težini. Iznad 200° on se raspada.

Dobijanje renijuma iz ruda.

Gore je već bilo spomenuto, da su pri dobijanju jednog grama ovog metala supruzi Noddack morali preraditi ogromnu količinu — 660 kg. — molibdenita. Prerada rude bila je izvedena pomoću HNO_3 , a trajala je 40 dana. Iz azotno-kiselog rastvora

¹⁾ Geilman und Voigt, Zeitschr. anorg. Chem. **193**, 311 (1930).

²⁾ Geilmann und Weibke, Zeit. anorg. Chem. **195**, 288 (1931).

³⁾ Loc. cit.

molibden je istaložen dejstvom Na_2HPO_4 , a iz filtrata je istaložen renijum pomoću amonijum-polisulfida. Dobijeni talog još je sadržavao znatne količine molibdena. Zbog toga je on ponovo rastvaran u koncentrovanoj HNO_3 , a rastvor ponovo taložen, najpre sa Na_2HPO_4 , a filtrat sa amonijum-polisulfidom. Posle šeststrukog ponavljanja ove operacije dobijen je bio talog bogat renijumom, ali je još sadržavao primetne količine molibdena i manje količine drugih metala, kao As, Pb, Ni. Posle toga podvrgnut je dobiveni talog nečistog renijum-sulfida redukciji vodonikom na 1000° u aparaturi, koja je prikazana na crtežu 1. Kao rezultat dobijen je prah nečistog metalnog renijuma. Radi odvajanja od primesaka prah je bio podvrgnut zagrevanju u struji kiseonika na 150° , pri čemu je njegov znatni deo prešao u obliku lako isparljivog oktoksida u prijemnik. Ovaj oksid zagrevanjem u struji vodonika redukovan je do metala.

Višestrukim (više od 20 puta) naizmeničnim ponavljanjem oksidisanja i redukovanja uspeo je supruzima Noddack, da dobiju 1,042 grama metalnog renijuma tolike čistoće, da je zajednička količina svih primesa bila manja od $0,02\%$.

1930 god. uspeo je Feit-u, koji radi u Vereinigte Fabriken zu Leopoldshall, da dobije znatnije količine renijumovih jedinjenja. Rude sa kojima je raspolagala fabrika, sadržavale su u glavnom Cu, Ni, Co i Mo, a Re samo u najneznatnijim količinama: 5×10^{-8} , t. j. *0,05 gr. na tonu*. Ali Feit se poslužio ostacima od topljenja tih ruda. Podvrgavajući koncentrisanju i veoma sporom oksidacionom procesu na niskoj temperaturi (nešto više od 100°) da se ne dopusti isparavanje najviših renijumovih oksida, Feit zatim digerira produkt oksidacije vodom. U dobiveni rastvor, koji je bogat sulfatima raznih metala, renijum prelazi u obliku dobro rastvorljivih per-renata Fe, Ni, Co, Cu, Zn i drugih, ali koncentracija renijuma u njemu još je neznatna. Rastvor se isparava dok se ne zasiti sulfatima i ohladjuje, da jedan deo sulfata iskristališe. Operacija isparavanja i kristalizacije ponavlja se više puta, dok se rastvor ne obogati dovoljno sa renijumom.

Za odvajanje renijuma rastvoru se dodaje veliki višak zasićenog rastvora KCl. Izlučuje se sivi teški sitno-kristalni talog KReO_4 , koji nije potpuno čist, jer sadrži izvesnu količinu Mo, Fe, Ni, i Cu. Radi prečišćavanja kristali se rastvaraju u 10-strukoj količini vruće vode i dodaje se nešto KOH koji taloži okside teških metala. U filtratu se dobija KReO_4 sa malim primeskom

K_2MoO_4 . Pošto se poslednji znatno više rastvara od prvoga, to se ponovljenom višestrukom prekrystalizacijom može dobiti vrlo čisti preparat $KReO_4$.

Proces je tako dobro izradjen, da su Vereinigte Fabriken zu Leopoldshall već pustili u prodaju desetine kilograma ovog skupocenog preparata. Fabrika je čak sagradila zasebno odeljenje za dobijanje renijumovih preparata. Produkcija odeljenja iznosi oko 400 grama dnevno a prema tome 120 kilogr. godišnje.

Примљено 15. маја 1931.

Пажња ауторима.

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

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.,
„ $1\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., од 2 табака — 125 дин.

Pažnja autorima.

Redakcija Glasnika Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije moli gospodu autore da svoje rukopise šalju na adresu:

prof. **N. Pušin**, Topličin Venac 21-a, Beograd.

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *rezime* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *rezime* 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 beloj debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeja, 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.

Svaki 50 otisaka više staju:

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

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

БЕОГРАД

Кнез Михајлова улица, 8.

Извештава г.г. хемичаре и индустријске лаборато-
рије да отвара

**одељење за целокупан лабораториски и фото-
графски материјал.**

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

Engleska-Jugoslavska DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

PROIZVODI SUHOM DESTILACIJOM:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i teh-
ničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, for-
mol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja
za impregniranje, čisti kreozot.

PROIZVODI HA PILANI:

meku jelovu, smrekovu i borovu gradju, raznovrsne
sanduke i bukovi pareni i nepareni materijal.

БЕОГРАД

Штампарија „Прогрес“, Д. Н. Пијуковић—Жоржа Клемансо 25.
1931

R 6544

Књига 2.

Поштарина плаћена у готову.

1931

Свеска 3.

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Bulletin de la Société Chimique du
Royaume de Yougoslavie

Уредник проф. Н. ПУШИН

Редакција:

Београд, Краља Александра ул.,
Технички Факултет.

Rédacteur prof. N. PUŠIN,

Rue du Roi Alexandre,
Faculté Technique, Belgrade.

БЕОГРАД

1931

*„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једно-
временно и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту
и примењену хемију.*

„Гласник“ излази тромесечно.

Чланови друштва добивају „Гласник“ бесплатно. Претплата
за нечланове износи годишње 250 динара.

САДРЖАЈ:

	Стр.
Сретен Шљивић: Проверавање фотохемиских реакција помоћу фотогалванских елемената	129
Н. Lieb i М. Мladenović: Elemi kiselina iz manila elemi smole	139
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza subtermalnog vrela Sutinsko kod Podsuseda	157
Панта С. Тутунџић: Ротирајућа живина електрода . .	163
Момчило С. Мокрањац: Једна метода колориметриског одређивања езерина	175
Извештај комисије за стандардизацију анализа мине- ралних вода	185

Редакциони Одбор:

Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Леко, др. В. Николић,
др. Ф. Подбрежник, проф. Н. Пушин.

Проверавање фотохемиских реакција помоћу фотогалванских елемената

ОД

Сретена Шљивића.

Садржај: Примена фотогалванских елемената било у актино-метриске или фотохемиске сврхе, онемогућена је услед суперпонирања различитих ефеката у овим елементима. У следећем раду описани су елементи са платинским електродама у растворима органских боја, код којих је могуће мерити е. м. с. која потиче једино услед ф. хем. промена у електролиту, па је стога са њима омогућено не само праћење, него и испитивање фотохемиских реакција.

1. *Бекерелов ефекат*. — Између две електроде од истог метала, потопљене у неки електролит, падови потенцијала између раствора и метала су по величини исти али супротног знака, па је и електромоторна сила ове врсте елемената равна нули. Осветљавајући једну од електрода вештачком или дневном светлошћу, док је друга заклоњена од ње, изазива се у систему метал /раствор/ метал извесна дисиметрија. При затвореном колу са елементом, кроз њега протиче струја, па се може мерити било њена јачина, или напон на његовим половима. Овај појав претварања светлости у електрицитет, зове се по Е. Бекерелу, који га је открио, Бекерелов ефекат, а сами елементи светлосно — односно фотогалвански.

Сви фотогалвански елементи могу се поделити на следеће три главне групе.

У прву долазе елементи са електродама и електролитом који се хемиски не мењају под утицајем светлости.

У другу групу они код којих су електроде превучене фотохемиски осетљивим слојем — активирани, — најчешће халогенима сребра.

У трећу, са непроменљивим електродама и електролитом, који се под утицајем светлости хемиски мења.

Овде ћемо изнети резултате испитивања елемената који припадају овој последњој групи.

2. *Експериментални део.* — На крају паралелних кракова стаклене цеви савијене у облику обрнутог слова U, затопљене су у правцу њихове осе платинске жице ($d=0,3$ mm) које служе за електроде елемента. На средини хоризонталног дела те цеви затопљена је под правим углом на више друга једна, истог пречника (7—8 mm), кроз коју се елеменат пуни. На овој последњој издуване су и две веће лопте да не би раствор био избачен из елемента и отишао у ваздушни шмрк, приликом рада под смањеним притиском.

Е. м. с. елемената мерена је по Бутијевој потенциометриској методи, са капиларним електрометром као нултим инструментом. Од свих капиларних електрометара показао се Липманов за ова мерења као најзгоднији, јер је најосетљивији а висина мениска се успоставља моментално. Струја за потенциометриско коло узимана је из акумулатора, чија је е. м. с. често контролисана.

Као светлосни извор у свима случајевима употребљавана је живина пламена лампа у кварцном обмотачу. Њен лик је пројектован помоћу сабирног сочива велике жижне даљине на электроду елемента, водећи рачуна да се она при свима огледима осветљава на исти начин. Да би се избегло јављање термо е. м. сила, снап светлосних зракова пре него што падне на елеменат пролазио је кроз суд са планпаралелним зидовима, у коме се налазила дестилисана вода. Као што је познато на тај начин се елиминише већи део инфрацрвених зракова. Струја за живину лампу узимана је из акумулаторске батарије од 60 елемената, тако да је јачина светлости при свима огледима била иста, што је проверавано и мерењем напона на половима, као и јачине струје у колу лампе.

Сам елеменат налазио се на 2 м. од светлосног извора у једној црној кутији од картона, тако да је пре огледа у потпуном мраку. Раствори су чувани у судовима обавијеним непровидном хартијом, а елементи су пуњени при слабој дифузној светлости. Исто тако приликом евакуисања ваздуха из елемента помоћу Лајболдовога шмрка с уљем, соба је била само толико осветљена, колико је било неопходно потребно за праћење издвајања ваздуха.

3. *Фотогалвански елементи са растворима органских*

боја. — У овим елементима јављају се за време осветљавања једне електроде обично два ефекта. Један, чији постанак треба тражити на самој металној површини, и други који се јавља у самој течности. Е. м. с. у овом другом случају долази услед адсорбованих молекула односно јона промењених под утицајем светлости, а којих у прво време у околини друге електроде нема. Ова два ефекта могу мењати потенцијал осветљене електроде у истом или у супротном смислу, па према томе резултујућа е. м. с. може бити већа или мања од оне коју би изазвао само један ефекат. Ма да су елементи ове врсте до сада врло често испитивани, ипак утицај кисеоника из ваздуха на величину е. м. с. није истраживан, и ако се у напред могло претпоставити да у растворима боја он мора бити знатан. То се у толико пре могло очекивати, јер је познато да се саставни делови ваздуха не растварају у води у истој сразмери у којој се налазе у атмосфери, већ кисеоника у раствору има много више.

Задатак ових испитивања поред тражења поменутог утицаја кисеоника био је и тај, да се види, употребљавајући течности чија је фотохемиска променљивост позната, у колико фотогалвански елементи реагују на фотохемиске реакције, односно у колико се они могу употребити за чисто фотохемиска истраживања. То нас је и навело да за испитивања изаберемо растворе флуоресцеина и метиленског плавог, који су у више махова испитивани у фотохемиском погледу¹⁾.

4. *Експериментални резултати*. — I. *Раствор флуоресцеина у дестилисапој води* (5 гр. флуоресцеина и 0,1 гр. NaOH на литар). — Елементи напуњени овим раствором, ако из њих није извучен ваздух имају после осветљења од 6 минута е. м. с. око 5 милivolти. Али ако пре осветљавања помоћу ваздушног шмрка из њих одстранимо ваздух (загревање је избегавано због евентуалне промене раствора на вишој температури), маколико осветљавали једну од електрода, е. м. сила елемента остаје равна нули, тј. потенцијал осветљене електроде остаје непромењен.

Ово различито понашања можемо објаснити на тај начин, што се у растворима, који садрже кисеоника, под утицајем светлости врши оксидација флуоресцеина, који има за

¹⁾ Та испитивања од важности по теорију флуоресценције вршили су: Гебхард, Лазарев, Перен, Лвајан, г-ца Шукрун, Прингсхајм, Вуд и др.

последницу промену потенцијала електроде, око које се раствор осветљава. У отсуству кисеоника у раствору, не врши се никаква фотохемиска промена, па стога и потенцијал електроде остаје исти као и пре осветљавања. Крива која представља у првом случају е. м. силу у функцији времена показује да промена потенцијала наступа доста споро као и да се после инсолације е. м. с. лагано губи, што долази услед дифузије трансформованих молекула. Све ово је знак чисто хемиске промене у елементу, која искључује фотоелектрично објашњење Бекереловог ефекта. Инерција коју показује промена потенцијала означава у исто време да се на самој површини осветљене електроде не дешавају никакве промене, јер би се у том случају варијације потенцијала јавиле брже, већ у течности која се налази око електроде и која је интензивније осветљена од самог метала. Да је при осветљавању ефекат на електроди потпуно елиминисан, говоре у прилог концентрација раствора и конструкција самог елемента. У експерименталном делу казано је да се електрода налази затопљена аксијално у цеви чији је пречник 7—8 мм., што значи да се између зида цеви на који падају светлосни зраци и саме електроде налази слој течности дебљине, 3, 5—4 мм. а пошто раствор флуоресцеина ове концентрације врло јако апсорбује светлост, то је сама електрода незнатно осветљена.

II. *Раствор флуоресцеина концентрације 0,5 гр. на литар.* — Огледи са овим 10 пута разблаженијим раствором потврђују такође горњу претпоставку. Његова апсорпциона моћ је знатно мања те је и електрода јаче осветљена. Услед тога чак и са растворима, који не садрже кисеоника, добијамо извесну е. м. с. којој треба тражити узрок у промени распореда електричних шаржи у двоструком слоју, или у емисији електрона са саме електроде. Сем тога е. м. с. код овог раствора брже и расте и опада него ли код концентрованијег.

III. *Раствор флуоресцеина у води и глицерину.* — Сасвим друкчије резултате добијамо са овим раствором који садржи 3 гр. флуоресцеина на литар воде помешане са 40% глицерина. И под обичним као и под смањеним притиском добијају се при осветљавању једне електроде е. м. с. чија величина зависи од притиска. Док смо код раствора уранина у чистој води имали веће е. м. с. на обичном притиску, са гли-

церинским раствором обрнуто, на обичном притиску е. м. с. елемента је знатно мања него на смањеном. Како смо овде у присуству редукујућег растварача то су под утицајем светлости могуће две реакције, једна је оксидација са кисеоником из ваздуха, а друга је редукција посредством полиалкохола из раствора. Ако кисеоник отклонимо, једина фотореакција, која се врши, јесте редукција бојене материје, па је и е. м. с., коју дају елементи на смањеном притиску, већа но на обичном, што је лако разумљиво. Приликом осветљавања раствора који садрже ваздуха, често се дешава одмах у почетку и промена знака е. м. силе, што вероватно потиче од количине кисеоника у раствору, но ова инверзија знака није још довољно испитана.

При свима овим огледима електрода је осветљавана по 6 минута. Спорост у успостаљању крајњег потенцијала електроде објашњава се великом вискозношћу глицеринског раствора, а величина е. м. силе већим бројем трансформованих јона.

Ако за величину е. м. силе узмемо произвољне јединице, онда се сви резултати које смо добили са флуоресцеином могу изразити следећим вредностима:

Раствор флуоресцеина у води на обичном притиску . .	2,0
" " " " " смањеном "	0
" " у води и глиц. на обичном притиску . .	4,0
" " " " " смањеном "	10,0

5. *Константан фотогалвански елемент.* — Оксидација флуоресцеина у води је иреверзибилна фотохемиска реакција, те стога елементи са овим раствором, ако их више пута осветљавамо, дају све мање и мање е. м. силе. Ако је флуоресцеин редукован, као што је то случај у глицеринском раствору, он се може поново јавити ако се изложи дејству кисеоника из ваздуха. Према томе елементи са глицеринским раствором флуоресцеина имају увек приближно исту е. м. силу и ако их више пута осветљавамо, односно, они се понашају као константни галвански елементи. Овакав један елемент описао је једино још Винтер¹⁾ и назвао га фотоелектричним акумулатором. Електромоторна сила нашега акумулатора је при досадањем уређају доста мала и износи свега

¹⁾ Chr. Winther: Zeitschr. Elektrochem. 18, 138 (1912).

десетину милivolти, али се надамо, после систематског испитивања да ће се моћи повећати више пута.

6. *Елементи са метиленским плавим.* — Ових неколико више квалитативних огледа са флуоресцеином показали су, од коликог је значаја испитивати фотогалванске елементе на различитим притисцима, као и њихову зависност од природе растварача. Зато смо предузели даља мерења са метиленским плавим, мењајући при томе концентрацију боје и глицерина, а задржавајући се и овај пут на атмосферском притиску и притиску који одговара напону водене паре на собној температури. Потпуно систематска истраживања нису ни са овим телом завршена.

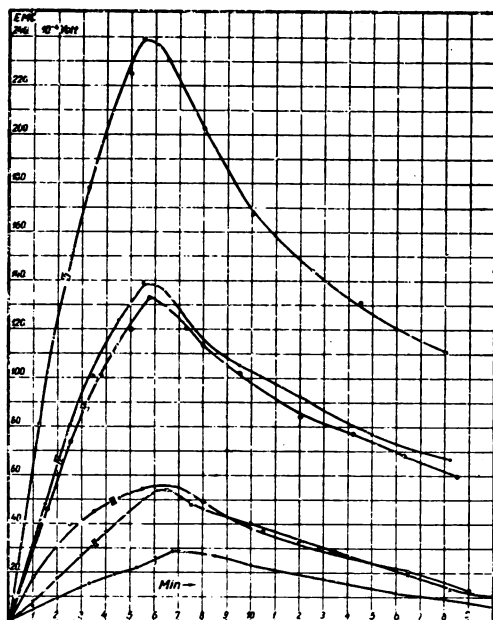
Пошли смо од основног раствора (А) који садржи 5 гр. мет. плавог, 500 см³ глицерина и 500 см³ воде. Под наведеним притисцима и осталим условима који остају исти као у пређашним мерењима, добијамо за електромоторне силе следеће вредности изражене у десетохиљадитим деловима волта, док је време и даље изражено у минутима (табела 1, криве I и II).

ТАБЕЛА 1.

Са ваздухом				Без ваздуха			
t.	е.м.с.	t.	е.м.с.	t.	е.м.с.	t.	е.м.с.
0	0	6'45	29	0	0	6'30	54
1	6	8'30	27	1	7,6	7'30	48,2
2	9,6	10	23,2	2	17,4	10	40,5
3'15	15,4	14	15,4	3	27,0	12	32,9
4'20	19,3	16	11,6	4	36,8	14	27,0
5'	23	18	9,6	5'30	50,0	16'30	19,3
6 замрачено		20	6	6 замрачено		18'15	13,5

И овде као и код глицеринског раствора флуоресцеина кисеоник кочи реакцију те су електромоторне силе елементарна са ваздухом мање него у случају кад је ваздух отстранен. Следећи примери то још боље показују.

Раствор Б садржи 1 см³ основног раствора А и 99 см³ воде, дакле на кубни сантиметар воде око $5 \cdot 10^{-5}$ гр. боје и 0,5% глицерина. Е. м. силе које даје елементар са овим раствором на обичном и смањеном притиску изложене су у следећој табели. (Табела 2, криве III и IV).



ТАБЕЛА 2.

Са ваздухом				Без ваздуха			
t.	е.м.с.	t.	е.м.с.	t.	е.м.с.	t.	е.м.с.
0	0	6	замрачено	0	0	6	замрачено
1	18	8	48,6	1'30	48,2	6'30	135,0
2'30	39,6	10'30	37,8	2'30	81,0	8	112,8
3'30	45,0	16'30	21,6	8'30	101,0	12	92,5
5'30	54	20	12,6	4'30	124,0	15	77,0
				5'30	139,0	20	48,0

Раствор В садржи по кубном сантиметру $5 \cdot 10^{-4}$ гр. мет. плавог, 5% глицерина, а остатак је вода. са њим се добијају највеће е. м. силе како под обичним, тако, и под смањеним притиском. Разлика између једних и других је међутим мања него код раствора Б а приближно иста као код раствора А. Резултати мерења изложени су у овој последњој табели (криве V и VI).

ТАБЕЛА 3.

Са ваздухом				Без ваздуха			
t.	е.м.с.	t.	е.м.с.	t.	е.м.с.	t.	е.м.с.
0	0	7'15	120,6	0	0	6'30	230,4
1'30	46,8	9'30	102,6	1'10	81,0	8	203,5
2'30	73,8	12	84,5	3'15	177,4	10	167,5
3'45	100,8	14'15	77,5	5	225,0	12'30	149,4
5	120,6	16'15	68,4	5'30	239,4	18	120,6
5'45	132,2	18'30	59,4	6 замрачено			
6 замрачено							

7. *Закључак.* — У овоме раду испитиван је утицај кисеоника и растварача на величину е. м. сила фотогалванских елемената са флуоресценном и метиленским плавим. Показано је да се проучавање ових елемената може упростити отклањајући један од двају ефеката који се у њима јављају.

Фотохемиске реакције, које се у елементима врше, јесу оксидација боје са кисеоником из ваздуха или, редукција у случају полиалкохолних раствора. Оксидација се даје потпуно отстранити ако се из раствора извуче ваздух. У том случају е. м. с. елемената са воденим растворима је равна нули, а са глицеринским вазда већа него кад у њима има ваздуха.

Са овим елементима су проверене све фотохемиске реакције познате код поменутих боја, па се према томе они могу употребити и за даља фотохемиска испитивања.

Физички Завод Универзитета, Београд.

Résumé.

L'auteur donne une courte description des propriétés des éléments photovoltaïques à matières colorantes et les résultats des recherches faites avec ces éléments à pression réduite. On démontre l'intérêt qui existe à séparer l'effet photochimique de l'effet de l'électrode. En faisant des mesures de la f. é. m. d'abord avec des piles contenant de l'air dissous et ensuite sans l'air, il est facile dans les solutions aqueuses de mesurer seulement l'effet de l'électrode, qui peut-être considéré comme l'effet photoélectrique proprement dit.

On décrit ensuite une sorte d'accumulateur photovoltaïque constitué par les électrodes en platine plongées dans une solution

de Na — fluorescéine dans la glycérine diluée. Il s'agit ici d'une réaction photochimique pseudoréversible. La fluorescéine dans la solution du polyalcool est réduite sous l'influence de la lumière, mais le photoproduit se combine dans l'obscurité avec l'oxygène de l'air, et la fluorescéine réapparaît. La f. é. m. de cet élément est constante.

Enfin l'auteur donne les résultats des mesures avec les mêmes piles mais contenant une solution du bleu de méthylène à divers titres dans l'eau et la glycérine. Les f. é. m. de ces éléments sont toujours plus grandes à pression réduite qu'à la pression atmosphérique. L'oxygène, donnant avec le colorant une réaction du sens contraire à la réduction, diminue notamment la grandeur de la f. é. m.

Institut de Physique de l'Université, Belgrade.

Примљено 20 октобра 1931 г.

Elemi kiselina iz manila elemi smole.

od

H. Lieba i M. Mladenovića.

Među mnogobrojnim smolama čijim se istraživanjima mnogo bavio Tschirch¹⁾ sa svojim saradnicima, i čija je velika zasluga, da je u to područje unijeta na osnovi kemijskog karaktera smola izvjesna sistematika, nalazi se i manila elemi smola. Ova se smola dobiva iz drveta *Canarium commune* iz familije *Burseracea*, a raste na Filipinima. Postoje dvije vrste ove smole i to t. zv. mekana vrsta i tvrda vrsta. One su uglavnom potpuno jednakog sastava, samo što tvrda vrsta sadržaje mnogo manje eteričkih ulja i u trgovini se prodaje kao manje vrijedna vrsta. Jedino je prva vrsta oficineno propisana u nekim farmakopejama i ona prema podacima od Tschircha sadrži uglavnom ove supstance: 20—25% eteričkih ulja, 20—25% amirina, 30—35% maneleresena, 5—6% α-elemi kiseline, 8—10% β-elemi kiseline uz male količine drugih supstancija, kao što su brioidin, brein, razne tvari gorkog okusa, male količine anorganskih supstancija i t. d. Od svih ovih spojeva najbolje je proučen α-i β-amirin, dočim je područje elemi kiseline do sada slabo obrađivano. E. Buri²⁾, koji se bavio ispitivanjem elemi smole, našao je u smoli ovu kiselinu, odredio je talište kod 215° i na osnovi svojih eksperimenata odredio bruto formulu sa $C_{35}H_{56}O_4$. Tschirch³⁾ je kod svojih istraživanja potvrdio, da je talište kod 215°, no na osnovu svojih pokusa dao je kiselini bruto formulu $C_{27}H_{56}O_4$. Ovu svoju formulu postavio je on na osnovi dobivenih soli α-elemi kiseline i to kalijeve i srebrne soli, zatim kristalizovanog acetilnog i benzoilnog derivata, kao i iz određivanja molekularne težine kiseline.

¹⁾ Tschirch: *Die Harze und die Harzbehälter*, II. Aufl. 1906.

²⁾ Arch. f. Pharm. **12**, 385, (1878).

³⁾ Arch. f. Pharm. **240**, 298 (1902).

U novije se vrijeme istraživanjem α -elemi kiseline bavio H. Lieb i D. Schwarzl¹⁾. Oni su na osnovi mnogobrojnih analiza ovog produkta, dobijene kristalinične kalijeve, natrijeve i srebrne soli, kao i određivanja molekularne težine dali ovoj kiselini bruto formulu $C_{27}H_{42}O_8$. Prema podacima titracije, kao i kristaliničnih soli i amornog metil-estera utvrdili su, da dva kisika u njihovoj formuli pripadaju karboksilnoj skupini. Treći atom kisika pripadao je po njihovom mišljenju svakako hidrok-silnoj skupini i ako im nije uspjelo da dobiju od Tschircha opisani, no nedovoljno ispitivani acetilni i benzoilni produkt. Oni su istina oksidacijom α -elemi kiseline dobili jedan novi produkt, koga su nazvali elemonska kiselina i koji po njima sadrži ketonsku skupinu, koju međutim nijesu mogli da dokažu. Iz ponašanja prema bromu vidjelo se, da je spoj nezasićen i ako im nije uspjelo da izoluju sam bromni produkt. Tek je u novije vrijeme od K. H. Bauera²⁾ na temelju određivanja jednog broja i adicije vodika (katalitičko hidriranje) potpuno sigurno utvrđeno, da se u α -elemi kiselini nalazi jedan dvostruki vez. Baueru je uspjelo, da izoluje hidriranu α -elemi kiselinu, koju je nazvao dihidroelemi kiselinom i čije je talište kod 238° (nekorigovano). Analize ovog produkta davale su vrijednosti, koje su dosta dobro odgovarale formuli sa 27 C-atoma, koju je postavio Lieb, mada su vrijednosti kod određivanja ugljika za 0,50% manje od vrijednosti, koju zahtjeva teorija za spoj sa 27 C-atoma. Bauer je kako od ove tako i od α -elemi kiseline načinio pomoću diazometana nekristalizovani metilni ester, čije analize dosta dobro odgovaraju od Lieba postavljenoj formuli.

Mi smo u našim istraživanjima ponovili hidriranje α -elemi kiseline i to po Skiti uz paladium ugalj kao katalizator. Kod toga smo dobili dihidroelemi kiselinu sa istim talištem i sa istim osobinama, kao što to navada Bauer, samo što kod naših elementarnih analiza dobivamo uvijek za ugljik i vodik takove vrijednosti, koje mnogo više odgovaraju formuli $C_{30}H_{50}O_8$. I podaci titracije daju vrijednosti koje odgovaraju formuli sa 30 C-atoma. Mi smo odredili dihidroelemi kiselini optičko skretanje; ona skreće ravninu polarizovanoga svjetla u skoro svima otapalima na lijevo (u kloroformu $[\alpha]_D^{20} = -12,36^\circ$; u acetonu $[\alpha]_D^{20} = -17,17^\circ$; u

¹⁾ Monatshefte 45, 51 (1924).

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61, 343 (1928).

octenoj kiselini $[\alpha]_D^{20} = -7,95^\circ$), osim u piridinu, gdje je skretanje desno i to $[\alpha]_D^{20} = +9,76^\circ$. Ovu pojavu promjene pravca skretanja jedne te iste supstance u raznim otapalima uočili su specijalno kod smolnih kiselina (kod abietinske kiseline) Aschan i Ekholm¹⁾ i tumače je time, da se dotična supstanca u izvjesnom otapalu bilo polimerizira, bilo pak, da sa tim otapalom daje labilne molekularne spojeve.

Dosadašnji naši pokušaji sa adicijom ozona na elemolsku kiselinu nijesu nam dali nikakvih daljnjih podataka o konstituciji te kiseline. Ako se u kloroformovu otopinu kiseline uvodi očišćeni ozon, onda se iz te kloroformove otopine izlučuje sirovi ozonid, koji se daje čistiti se eterom ili sa acetonom. Ako se naime dodaje kloroformovoj otopini ozonida etera ili acetona, onda se taloži iz otopine amorfnu prah, koji se uz razvijanje plina tali kod 199° . Ozonid skreće ravninu polarizacije na lijevo i to $[\alpha]_D^{20} = -30,11^\circ$ u etilnom alkoholu. Rezultati analize govore zato, da je djelovanjem ozona nastao diozonid. Sa ovim ozonidom učinjeni su pokušaji cijepanja, no kod toga su do sad dobiveni amorfnu produkti. Pokušaji, da se ovi dobiju u kristaliničnom stanju protekli su do sada bezuspješno. Sva ova opažanja, kao i nejasnoće u pogledu same bruto formule, kao i u pogledu trećeg kisikovog atoma u Liebovoj formuli ponukala su nas na to, da pokušamo da adicijom broma i bromovodika u tolikoj mjeri povećamo i opteretimo molekulu, kako bi mogli sa dostatnom sigurnošću da utvrdimo bruto formulu α -elemi kiseline, koja je kao što se iz svega do sada izloženoga vidi još u pitanju.

U prvom se redu ponovno pokušalo sa dobivanjem acetilnog derivata. Tschirch i Cremer²⁾ navode, da su otapanjem kiseline u octenom anhidridu, dodatkom neposredno prije pokusa taljenog natrijevog acetata i kuhanjem ove smjese uz povratno hlađenje za vrijeme od 10 minuta, dobili nakon ohlađenja kristale, koji su se talili kod 205° . Oni su ovom produktu odredili ugljik i vodik i njihovi podaci odgovaraju njihovoj formuli sa 37 C-atoma. Acetilnu skupinu nijesu određivali. Bit će međutim da se u ovom slučaju radi samo o onečišćenoj α -elemi kiselini, i to tim više, što su Lieb i Schwarzl³⁾ pokušali po Tschirchovom

¹⁾ Abderhalden: Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I. Teil 10, S. 601.

²⁾ Arch. f. Pharm. 240, 298 (1902).

³⁾ Monatshefte, 45, 51 (1924).

propisu da taj produkt načine, no bezuspješno. I mnogi njihovi pokušaji pod promijenjenim okolnostima nijesu ih doveli do cilja. Tek kad smo mi ponovno pokušali acetiliranje i to sa smjesom anhidrida octene kiseline i piridina, koju smo ostavili kod sobne temperature dulje vremena da stoji, uspjelo nam je na vrlo lak način da izolujemo acetilni produkt. Ovaj kristalizuje iz acetona u bezbojnim i dugim iglicama, a ima talište kod 225° (nekorigovano). Acetilni derivat je optički aktivan i skreće ravninu polarizovanog svjetla u lijevo. Skretanje je u etilnom alkoholu $[\alpha]_D^{25} = -47,0^{\circ}$, a u kloroformu $[\alpha]_D^{20} = -40,06^{\circ}$. Da se zaista

radi o acetilnom derivatu, utvrđeno je s jedne strane time, da je supstanca grijana dulje vremena kod 150° i kod toga nije ništa na težini izgubila; s druge strane je kvantitativno određena acetilna skupina. Kod tog određivanja upada u oči, da ovaj produkt daje za ca 1% veće acetilne vrijednosti, nego što bi odgovaralo formuli α -elemi kiseline sa 27 C—atoma. Isti je slučaj i kod određivanja ugljika i vodika kod tog produkta. Sve ove analize govore za acetilni derivat, koji bi poticao od jedne kiseline sa 30 C—atoma i čija bi formula bila $C_{30}H_{47}O_3 \cdot COCH_3$.

Prvobitna formula elemi kiseline sa 27 C—atoma došla je još više u pitanje nakon što su priređeni i analizovani bromovodični i bromni derivat te kiseline.

Uvodi li se u eteričku i sa ledom hlađenu otopinu α -elemi kiseline do zasićenosti suhi i čišćeni bromovodik i ukloni li se eter isparivši ga na vodenoj pumpi, tada preostaje jedan žuto obojeni sirovi produkt. Ovaj se produkt odmah ispere nekoliko puta sa hladnim alkoholom a preostatak, koji je skoro bezbojan nekoliko puta do konstantnog tališta od 224° (nekorigovano) iz acetona prekrystalizuje. Ova supstanca, koja je nastala adicijom bromovodika, i koju smo nazvali bromhidroelemolska kiselina, daje kod analiza takove rezultate, koji se ne mogu nikako dovesti u sklad sa formulom $C_{27}H_{42}O_3 \cdot HBr$, nego se poklapaju vrlo dobro sa formulom $C_{30}H_{48}O_3 \cdot HBr$. Ova supstanca je optički inaktivna.

Pomješa li se u ledu hlađena eterska otopina α -elemi kiseline sa isto tako hlađenom eterom otopinom broma, koja je količina približno proračunata za formulu elemi kiseline sa jednim dvostrukim vezom, onda ova adira 2 atoma broma. Eterska se otopina ispari do suha i otopi u kloroformu ili benzolu. Iz te

se otopine taloži bromni derivat dodavanjem petrolejskog etra sa niskim vrelištem (50—65°). Uz pridržavanje izvjesnih uslova (koncentracija otopine) ispada kristalinični produkt, koji kristalizuje u bezbojnim dugim iglicama. Nakon ponovljenog taloženja dobija se konačno produkt sa talištem od 207° (nekorigovano). Treba primijetiti, da se ovaj isti produkt, samo ne u kristaliničnom stanju, no u formi dosta krupnih zrnaca, koji pod polarizacionim mikroskopom samo po gdjegdje daju kristaliničnu strukturu, dobiva iz sirovog produkta, ako ga se nekoliko puta pre-kristalizuje iz petrolejskog etra sa vrelištem od 50—65°. I u ovom slučaju dobija se supstanca, čije je talište kod 207°. Na oba načina dobivena dibromelemol kiselina skreće ravninu polarizovanog svijetla u lijevo, a to skretanje iznosi u benzolu $[\alpha]_D^{20} = -15,56^\circ$, a u kloroformu $[\alpha]_D^{20} = -17,14$. I kod ovog produkta dale su analize vrijednosti, koje se nikako ne poklapaju sa formulom $C_{27}H_{42}O_8Br_2$. Svakako se ali treba da spomene, da rezultati analiza premašuju dozvoljene granice pogreške, ako se preračunaju na formulu $C_{30}H_{48}O_8Br_2$.

Da bi se ovaj nesklad, koji eventualno potiče od djelomičnog otcjepljivanja bromovodika prilikom mnogobrojnih taloženja, razjasnio, pokušano je, da se iz dibromelemolske kiseline otcjepi HBr pomoću metilalkoholne kalijeve lužine. Kod te operacije dobiven je jedan produkt nezasićenog karaktera, koji je prekrystalizovan iz kloroforma ili iz acetona do konstantnog tališta 285° (nekorigovano). Ovaj novi spoj, koji kristalizuje u dugim bezbojnim iglicama, sadržaje u molekuli broma, i na osnovu analiza i određivanja molekularne težine data mu je formula $C_{30}H_{47}O_8Br$. I ova je supstanca, kao i zasićena bromhidroelemol kiselina optički inaktivna. Ovaj produkt dobijen otcjepljenjem jedne molekule HBr iz dibromelemolske kiseline, teško se topi u većini organskih otapala i lako ga je prirediti u čistom stanju. Analize toga produkta čine gornju pretpostavku, da se sa dibromelemolskom kiselinom prilikom prekrystalizacije događaju izvjesne promjene, vrlo vjerovatnom.

Iz svega do sada izloženoga proizlazi, da se na osnovu priredjenih novih derivata α -elemi kiseline i to specijalno acetalnog produkta, bromhidroelemolske kiseline kao i produkta, koji je dobiven otcjepljenjem HBr iz dibromelemolske kiseline, više ne može da održi formula, koju su za elemi kiselinu postavili

Lieb i Schwarzl, nego se sa velikom vjerojatnošću treba da zamijeni sa formulom $C_{80}H_{48}O_3$. Za ovo govore i daljnja istraživanja na ovom području, koja su izvedena od Mladenovića i čiji rezultati će se uskoro objaviti.

Sa ovom novom formulom za α -elemi kiselinu ne mogu se dovesti u sklad jedino mnogobrojne analize izvedene sa čistom α -elemi kiselinom od različitih eksperimentatora. Svi podaci ovih analiza govore uvijek za elemi kiselinu sa 27 C—atoma. Što se tiče samog tališta α -elemi kiseline (za koje su svi dosadašnji autori tvrdili, da je kod 215°) moramo primijetiti, da se ono kod naše kiseline, koju smo priredili prekriztalizacijom naizmjenično iz alkohola i octene kiseline, nalazi kod 221° (nekorigovano). Kiseline postaje kod 217° mekana i skupi se u polu čvrstu neprozirnu masu, koja kod 221° postaje potpuno bistra. Međutim ovo povišeno talište, koje bi trebalo da odgovara svakako i čistoj supstanci, ni u koliko ne mijenja rezultate analize, koji i kod ovoga produkta odgovaraju formuli sa 27 C—atoma.

Sve ove okolnosti kao i to, da je u matičnici elemolske kiseline nađena jedna nova kiselina o kojoj je bilo riječi u prošlom broju ovog časopisa¹⁾, govore zato, da elemol kiselina koju su do sad smatrali kao jedan kemijski individuum vjerojatno sadrži vezanu jednu supstancu sa manjim sadržajem ugljika i da se ta supstanca vrlo čvrsto drži uz α -elemi kiselinu, te se prekriztalizacijom ne može od nje da odijeli. Svi rezultati upućuju na to da se ta supstanca može od α -elemi kiseline da odjeli tek nakon toga, što se od ovog produkta prirede drugi derivati. Daljnja naša istraživanja upućena su na to, da se potpuno egzaktno utvrdi nejedinstvenost supstance poznate pod imenom α -elemi kiseline ili elemolske kiseline.

EKSPERIMENTALNI DIO.

Hidriranje α -elemi kiseline.

2,38 g elemolske kiseline otopljeno je u ledenom octu i pomiješano sa 0,7 g paladium ugljena²⁾. Kod sobne temperature i

¹⁾ Glasnik Hemiskog Društva Kralj. Jug., 2, 71 (1931).

²⁾ Paladium uglj priredjen je tako, da je 1 g paladium klorida ($PdCl_2$) otopljeno u 285 ccm vode i dodato 1,3 ccm koncentrovane solne kiseline. U ovu otopinu je postepeno stavljeno 10 g čistog uglja (Carbo medicinalis Merck), koji ne sadrži željeza i na vodenoj kupelji toliko dugo zagrijavano,

kod viška tlaka od ca. 200 mm žive hidrirano je uz protresivanje sa suhim i čistim vodikom. Ukupno je apsorbirano 127,2 ccm vodika (proračunato za 2 vodika 116,3 ccm). Nakon što je vodik na ovaj način uvađan 12 sati odestilirana je octena kiselina u vakuumu, a ostatak iz metilnog alkohola prekrystalizovan. Iz metilnog alkohola taloži se nakon ohlađenja dihidroelamol kiselina u kratkim, dosta širokim iglicama. Nakon toga što je supstanca više puta prekrystalizovana iznosilo je talište 238° (nekorigovano). Korisni dobitak je dosta slab, jer se kod prekrystalizovanja do konstantnog tališta dosta izgubi.

Hidriranje je izvršeno i sa većim količinama (20 g kiseline) no uz povišenu temperaturu. Ovo povišenje temperature postignuto je na taj način, da je oko posude u kojoj se vršilo hidriranje omotana gumena cijev, kroz koju je za vrijeme hidriranja provadana vodena para. Otopina je nakon hidriranja bačena u veliku količinu vode, nastali talog odfiltriran, dobro sa vodom ispiran i sušen. Prekrystalizacija je vršena naizmjenično iz acetona, octene kiseline i etilnog alkohola; i na ovaj način dobiven je isti produkt sa talištem 238° . Korisni dobitak je i kod ovog načina dobivanja prilično mali i iznosi oko 20%. Za analizu uzeta je supstanca, koja je sušena u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

3,589 mg supstance daje: 10,32 mg CO_2 i 3,600 mg H_2O
 3,621 " " " 10,42 " " " 3,64 " " "

Titracija: 4,660 mg supstance otopljeno je u 10 ccm alkohola, koji je prethodno sa n/100 NaOH uz fenolftalein kao indikator neutralizovan i potrošeno je 1,03 ccm n/100 NaOH; 7,080 mg supstance potrošilo je pod istim okolnostima 1,53 ccm n/100 NaOH.

Izračunato²⁾ za: . . $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (458,4): C 78,54%; H 11,00%; COOH 9,82%;
 " " " $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (416,35): C 77,82%; H 10,65%; COOH 10,81%;
 Nađeno: . . . C 78,42 i 78,48%; H 11,22 i 11,25%; COOH 9,98 i 9,66%.

dok otopina nad ugljem ne postane bezbojna. Paladium ugalj se nekoliko puta dekantacijom sa vodom ispire, a onda odfiltrira i sa vrućom vodom ispire do negativne reakcije na klor. Ovako priredeni ugljen suši se u eksikatoru nad natrijevom lužinom.

²⁾ Radi boljeg pregleda navodimo kod svake novo priredene substance teoretske vrijednosti kako za α -elemi kiselinu, odnosno derivate te kiseline sa formulom za 27 C-atoma, tako i za kiselinu i njene derivate sa formulom za 30 C-atoma.

Odredjivanje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru.

a) Kloroform kao otapalo:

$$d = 1,462 \quad c = 2,023 \quad \alpha_D^{20} = - 0,25^{\circ}$$

$$p = 1,384 \quad l = 100 \text{ mm} \quad [\alpha]_D^{20} = - 12,36^{\circ}$$

b) Aceton kao otapalo:

$$d = 0,7931 \quad c = 1,455 \quad \alpha_D^{20} = - 0,25^{\circ}$$

$$p = 1,835 \quad l = 100 \text{ mm} \quad [\alpha]_D^{20} = - 17,17^{\circ}$$

c) Ledeni ocat kao otapalo:

$$d = 1,0499 \quad c = 1,257 \quad \alpha_D^{20} = - 0,19^{\circ}$$

$$p = 1,197 \quad l = 100 \text{ mm} \quad [\alpha]_D^{20} = - 7,95^{\circ}$$

d) Piridin kao otapalo:

$$d = 0,9755 \quad c = 4,614 \quad \alpha_D^{20} = + 0,45^{\circ}$$

$$p = 4,73 \quad l = 100 \text{ mm} \quad [\alpha]_D^{20} = + 9,76^{\circ}$$

Adicija ozona.

Kao ozonizator stajala nam je na raspoloženju aparatura konstruisana po Harriesu od firme Siemens i Halske sa 9 paralelno ukopčanih cijevi. Plin, koji je sadržavao ozon, čišćen je sa natrijevom lužinom, a sušen pomoću koncentrovane sumporne kiseline.

2 g elemolske kiseline otope se u 70 ccm čistog i suhog kloroforma i u ovu otopinu uvađa plin, koji sadrži ozona za vrijeme od tri i pol sata sa brzinom od ca. pola litre u minuti. Već nakon tričetvrt sata počinje da se iz otopine istaložuje zelenkasto žuta želatinozna supstanca. Nakon što je završeno uvađanje ozona, odestilira se kloroform u vakuumu. Isparni ostatak sadržaje sirovi ozonid, koji sadrži još male količine klora. Taj sirovi produkt se radi čišćenja još jedared otopi u suhom kloroformu ili u suhom acetonu i iz te otopine sa suhim i čistim eterom taloži. Ovako dobiveni bezbojni produkt, koji više ne sadržaje klora, tali se kod 199° (nekorigovano) uz razvijanje plina. Za analizu uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

4,187 mg supstance daje 9,88 mg CO₂ i 3,04 mg H₂O
 3,436 mg 8,08 mg CO₂ i 2,54 mg H₂O

C₂₇H₄₈O₉ · 2 O₂ (552,4) izračunato: C 65,17%; H 8,76%

C₂₇H₄₈O₉ · 20₈ (510,34) izračunato: C 63,48%; H 8,29%

Nađeno: C 64,35% i 64,15%; H 8,12% i 8,27%

Odredjivanje molekularne težine (mikro-Rast).

0,301 mg supstance u 2,635 mg kamfora: Δ = 8,4° (K = 38) izračunato za C₃₀H₄₈O₉ 552; za C₂₇H₄₈O₉ 510; nađeno 517.

Odredjenje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru (alkohol kao otapalo).

d = 0,8134 s = 2,22 α_D²⁰ = — 0,67°

p = 2,73 l = 100 mm [α]_D²⁰ = — 30,17°

Kod daljnjih eksperimenata uvađan je plin, koji sadržava ozon u otopinu elemol-kiseline u ledenom octu, a da kod toga nije došlo do ispadanja reakcionog produkta. Ledeni ocat je u vakuumu odestiliran i kod toga nije nastupilo raspadanje ozonida. Taloženjem sa eterom izolovan je ozonid, koji je sadržavao samo 60% ugljika.

U svrhu cijepanja ozonida dodato je octeno kiseloj otopini nešto vode i kuhano jedan i pol sat uz povratno hladilo sve dotle, dok se jodkaliumškrobni papir nije više obojio plavo. Otopina koja je u početku bila bezbojna obojila se tamno žuto. Octena kiselina je u vakuumu kod 30° odestilovana. Preostatak je smeđe obojen i amorfan i reducira slabo Fehlingovu otopinu. Otapa se u sodi već za hlada vrlo lako. Kraj mnogih pokušaja nije ipak do sada uspjelo izolovati jednu supstancu koja bi kristalizovala. Pokusi da se sa fenilhidrazinom dobije hidrazon ili sa hidroksil aminom oksim, nijesu doveli do nikakvih rezultata. Isto su tako ostali do sada bezuspješni pokušaji pomoću oksidacionih sredstava (KMnO₄, H₂O₂) izolovati karbonske kiseline koje bi lakše kristalizovale.

Acetiliranje elemolske kiseline.

5 g elemolske kiseline otopi se u 50 ccm smjese, koja sadržaje jednake volume anhidrida octene kiseline i piridina. Ova se smjesa ostavi da stoji preko noći i nakon ca. 16 sati izlije se u

2*

jedenu vodu. U vodi se pojavi svilasti ljepivi talog, koji se brzo odfiltruje, dobro sa hladnom vodom ispere i u eksikatoru suši. Suha supstanca se iz acetona prekrystalizuje i pri tom se nakon što se aceton ohladi izlučuju duge, svilaste, bezbojne iglice. Nakon višekratnog prekrystalizovanja iz acetona tali se supstanca kod 225° (nekorigovano). Acetilni je produkt u acetonu prilično teško topiv; i u alkoholu i eteru se za hlada dosta teško topi. Produkt zagrijevan više sati u vakuumu kod 150° C ne gubi ništa na težini. U vakuumu nad sumpornom kiselinom sušeni produkt daje ove vrijednosti za analize:

3,880 mg supstance daje	10,97 mg CO_2	i	3,60 mg H_2O
3,984 mg	11,30 mg	.	3,60 mg
4,046 mg	11,38 mg	.	3,74 mg

5,384 mg supstance potrošilo je kod određivanja acetila po Preglu-Soltyssu 1,06 ccm n/100 NaOH; 4,750 mg supstance potrošilo je 0,91 ccm n/100 NaOH.

Za $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_8$. COCH_3 (598,4) izračunato: C 77,05%; H 10,11%; COCH_3 8,63%.

Za $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_8$. COCH_3 (456,35) izračunato: C 76,26%; H 9,72%; COCH_3 9,43%.

Nađeno: C 77,11; 77,35; 76,71%; — H 10,38; 10,14 i 10,34%; — COCH_3 8,48 i 8,24%.

Određivanje specifične rotacije u mikropolarizacijonom aparatu po E. Fischeru.

a) alkohol kao otapalo:

$d = 0,7963$ $c = 1,596$ $\alpha_D^{20} = - 0,75^{\circ}$

$p = 2,004$ $l = 100 \text{ mm}$ $[\alpha]_D^{20} = - 47,00^{\circ}$

b) kloroform kao otapalo:

$d = 1,4572$ $c = 1,747$ $\alpha_D^{20} = - 0,70^{\circ}$

$p = 1,199$ $l = 100 \text{ mm}$ $[\alpha]_D^{20} = - 40,06^{\circ}$

Brom-hidroelemolska kiselina.

5 g elemolske kiseline otopi se u eteru i u ovu otopinu, koja se hladi sa ledom, uvađa suhi i čist bromovodnik do zasićenosti. Etar se na vodenoj pumpi ispari i kod toga preostane žućkasto obojeni preostatak, koji se mora odmah dalje da pre-

rađuje, jer se ovaj produkt duljim stajanjem na uzduhu zasmoli. Ovaj se produkt pere sa hladnim etilnim alkoholom sve dok ne nestane žute boje. Nakon toga se nekoliko puta iz acetona pre-kristalizuje. Supstanca se tali konačno kod 224° (nekorigovano) i otapa se vrlo lako u kloroformu. U ostalim organskim otapalima se u hladnoći prilično teško otapa, dok se u vrućim otapalima lako topi. Ona je optički inaktivna. Za analize upotrebljena je supstanca, koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,071	mg	supstance	daje	10,00	mg	CO ₂	i	3,30	mg	H ₂ O
3,997	.	.	.	9,84	.	.	.	3,30	.	.
3,955	.	.	.	9,74	.	.	.	3,28	.	.
5,309	.	.	.	1,88	.	AgBr				
6,177	.	.	.	2,09	.	AgBr				

Za C₃₀H₄₈O₅Br (537,31) izračunato: C 67,0%; H 9,19%; Br 14,87%.

Za C₂₇H₄₈O₅Br (495,26) izračunato: C 65,42; H 8,75; Br 16,14%.

Nadeno: C 66,99; 67,14; 67,16%; — H 9,07; 9,24; 9,28%; — Br 15,09
14,40%.

Odredjivanje molekularne težine. (metoda mikro-Rast).

0,325 mg supstance u 2,365 mg kamfora: $\Delta = 9,2^{\circ}$.

0,310 3,39 $\Delta = 7,0^{\circ}$.

Izračunato: 537,31. Nadeno: 569,0 i 496,4.

Dibrom-elemolska kiselina.

10 g elemolske kiseline otopi se u eteru i ova etarna otopina ohladi na -5° . U ovako ohlađenu otopinu dodaje se ohlađena otopina od 3,86 g broma u eteru. Etar se na vodenoj pumpi ispari i kod toga preostaje žućkasto obojeni produkt, koji se vrlo lako otapa u benzolu i kloroformu. I sa ovim produktom treba brzo raditi, jer se i on na uzduhu dosta brzo zasmoli. Produkt se otopi u malo kloroforma ili benzola i kod povoljne koncentracije otopine taloži se dodatkom petroletera (vrelište $50-65^{\circ}$) i uz trljanje sa staklenim štapićem reakcioni produkt u kristalnoj formi. Ako je otopina bila suviše koncentrovana, onda istina talog ispada vrlo brzo, no nije čist. Za taloženje dovoljna je od prilike petorostruka količina petroletera. Ovo taloženje ponavlja se nekoliko puta dok se ne dobije konačno supstanca sa konstantnim talištem kod 207° (nekorigovano). Ovaj se produkt taloži u finim bezbojnim iglicama, koji se vrlo lako

otapa u svima organskim otapalima i jedino se u petroleteru teško topi.

Ovaj isti produkt samo ne u kristalničnom stanju, nego u obliku dosta krupnih zrnaca, dobija se ako se sirovi produkt otopi u hladnom alkoholu i otopina izlije u hladnu vodu. Pojavi se bijeli talog, koji se brzo odfiltruje, do negativne bromne reakcije ispere, i na uzduhu suši. Sasvim slabo žuto obojeni ostatak prekrystalizuje se iz petroletera (vrelšte 50—65°) do konstantnog tališta od 207°. Za analize uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu iznad parafina.

3,565 mg supstance daje	7,76 mg CO ₂	i	2,62 mg H ₂ O
4,097 " " "	8,92 " " "		3,01 " "
7,305 " " "	4,06 " AgBr		
6,786 " " "	3,82 " AgBr		

Za C₈₀H₁₈O₈Br₂ (616,32) izračunato: C 58,41%; H 7,85%; Br 25,95%.

Za C₂₇H₄₂O₆Br₂ (574,18) izračunato: C 56,43%; H 7,37%; Br 27,84%.

Nadeno: C 59,36 i 59,38%; H 8,22 i 8,22%; Br 23,65 i 23,96%.

Odredjivanje molekularne težine. (metoda mikro-Rast).

0,327 mg supstance u	2,35 mg kamfora:	$\Delta = 8,3^\circ$
0,333 " " "	2,18 " " "	$\Delta = 8,8^\circ$
Izračunato:	616,22 i 574,18.	Nadeno: 637 i 650.

Odredjenje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru.

a) benzol kao otapalo:

d = 0,8983	c = 2,572	$\alpha_D^{20} = - 0,46^\circ$
p = 2,889	l = 100 mm	$[\alpha]_D^{20} = - 15,56^\circ$

b) kloroform kao otapalo:

d = 1,4678	c = 2,917	$\alpha_D^{20} = - 0,50^\circ$
p = 1,987	l = 100 mm	$[\alpha]_D^{20} = - 17,14^\circ$

Otcjepljenje HBr iz dibrom-elemolske kiseline.

5 g dibrom elemolske kiseline otopi se u ca. 40 ccm metilalkoholske kalijeve lužine (25 g čiste kalijeve lužine otopi se u 100 ccm metilnog alkohola) i kuha na vodenoj kupelji uz povratno hladilo 15 minuta. Kad se otopina ohladi, izlije se u ve-

liku količinu 2%-tne sumporne kiseline i kod toga se istaloži bijeli i pahuljast talog. Talog se skupi na Büchnerovom lijevku, ispere sa vodom do negativne reakcije na sumpornu kiselinu i suši u eksikatoru nad sumpornom kiselinom. Suhi produkt se prekrizalizuje iz acetona do konstantnog tališta od 285°. Ovaj se produkt dobije ako se i *sirova* dibromelemolska kiselina podvrgne djelovanju metilalkoholne kalijeve lužine, te prema tome nije ni potrebno za dobivanje ovog produkta prirediti čistu dibrom-elemolsku kiselinu. Ovaj novi spoj otapa se za hlada jedino u kloroformu vrlo lako, a u ostalim organskim otapalima se dosta teško topi. U vrućem metilnom i etilnom alkoholu, acetonu i eteru se lako topi, dočim se vrlo teško topi u ključalom petroleteru i benzolu. Supstanca je optički inaktivna. Za analize upotrebljena je supstanca, koja je sušena u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

3,896 mg supstance daje	9,59 mg CO ₂	i	3,12 mg H ₂ O
3,876	9,55	3,10	
6,390	2,20	AgBr	
5,415	1,89		

Za C₃₀H₄₇O₃Br (535,3) izračunato C 67,25%; H 8,85%; Br 14,93%.
 Za C₂₇H₄₁O₃Br (493,4) izračunato: C 65,69%; H 8,38%; Br 16,20%.
 Nadeno: C 67,13 i 67,20%; H 8,96 i 8,95%; Br 14,65 i 14,85%.

Odredjivanje molekularne težine (metoda mikro-Rast).

0,255 mg supstance u 3,88 mg kamfora: $\Delta = 4,5^{\circ}$
 Izračunato: 535,3 i 493,3 Nadeno: 554

Résumé.

Naša istraživanja elemi kiseline dovela su nas do rezultata, koji se ne mogu nikako dovesti u sklad sa formulom te kiseline od C₂₇H₄₂O₃, koju su postavili *Lieb i Schwarzl*, a koju je u zadnje doba potvrdio K. H. Bauer sa hidriranim produktom te kiseline. Kod naših istraživanja ponovili smo hidriranje α -elemi kiseline i dobili produkt, koji se u talištu (238°) potpuno podudara sa produktom koji je izolovao i Bauer; no analize toga produkta daju nam vrijednosti koje mnogo bolje odgovaraju kislini sa formulom C₃₀H₅₀O₃. Dihidro-elemi kiselina skreće ravan polarizacije na lijevo i to u kloroformu $[\alpha]_D^{20} = -12,36^{\circ}$, u ace-

tonu $-17,17^\circ$ i octenoj kiselini $-7,95^\circ$, dok u piridinu skreće na desno i to $[\alpha]_D^{20} = + 9,76^\circ$.

Adicija ozona, koja je imala za svrhu da se ustanovi dvostruki vez, kao i da cijepanjem dođemo do nižih raspadajnih produkata elemolske kiseline nije nas dovela ni do kakovih osobitih rezultata, jer nam nije do sada uspjelo da kod toga izolujemo bilo kakav kristaliničan produkt. Sam ozonid, koji smo dobili u amorfnom obliku skreće ravninu polarizovanog svijetla na lijevo i to $[\alpha]_D^{20} = - 30,17^\circ$ u etilnom alkoholu. Podaci analiza ovog produkta govore za diozonid.

Sa octenim anhidridom i piridinom načinjen je acetilni derivat, koji kristalizuje u bezbojnim dugim iglicama. Protivno od navodno acetilnog derivata sa talištem od 205° C, kojega opisuje Tschirch, ima naš acetilni derivat talište kod 225° . Ovaj produkt skreće ravninu polarizovanog svjetla na lijevo (u etilnom alkoholu $[\alpha]_D^{20} = - 47,0^\circ$ C, a kloroformu $- 40,06^\circ$). Da se radi o acetilnom derivatu potvrđuje kvantitativno određivanje acetilne skupine, a rezultati analiza govore i ovdje za produkt, koji od govora formuli elemi kiseline sa 30 C-atoma.

Adicijom bromovodika dobili smo jedan produkt koji kristalizuje u bezbojnim iglicama i tali se kod 224° (nekorigovano) i optički je inaktivan. I analize ovog spoja koga smo nazvali brom hidroelemolskom kiselinom poklapaju se sa formulom $C_{30}H_{47}O_3$ Br.

Adicija broma na elemolsku kiselinu dala nam je jedan produkt sa talištem kod 207° , koji se dosta teško dobije u kristaliničnom stanju i koji kristališe u bezbojnim iglicama; skreće ravninu polarizacije na lijevo $[\alpha]_D^{20}$ u benzolu $= - 15,56^\circ$, a u kloroformu $- 17,14^\circ$. Ovaj spoj, koga smo nazvali dibrom-elemolska kiselina otapa se vrlo lako u svima organskim otapalima osim petroletera u kome se teško topi. I analize ovog produkta nikako ne odgovaraju formuli sa 27 C-atoma, no ne poklapaju se najbolje ni sa formulom sa 30 C atoma; vjerovatno uslijed toga, što se tokom prekrizalizacija ocijepio jedan dio bromovodika.

Da bi se ovaj nesklad kod dibrom-elemolske kiseline uklonio pokušano je da se iz ovog spoja pomoću metilakoholne kalijeve lužine ocijepi jedna molekula HBr. Na ovaj način dobijen je produkt sa talištem kod 285° , koji kristališe u bezbojnim ig-

licama, sadržaje u molekuli broma i kome je na osnovu analiza i određivanja molekularne težine data formula $C_{30}H_{47}O_8$ Br. Novo dobiveni produkt je u većini organskih otapala teško topiv, nezasićenog je karaktera i optički inaktivan.

Svi ovi produkti, a posebno acetilni produkt, brom-hidro elemolska kiselina, kao i produkt dobiven otcjepljivanjem HBr iz dibrom-elemolske kiseline, govore za novu formulu elemolske kiseline sa $C_{30}H_{48}O_8$. Sa tom se novom formulom ne može jedino da dovede u sklad sama elemolska kiselina, odnosno analize izvedene sa čistom kiselinom, koje uvijek odgovaraju formuli sa 27 C-atoma. Po svemu izgleda da je vrlo vjerovatno, da je elemolska kiselina jedna smjesa iz koje se prekrystalizacijom ne može da odijeli jedna komponenta, koja izgleda da se čvrsto drži uz nju; tek kod priređivanja derivata ove kiseline izgleda da je moguće, da se ta supstanca eliminira.

Zusammenfassung.

Elemi Säure aus Manila Elemi Harz.

von

H. Lieb und M. Mladenović.

Unsere Untersuchungen über die Elemi-Säure führten uns zu Resultaten, die sich nicht mit der von *Lieb* und *Schwarzl* aufgestellten Formel von $C_{27}H_{42}O_8$ die in jüngster Zeit auch von Bauer durch das hydrierte Produkt bestätigt wurde in Einklang bringen lässt. Wir wiederholten die Hydrierung der α -Elemi-Säure und bekamen ein Produkt welches in seinem Schmelzpunkt (238°) vollkommen mit dem von Bauer dargestelltem übereinstimmt. Die Analysen dieses Produktes geben uns aber Werte die viel besser auf die Formel $C_{30}H_{50}O_8$ stimmen. Die Dihydroelemi-Säure dreht links (in chloroform $[\alpha]_D^{20} = -12,36^\circ$, in Aceton $-17,17^\circ$, in Essigsäure $-7,95$ und in Pyridin dreht sie rechts und zwar $+9,76^\circ$).

Die Ozonanlagerung, welche den Zweck hatte die Doppelbindung festzustellen, so wie auch zu niedrigeren Oxydationsprodukten der Elemolsäure zu gelangen, führten zu keinen besonderen Resultaten, da es uns nicht gelang irgend ein kristallinisches Produkt zu fassen. Das Ozonid, welches wir nur im

amorphen Zustand erhielten, dreht nach links $[\alpha]_D^{20} = -30,11^\circ$ in Äthylalkohol). Die Ergebnisse der Analysen des Produktes sprechen für ein *Dio-onld*.

Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ist das Acetylderivat leicht zu erhalten. Es kristallisiert in farblosen, langen Nadeln und schmilzt entgegen den Angaben von Tschirch, welcher ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 205° beschreibt, bei 225° . Die Substanz dreht nach links und zwar in Aethylalkohol $[\alpha]_D^{20} = -47,0^\circ$ und in Chloroform $-40,06^\circ$. Dass es sich wirklich um das Acetylderivat handelt, beweist die quantitative Bestimmung der Acetylgruppe; auch bei der Elementaranalyse wurden Werte erhalten, die für ein Acetylprodukt sprechen, dem die neue Formel $C_{30}H_{48}O_3$ für die Elemolsäure zugrunde liegt.

Die Addition von Bromwasserstoff führt zu einem Produkt, welches in farblosen Nadeln kristallisiert, bei 224° C schmilzt und optisch inaktiv ist. Auch die Analysenergebnisse dieses Produktes stimmen mit der neu aufgestellten Formel sehr gut überein. ($C_{30}H_{48}O_3Br$).

Die Anlagerung von Brom gab uns ein Produkt welches bei 207° schmolz, in farblosen Nadeln kristallisiert und schwer im kristallisierten Zustande zu erhalten ist. Die Substanz dreht nach links; die Drehung beträgt in Benzol $[\alpha]_D^{20} = -15,56^\circ$; in Chloroform $[\alpha]_D^{20} = -17,14^\circ$. Die Substanz — *Dibromelemolsäure* — ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme des Petroläthers in welchem sie schwer löslich ist. Die Analysen dieses Produktes stimmen auf keinen Fall auf die Formel mit 27 C-Atomen, passen aber auch auf die Formel mit 30 C-Atomen nicht besonders gut; wahrscheinlich deswegen, weil durch viele Umfällungen etwas HBr abgespalten wurde.

Um diese Unstimmigkeiten zu erklären wurde die Abspaltung von HBr aus dem Dibromid durch metylalkoholisché Kalilauge versucht und eine ungesättigte, schwerlösliche und Brom enthaltende Verbindung vom Schmelzpunkt 285° , die optisch inaktiv ist, erhalten. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Formel $C_{30}H_{47}O_3Br$.

Aus allen Untersuchungen der neu dargestellten Derivate der Elemolsäure, insbesondere des Acetylproduktes, der Bromhydroelemolsäure und des HBr-Abspaltungsproduktes aus Dibrom-

elemolsäure geht hervor, dass die von *Lieb* und *Schwarzl* aufgestellte Formel für die Elemolsäure von $C_{27}H_{42}O_8$ nicht mehr aufrechterhalten werden kann, und höchstwahrscheinlich durch die Formel $C_{30}H_{48}O_8$ ersetzt werden muss.

Mit dieser neuen Formel sind nur nicht die zahlreichen Analysen der Elemolsäure in Einklang zu bringen; diese entsprechen immer der Formel mit 27 C—Atomen.

Alle diese Beobachtungen zwingen uns zu der Annahme, dass der bisher als rein und einheitlich angesehenen Elemolsäure eine Substanz mit niedrigem C—Gehalt hartnäckig anhaftet, die erst durch die Darstellung von Derivaten abgetrennt werden kann.

Iz Medicinsko Kemijskih Instituta Univerziteta u Grazu i Zagrebu.
Upravnici † Prof. Dr. F. Pregl i prot. dr. F. Bubanović.

Примљено 9. V. 1931.

Kemijska analiza subtermalnog vrela Sutinsko kod Podsuseda.

od

Stanka S. Miholića.

Sjeverozapadni i jugoistočni rub Zagrebačke gore karakterizuju dva velika tektonska loma, koja možemo da slijedimo još daleko izvan njezinog područja ¹⁾). Duž tih tektonskih pukotina prati jedan i drugi rub niz mineralnih vrela: termalnih, sumpornih i saliničnih. Dok se mineralna vrela NW ruba odlikuju znatnom temperaturom (Stubičke Toplice 58.7° C, Jezerčica kod Stubice 32.0 — 34.2° C, Šimunovec 38° C) ili jačom mineralizacijom (vrela kod Slanog Potoka blizu Stubice sa 21.1 g soli u 1 kg vode), dotle su mineralna vrela na SO rubu mlaćna i slabo mineralizirana, a uz to su dosta teško pristupačna, pa su ostala više ili manje nezapažena.

Od WSW prema ONO ta su vrela (vidi sl. 1.) ²⁾ *Sutinsko* kod Podsuseda, *Topličica* kod *Gornjeg Stenjevca*, sumporno vrela kod *Dubrave*, istočno *Markuševca*, sumporno vrela kod *Čučerja*, kiselica kod *Markovića*, jugozapadno od *Moravča*, te konačno *Topličica* kod *Sv. Ivana Zeline*.

Najpristupačnije i najpoznatije je od tih vrela subtermalno vrela *Sutinsko* kod Podsuseda. Spominje ga D. Gorjanović ³⁾), a botaničke odnose tog vrela istražio je V. Vouk ³⁾), koji je našao u blizini vrela alge, koje pripadaju običnoj slatkovodnoj flori. Jedino jedna cianoficeja *Phormidium favosum* dolazi u termama, ali se javlja i u hladnim vrelima. I jedan i drugi autor navode

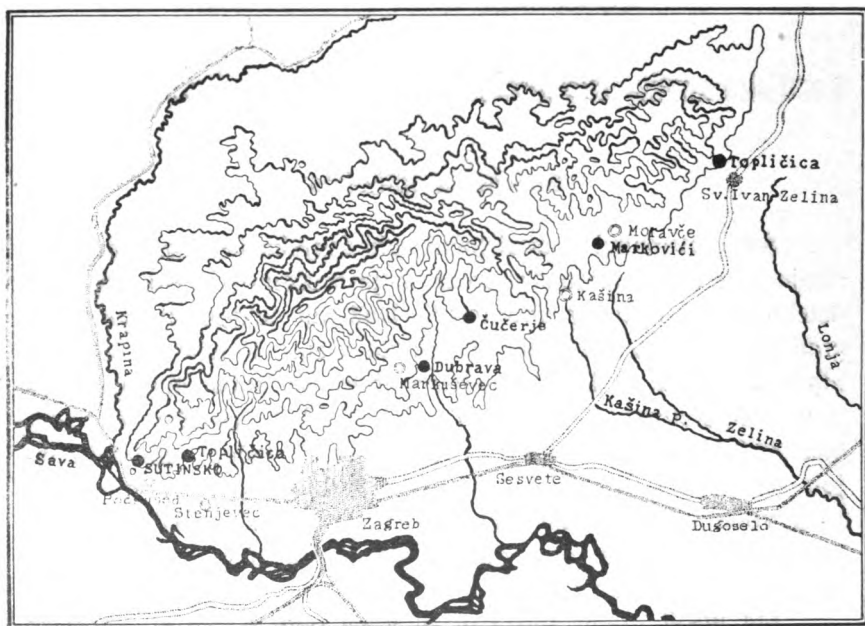
¹⁾ Prof. Dr. Dragutin Gorjanović - Kramberger: Geologijska prijevodna karta kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb. Zagreb 1908. Str. 59.

²⁾ Loc. cit. Str. 53.

³⁾ Prirodoslovna istraživanja Hrvatske i Slavonije. Sv. 14. Zagreb 1919. Str. 139.

temperaturu vrela sa 18° C. Kemijski vrelo dosad još nije bilo istraženo.

Vrelo nalazi se na $45^{\circ} 49' 22''$ sjev. širine i $15^{\circ} 50' 12''$ ist. dužine od Greenwicha (cf. specijalnu kartu 1 : 75.000 Br. 5655), Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid - barometrom iznaša 139 m. Vrelo izvire iz gornjo - triadičkog dolomita u du-



Sl. 1. Mineralna vrelo jugoistočnog ruba Zagrebačke gore.
Mjerilo 1 : 400.000

bokoj šumom obrasloj guduri, tik ispod ceste, koja iz Podsuseda vodi u Dolje, nedaleko kapelice sv. Martina. Samo je vrelo obzidano, a voda istječe kroz kameni žlijeb (vidi sl. 2.). Temperatura vode bila je 18. maja 1923. 18.9° C; 16. septembra 1924. 19.3° C; 14. maja 1925. 19.3° C; 16. augusta 1927. 19.5° C, a 18. oktobra 1931. 19.4° C. Temperatura vrela varira prema tome u vrlo uskim granicama, jer razlika između najviše i najniže mjerene temperature unutar osam godina iznaša samo 0.6° C. Vrelo daje 589 hl vode u 24 sata. Uzorak za analizu uzet je 18. maja 1923. Voda je bistra, bez boje, mirisa i okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Kemijski sastav prikazuje analiza na str. 159.

ANALIZA
vrela Sutinsko kod Podsuseda.

Spec. težina: 1.0004 (kod 0°/0° C) Temperatura: 19.3° C					
1 kg vode sadržaje				Preračunano u postotcima krute tvari:	
jona:	grama:	millmola:	milivala:		
Kationa:				Na	2.77
Natrija (Na ⁺)	0.01087	0.473	0.473	K	0.24
Kalija (K ⁺)	0.000944	0.024	0.024	Ca	20.68
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.08120	2.027	4.053	Mg	9.98
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0.03917	1.611	3.221	Cl	1.65
Aniona:				SO ₄	2.79
Hlora (Cl ⁻)	0.006465	0.183	0.183	CO ₃	56.24
Sulfata (SO ₄ ⁼⁼)	0.01097	0.114	0.228	Si O ₂	5.55
Hidrokarbonata (HCO ₃ ⁻)	0.4491	7.360	7.360	Al ₂ O ₃	0.08
Koloidalno otopljenih oksida:			7.771	Fe ₂ O ₃	0.02
Kreмиčnog oksida (SiO ₂)	0.02179	0.361		100.00	
Aluminijev oksida (Al ₂ O ₃)	0.000300	0.003			
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.000085	0.001			
Ukupno:		12.157			
				Salinitet (u 1000 dijelova vode)	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	0.3926				
Isparni preostatak:	0.3976				
Sulfatna kontrola:					0.3926
Računom	0.5275				
Nadeno analizom	0.5320				

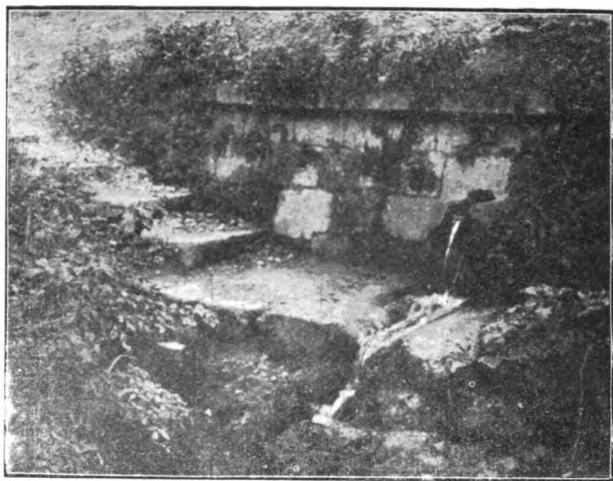
Prema internacionalnoj klasifikaciji¹⁾ vodu kemijski karakterizuje sastav: **kalcij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = **15,5**; Ca 4,1; Mg 3,2; HCO₃ 7,4. Reakcija: alkalična. Po Knettovoj klasifikaciji²⁾ voda spada među *vapnene vode* tipa 0.62 (7.8) K₅₂₋₂ m₄₁₋₅. Po genezi svojoj voda spada među *vadozne vode*. Na većem dijelu svog podzemnog toka teče voda kroz dolomit, iz kojeg i izvire. Potonje zaključujemo iz kemijskog sastava vode. Sastav jedne izvor-vode bit će redovno jednak sastavu vođenog ekstrakta kamenja, kroz koje je voda proticala, kako je to pokazao već Struve³⁾. Po svom pak kemijskom sastavu odgovara

¹⁾ International Register of Spas and Medicinal Waters. London 1931. Str. 4.

²⁾ Österreichisches Bäderbuch. Wien 1928. Str. 62.

³⁾ Poggendorff's Annalen, 7, 1826, 341.

voda vrela u Sutinskom vodenom ekstraktu kalcijevog i magnezijevog karbonata. Miocenski lapor, koji se u okolini javlja nad triadičkim dolomitima ne dolazi međutim u obzir. Neznatan sadržaj vode na željeznom i aluminijevom oksidu (jedva 1 ‰ od ukupne krute tvari) za razliku od razmjerno znatnog sadržaja tih



Sl. 2. Vrelo Sutinsko kod Podsuseda.

oksida (3—5 ‰ krute tvari) u vodama terma, koje iz lapora izvire na podnožju Ivančice¹⁾ govori u prilog tezi, da voda vrela u Sutinskom protječe pretežito dolomit.

U pogledu definicije terma postoje dva gledišta. Jedno je geološki, po kojemu moramo da smatramo termom svako ono vrelo, kojemu temperatura prelazi srednju godišnju temperaturu, mjesta na kojem vrelo izvire²⁾. Po toj bi definiciji Sutinsko kod Podsuseda bila terma, jer joj temperatura (19.3° C) osjetljivo prelazi srednju godišnju temperaturu mjesta gdje izvire (11.2° C). Pošto za sam Podsused nema meteoroloških opažanja, uzeo sam srednju godišnju temperaturu za Zagreb, koji je od Podsuseda udaljen samo 10 km., prema 65-godišnjim opažanjima zagrebačkog geofizičkog instituta³⁾.

¹⁾ Npublicirana istraživanja autorova.

²⁾ G. Bischof: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. I. Bd. Bonn 1847. Str. 187.; Hippolyt J. Haas: Quellenkunde. Leipzig 1895. Str. 20; Prof. Dr. K. Keilhack: Lehrbuch der Grundwasser und Quellenkunde. 2. A. Berlin 1917. Str. 126.

³⁾ Hrvatski geografski glasnik. 1, 1929, 39.

U biološkom i balneološkom pogledu ima ta definicija svojih nedostataka. Po toj bi definiciji bile kiselice kod St. Moritza u Engadinu (1856 m nad morem) sa $5.4-7^{\circ}\text{C}$ terme jer im se temperatura uzdiže znatno nad prosječnu temperaturu mjesta (2.6°C)¹⁾, a u polarnim krajevima sa prosječnom godišnjom temperaturom od -5 do -10°C bila bi i vrela sa $1-2^{\circ}\text{C}$ terme. S druge bi strane vrela u tropskim krajevima sa $26-28^{\circ}\text{C}$ još uvijek morali označiti hladnim izvorima²⁾. Geološka definicija jedne terme ovisna je dakle o geografskoj širini i visini nad morem onog mjesta, gdje ona izvire.

Da se tome nedostatku doskoči, potražili su biolozi i balneolozi kriterij za definiciju terme, ne u geofizičkim odnosima samog vrela, već u živom organizmu, koji na razne visine temperature posve različito reaguje bez obzira na geografsku širinu i visinu nad morem. Tako primjerice V. Vouk uzimlje u svojoj biološkoj klasifikacije terma³⁾ 18°C kao granicu između hladnih i mlačnih vrela. Tu je klasifikaciju prihvatio i S. Stockmayer⁴⁾. U balneologiji uzimlje se obično kao granica 20°C ⁵⁾. Uzmemo li ovaj balneološki kriterij kao osnovu, to vrelo *Sutinsko* nije još terma, ali joj se znatno približuje.

Hemijsko odeljenje, Centralni higijenski zavod, Beograd.

Zusammenfassung.

Die chemische Analyse der subthermalen Quelle
Sutinsko bei Podsused.

von

Dr. Stanko S. Miholić.

Am Südostrande der Zagrebačka Gora entspringt entlang einer von WSW nach ONO verlaufenden tektonischen Störung eine Reihe von Mineralquellen (Thermen und Schwefelquellen), die infolge ihrer verhältnissmässig niedrigen Temperatur und schwachen

¹⁾ Prof. Dr. G. Nussberger: Heilquellen und Bäder im Kanton Graubünden. Chur 1914. Str. 11.

²⁾ Hippolyt I. Haas: Loc. cit. Str. 20.

³⁾ Prirodoslovna istraživanja Hrvatske i Slavonije. Sv. 8. Zagreb 1916. Str. 2.

⁴⁾ Österreichisches Bäderbuch. Wien 1928. Str. 89.

⁵⁾ Prof. Dr. Dietrich—Dr. Kaminer: Handbuch der Balneologie. Sv. I. Leipzig 1916. Str. 168.

Mineralisation als auch wegen ihrer schweren Zugänglichkeit bis jetzt wenig Beachtung fanden. Die am weitesten gegen SW vorgeschobene Quelle (Sutinsko bei Podsused) wurde nun einer chemischen Untersuchung unterworfen. Die Quelle fliesst aus obertriadischem Dolomit und enthält nach der Analyse fast reines Calcium und Magnesium-Bicarbonat. (Typenformel nach Knett's Klassifikation $0.62 (7.8) K_{52.2} m_{41.5}$). Dass Wasser ist vados und ist den grösseren Teil seines unterirdischen Laufes durch Dolomit geflossen. Ihrer Temperatur nach wäre die Quelle vom geologischen Standpunkte als Therme zu bezeichnen, da ihre Temperatur (19.3°C) merklich die durchschnittliche Temperatur des Ursprungortes (11.2°C) übersteigt. Sie ist nur um ein wenig niedriger als die balneologische Minimaltemperatur für Thermen (20°C).

Примљено 6. октобра 1931.

Ретирајућа живина електрода.

Жива као катодни материјал у електроанализи.

од

Памте С. Тутуница

У електроанализи постоји већ одавно жеља да се универзална платина, бар као катода, замени у појединим случајевима другим металима. Међу металима који су за ту сврху употребљени са већим или мањим успехом, заузима жива несумњиво најинтересантније место. Али се жива као катодни материјал не сме сматрати само као замена платини, већ она представља један нарочити катодни материјал који има својих специфичних одлика и у појединим случајевима предности према платини као катодном материјалу.

Жива се као катодни материјал употребљава у електроаналитичкој пракси доста често са врло добрим успехом, али ипак не толико, колико би то било могућно и од користи. Томе је вероватно донекле разлог што рад са течном металном катодом и поред све простоте и лакоће предпоставља једну малу извезбаност, која се додуше може врло брзо постићи, али ипак због навике утиче донекле неповољно на њену распрострањеност.

За квантитативно електролитичко одређивање живе из раствора живиних соли употребљава се, поред матиране платинске шоље, са најбољим успехом као катода метална жива. За квантитативно одређивање живе се може нарочито препоручити живина катода, јер се на њој брзо и лако и са највећом тачношћу могу извести одређивања. Чврста живина електрода, која се по Н. Рауеку-у¹⁾ и по Ј. Алемани-у²⁾ са-

¹⁾ Н. Рауек, Zeitschr. f. Elektrochemie, 5, 221 (1898); Н. Рауек и Е. Валтер, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 64, 89 (1924).

²⁾ Ј. Алемани, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. II, 17, 174; Centralblatt, 91, II, 120 (1920).

стоји из месингане или бакарне мреже, која се пре сваког одређивања амалгамира електролитичким путем, или се пак прво превуче сребром, па онда амалгамира, употребљава се исто за електролитичко одређивање живе из азотно-киселих или цијанкалних раствора. За одређивање живе могу се употребљавати још и сребрна или посребрена платинска мрежа. Већина испитивача који су радили са чврстом живином електродом, као на пр. W. Böttger¹⁾, претпоставља чврстој живиној електроди течну живину електроду, поглавито због неопходног предходног превлачења електроде бакром или сребром и тачног дозирања за једну одређену количину живе.

Испаравање живе за које се на почетку употребе живе као катодног материјала сматрало да је знатно, не утиче ни у колико на тачност самог одређивања ни живе, ни других метала као амалгама. Показало се наиме да су ти губитци практично тако мали да не долазе у опште у обзир. Предложене су разне мере опрезности које би требале да спрече или бар да смање испаравање живе, као на пр. сушење у ексикатору у коме је већ ваздух засићен живином паром или сушење у опште само ваздухом засићеним живином паром, али су све те мере опрезности сувишне и данас се већином не употребљавају. Ја сам увек сушио живу у струји сувог ваздуха и никад нисам приметио да је при сушењу варијала тежина живе више од 0,1 mg., колико у опште износи тачност обичне аналитичке ваге. У највећем броју случајева остаје тежина живе пре и после сушења од 10—20 минута потпуно непромењена. При стајању до 24 часа у ваги изгуби електрода са живом 0,1 mg. од своје првобитне тежине.

Осим важности металне живе као катодног материјала за одређивање живе из раствора, има она још један шири значај у толико, што се употребљава и за квантитативно одређивање других метала који лако граде амалгаме — и њихово одвајање. На живи се могу одредити и одвојити скоро сви метали који граде амалгаме. Тако се н. пр. на живи могу одредити у облику амалгама: бакар, сребро, олово, цинк, кадмијум и др. са потпуном тачношћу. Одвајања на живи врше се као и на платини, само при другим потенцијалима, јер се напони разлагања на живи разликују донекле од напона разлагања на платини, као што је P. Baumann²⁾

¹⁾ W. Böttger, Zeitschr. f. Electrochemie, 26, 445 (1920).

²⁾ P. Baumann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 74, 328 (1912).

утврдио. У томе погледу има жива и једну не малу предност према платини, која се састоји у томе што је пренапетост водоника на живи врло велика (0,76), док је на платини скоро једнака нули. Благодаречи тој великој пренапетости водоника на живи могућно је квантитативно издвојити и из киселих раствора у облику амалгама и неплемените метале, као н. пр. цинк и кадмијум. На платини је скоро немогућно издвајање цинка из киселих раствора, јер је једновременно издвајање водоника врло јако, због јако неплеменитог потенцијала, на који се мора довести катода да би на њој почео да се таложи цинк. На живи пак, баш због велике пренапетости, јако је отежано развијање водоника, а с друге стране олакшано таложење и издвајање цинка због његове растворљивости у живи и стварања амалгама. Жива при томе једновременно игра улогу једне врсте деполаризатора, олакшавајући таложење.

Због течног агрегатног стања катодног материјала — живе — нема електродâ од живе оне врсте и облика, као што су друге металне катодe. Жива се употребљава као катодни материјал на тај начин, што се у посуду у којој се врши електролиза сипа на дно чиста жива, и веже преко платинске жице за негативни пол извора струје, а као анода се употреби једна равна спирала од дебеле платинске жице, која се по жељи може ротирати. После завршеног одређивања одлије се раствор из пехара што је могућно потпуније и жива или створени амалгам заједно са посудом се испира водом, алкохолом и етером, суши и мери. Постоји у главном неколико облика посуда за електроанализу на живи, који су постали из тежње да се количина потребне живе и величина посуде смање до крајњих граница, да би цела комбинација имала што мању тежину. Поред тога настоји се да се посуди да облик који би омогућио што лакше и што потпуније прање живе, односно амалгама. Сл. 1 претставља основни тип живине посуде, који се састоји из једног малог високог пехара са утопљеном платинском жицом са стране, и живе¹⁾. Сл. 2 показује посуду коју су конструисали Н. Alders и А. Stähler²⁾, да би смањили потребну количину живе. Дно једног малог колбена је увучено унутра тако, да жива испуњава само најнижи кружни део и чини један прстен. На три места кроз

¹⁾ W. Böttger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909).

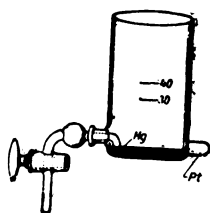
²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 2686 (1909).



Сл. 1.



Сл. 2.



Сл. 3.

дно колбена су утопљене три дебеле и кратке платинске жице које служе за равномеран довод струје. Утопљене платинске жице играју једновременно и улогу ножица и омогућавају да се посуда постави на једну металну плочу, којом се доводи струја. Да би што више упростио прање живе и посуде Р. Ваиманп¹⁾ је у саму посуду са живом утопио једну цев са славинам. Сл. 3. Унутрашњи део цеви завршава се непосредно изнад саме живине површине тако, да је могућно кроз њу испустити из посуде највећи део течности. И поред свих тих модификација, теже ипак најлакше комбинације 70—80 гр. Та велика тежина умањује тачност рада, а поред тога сама величина посуде и знатна количина живе, која се мора употребити, отежавају прање и сушење. Осим тих недостатака није могућно директно загревати посуду, пошто се на њеном дну налази жива, већ се зато морају употребити нарочите грејалице.

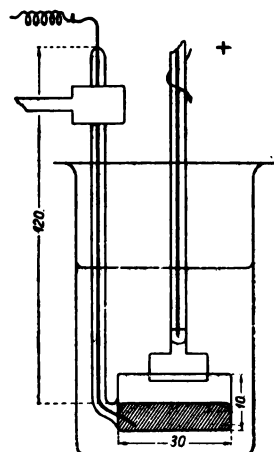
W. Moldenhauer²⁾ је одвојио живу од дна посуде у којој се врши електроанализа. Као посуду за живу употребљава Moldenhauer једну правоугаону стаклену кашику, кроз чију дршку пролази затопљена платинска жица која служи за довод струје живи. Анода је израђена од правоугаоног платинског лима, са ивицама дугим око 1 см., који је затопљен у стаклену цев, кроз коју пролази жица везана за један метални део на крају те стаклене цеви. Тај метални део служи за довод струје и једновременно омогућава да се анода веже за какву мешалицу и ротира за време електроанализе. Целу комбинацију приказује слика 4. При раду са овом катодом

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie, **74**, 328 (1912).

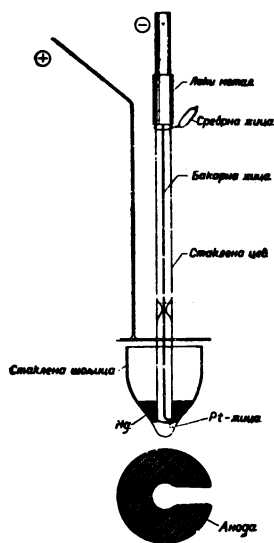
²⁾ W. Moldenhauer, gemeins. m. K. F. A. Ewald u. O. Roth, Zeitschr. f. angew. Chemie, **42**, 331 (1929).

постигао је Moldenhauer врло добре резултате и омогућио загревање електролита за време рада директним путем. Стаклена кашика тежи заједно са потребном количином живе (4 ссм. = 55 гр.) око 65 гр., што у поређењу са ранијим комбинацијама претставља знатно снижење тежине саме живине електроде и једновремено олакшава сам рад са живом.

Ја сам при раду са живом као катодним материјалом конструисао једну нарочиту живину электроду¹⁾, која има сву покретљивост чврстих електрода и може да се ротира. Та ротирајућа живина електрода састоји се у главном из два дела (сл. 5): из једне шољице од танког стакла у коју долази жива и једне стаклене цеви која је затопљене у



Сл. 4.

Сл. 5. $\frac{1}{3}$ природне величине.

саму шољицу и служи једновременно као осовина електроде. Кроз стаклену цев пролази једна бакарна жица и продужава се на доњем крају цеви у једну платинску жицу, која, пролазећи на дну шољице кроз зид цеви, улази у шољицу и служи за довод струје до живе. На другом крају се завршава стаклена цев једним металним делом који је израђен од лаког метала и чврсто закитован за стаклену осовину. Тај метални део служи за довод струје и омогућава да се цела електрода веже за осовину електромотора и да се ротира. Цела електрода без живе тежи око 15 гр. и при употреби од 12—15 гр. живе, која је количина потпуно довољна, износи целокупна тежина живине електроде заједно са живом највише око 30 гр.

¹⁾ Израђена од фирме Fritz Köhler — Leipzig.

То значи да је она више него у пола лакша од најлакше досадашње конструкције — наиме од Moldenhauer-ове стаклене кашике са живом.

Анода је кружна, израђена од fine платинске мреже и поставља се хоризонтално, паралелно са живином површином. На тај начин је знатно развијена активна површина аноде (пречник аноде износи 3,8 cm) и поред тога омогућено је да кроз њу лако одилазе мехурови гаса. Као што показује сл. 5, анода је просечена и тиме је омогућено њено лако и брзо учвршћивање изнад живине електроде.

Ова ротирајућа живина електрода поред тога што је лака и zgodна за руковање има још и ту предност, што се у њој за све време рада жива налази у сталном покрету. На тај се начин ротацијом саме електроде снажно меша електролит, а осим тога се стално обнавља површина живе. То кретање живе и стално обнављање њене површине има нарочиту важност при одређивању метала у облику амалгама, јер се створени амалгам непрестано преноси са површине живе у њену унутрашност и увек обнавља површина живе за примање и растварање нових количина метала који се таложи. Тако се избегава нагомилавање амалгама на површини живе и засићавање површине коју у миру смањује само лагана дифузија амалгама у унутрашњост живе. Поред тога што се при раду са ротирајућом електродом ради са релативно малим количинама металне живе (15 гр. према најмање до сада 55 гр.) има жива у овој електроди према својој тежини релативно велику површину (са. 350 mm²) која се при ротирању електроде још и повећава, те се електрода може оптеретити са доста јаком струјом. При ротирању треба електроду добро центрирати, да не наступи неправилно кретање и бацање живе, које изазива слабо осцилирање амперметра. При правилном раду осцилира игла на амперметру једва приметно.

Сам ток рада са ротирајућом живином електродом је следећи.

Пре прве употребе испира се електрода без живе дуже време прво конц. азотном киселином, па онда млаком водом и то нарочито шољца и доњи део стаклене осовине, и најзад се испере алкохолем и етером или ацетоном и суши. Добро је оставити доњи део електроде једно 24 сата у пе-

хару под водом и чешће обнављати воду, јер се на тај начин пре употребе исперу највећим делом растворни састојци стакла и брзо се постигне константна тежина електроде. Електрода се суши најзгодније и најбрже дувањем сувог ваздуха кроз једну капиларну цев, пред којом се налази CaCl_2 . За пет до десет мин. се електрода потпуно осуши и после кратког стајања у ваги може да се мери. Помоћу једне танке сребрне жице са петљом може електрода да се обеси на вагу и да се на тај начин угодно мери. Прање водом и алкохолом или ацетином, сушење и мерење се понавља дотле, док електрода не добије константну тежину. Једна од електрода н. пр. са којима сам ја радио, била је тешка заједно са сребрном жицом без живе после прања и стајања од 24 сата под водом 15,9645 гр, а при понављаном прању и сушењу задржала је потпуно своју првобитну тежину. При краћем или дужем стајању у ваги не мења електрода ни у колико своју тежину. У шољицу се сипа око 15 гр. чисте живе и електрода се заједно са живом пере и суши као што је наведено, док се не постигне константна тежина, што је већином случај после два прања. Као посуду за електролизу треба употребити високе и узане пехаре или цилиндере (вис. 13 см. шир. 5 см.). Живина електрода се учврсти за осовину мешалице, тачно центрира, а над шољицу са живом се учврсти анода и онда се обе скоро једновременно спусте у раствор и одмах веже коло струје. Растојање између површине живе и аноде износи око 2 см. и са напоном од 4—8 V, већ према спроводљивости електролита, постиже се јачина струје до 0,5 A. Да би се спречило сувише јако развијање гаса ради се на почетку са 0,15 до 0,20 A, а после 30—40 мин. повећа се струја до 0,4—0,5 A, да би се последњи делови живе или метала, који се одређују, квантитативно исталожили. По завршетку електролизе ваде се катода и анода из раствора не прекидајући струју и жива се у електроди брзо испере дестилисаном водом неколико пута, и вода испипетира што је могућно боље једном фином капиларном пипетом. Употребу хартије за филтрирање, као што је примењује W. Böttger, избегавао сам, да не би што год од хартије остало на живи или на зидовима електроде. Затим се жива и електрода неколико пута добро оперу алкохолом и етером или ацетоном и осуше сувим ваздухом. При

сушењу треба электроду стално нагињати и окретати међ прстима да би се осушили и доњи делови електроде који се налазе испод живе. Добро је ради контроле опрати после првог мерења још једном электроду алкохолом и етером или ацетоном, осушити и поново мерити.

За прање живе може се са једнаким успехом употребити и алкохол и ацетон, али се при раду са цинком показало да алкохол и етер утичу неповољно на сам амалгам и изазивају издвајање ситних сивих или црнкастих пахуљица са површине живе. При употреби ацетона на место алкохола и етера смањује се та непријатна појава знатно, јер се показало да ацетон не утиче неповољно на амалгам него га још влажног, када је јако осетљив према утицају ваздуха, штити од истог.

Употребљивост и погодност ротирајуће живине електроде је испробана многобројним квантитативним одређивањима живе и бакра. Добивени резултати су потпуно задовољавајући.

Одређивање живе

За анализу је припремљен раствор живе нитрата, из чисте живе „Kahlbaum“ и чисте азотне киселине у сувишку. Пре одређивања дода се узетом раствору, који је садржао 0,1—0,2 гр. живе, 0,5—1 сс. конц. азотне киселине. Према потреби долије се још толико дестилисане воде, да ниво раствора у посуди за електролизу буде неколико милиметара изнад аноде. Почетна јачина струје је одржавана већином на 0,15—0,20 А, а после 30 мин. повећана је до 0,5 А. При употреби од 0,1—0,2 гр. живе потребно је за једно одређивање под наведеним условима око 75—85 мин. Издвајање живе је квантитативно и мала одступања од рачунске вредности потичу само од неизбежних грешака при мерењу. У следећој табели су наведени резултати од неколико одређивања живе на ротирајућој електроди.

ТАБЛИЦА 1.

Употребљено Hg	Нађено Hg	Грешка		Трајање одређивања	Јачина струје
гр.	гр.	mg.	%	мин.	Амп.
0,1036	0,1035	— 0,1	0,10	85	0,1 — 0,4
0,1036	0,1036	—	—	85	0,1 — 0,4
0,2015	0,2013	— 0,2	0,10	80	0,2 — 0,5
0,2015	0,2014	— 0,1	0,05	75	0,2 — 0,5

Као што показују горњи резултати износи највећа грешка 0,2 mg. или 0,10%. Резултати су подједнако добри при прању алкохолом и етером, као и при прању ацетоном, само је при употреби ацетона сушење брже.

Одређивање бакра

Бакар је одређиван на ротирајућој живиној електроди из азотно и сумпорно киселих раствора. Раствор бакра нитрата справљен је из електролитичног бакарног лима и чисте конц. азотне киселине у вишку. Раствор бакра сулфата добивен је из горњег раствора вишеструким упаравањем са конц. сумпорном киселином. Резултати постигнути из азотно киселих и сумпорно киселих раствора су подједнако добри. При употреби азотно киселих раствора додаје се још 0,5 сст. конц. азотне киселине, а растворе бакра сулфата треба закиселити са 0,5 сст. конц. сумпорне киселине. Начин рада је исти као и при одређивању живе. Ма да није увек неопходно потребно, треба ипак за свако ново одређивање употребити у електроди свежу чисту живу. Као катодна жива може се употребити и Hydrargyrum purissim. исто тако добро као и Hydrargyrum Kahlbaum (двапут дестилисана). Жива puriss. се пре употребе промућка са разблаженом азотном киселином, и онда опере водом и ацетоном и осуши. Једно одређивање око 0,2 гр. бакра траје 50 — 60 мин. при јачини струје од 0,3 — 0,4 Ампера.

ТАБЛИЦА 2.

Узето Cu	Нађено Cu	Грешка		Трајање од- ређивања	Јачина струје
гр.	гр.	mg.	%	мин.	Амп.
0,1813	0,1812	— 0,1	0,05	60	0,3
0,1813	0,1810	— 0,3	0,10	60	0,3

Одређивање цинка

Цинк је одређиван као амалгам из сумпорно - киселог раствора. Да би се добио тачно дефинисан раствор цинка сулфата растваран је металан цинк (Zincum. metall. puriss. pro analysi) у тачно израчунатој количини чисте разблажене сумпорне киселине, уз један што је могућно мањи вишак. Јачина струје је износила на почетку одређивања 0,10 Амп. и после

највише једнога сата је повећана до 0,4 Амп. Одређивање 0,2 гр. цинка траје просечно око 2 сата. За свако ново одређивање употребљена је свежа жива.

По завршетку одређивања не сме се електрода одмах извадити из раствора, јер се пре тога мора електролит постепено заменити водом. Тек после тога се прекине струја, изваде електроде и испипетира вода из стаклене шољице. При томе треба по могућству избежавати да влажан амалгам дође у додир са ваздухом, што се постиже брзим преливањем амалгама са ацетоном. Електрода се онда кратко време ротира са ацетоном да би се добро опрао амалгам. Прање свежим ацетоном се још једном понови, ацетон се отсише и амалгам брзо осуши. После кратког стајања у ваги може да се мери. Таблица 3. показује неколико резултата од извршених одређивања.

ТАБЛИЦА 3.

Узето Zn	Нађено Zn	Грешка		Јачина струје	Трајање	Прање
гр.	гр.	mg.	%	Амп.	мин.	
0,1753	0,1721	— 3,2	— 1,82	0,1 — 0,4	135	Алкохол + етер
0,1753	0,1759	+ 0,6	+ 0,34	0,1 — 0,4	125	Ацетон
0,1753	0,1758	+ 0,5	+ 0,28	0,1 — 0,4	125	"
0,1909	0,1911	+ 0,2	+ 0,10	0,1 — 0,3	145	"
0,1909	0,1913	+ 0,4	+ 0,20	0,1 — 0,3	135	"

Тешкоћа при одређивању цинка из киселог раствора састоји се у главном у томе, што је цинков амалгам непостојан према киселини, а у мањој мери и према чистим воденим растворима и према ваздуху, и шта на њега утичу алкохол, етер и ацетон. За прање цинковог амалгама не могу се употребити алкохол и етер, јер се под њиховим утицајем стварају са површине живе, црне и сиве пахуљице као што су опазили Н. Alders и А. Stähler¹⁾.

Р. Baumann²⁾ наводи у своме раду о живиној катоди да се при употреби етера, који није свеже дестилисан, за прање живе, стварају црне пахуљице, које потичу од реакције између живе и етера. Свеже дестилисан етер не реагује са живом. Као узрок те појаве он сматра винил - алкохол, који се ствара оксидацијом при дужем стајању етера. То тврђење

¹⁾ Н. Alders и А. Stähler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 2684 (1909).

²⁾ Р. Baumann, Zeitschr. f. anorg. Chemie, **74**, 315 (1912).

поткрепљује он испитивањима Th. Poleck и K. Thümmel-a¹⁾, који су доказали да је винил-алкохол стални пратилац етера. И ацетон проузрокује појаву црних и сивих пахуљица, али у далеко мањој мери од алкохола и етера. Брзим радом може утицај ацетона да се сведе до најмање мере. Ради упоређења наведено је у табlici 3. једно одређивање при коме је амалгам пран алкохолом и етером. Грешка је у томе случају, као и у многим другим, негативна.

L. G. Kollock и E. F. Smith²⁾ одређивали су цинк из раствора цинка сулфата са јачином струје од 1—3 Амп. и прали су амалгам водом, алкохолом и етером. Просечна грешка од 37 одређивања износила је — 0,1 mg.. Исто негативне резултате добили су при одређивању цинка на живи и A. H. Porter и F. C. Frary³⁾. И они су прали амалгам водом, алкохолом и етером и добили негативне резултате. Као узрок за негативне резултате наводе они, да се при прању алкохолом и етером појављује губитак и у живи и у цинку, и узимају да је тај губитак карактеристична особина цинка, пошто бакарни амалгам не показује никакав губитак. Негативне резултате сам и ја добио при прању амалгама алкохолом и етером, само изгледа да то није никаква карактеристична особина цинка, већ да губитци настају од механичког спирања реакционих продуката.

При употреби ацетона за прање амалгама грешке су скоро увек позитивне. Као први узрок за то, наводи W. Böttger⁴⁾ недовољно претходно сушење и мерење, затим недовољно сушење добивеног амалгама и најзад дифузију кисеоника са аноде и стварање цинка оксида.

Први узрок је можда оправдан при употреби различитих посуда као живиних катода, али при раду са ротирајућом живином катодом то није случај. Као прави разлози за више резултате могу се узети само недовољно прање и сушење амалгама и оксидација влажног амалгама. W. Kerp и W. Böttger⁵⁾ нису могли при испитивању цинковог амалгама

¹⁾ Th. Poleck и K. Thümmel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **22**, 2863 (1889).

²⁾ L. G. Kollock. и E. F. Smith, Transact. Amer. Electrochem. Soc. **30**.—31./10. 1908. Реферат у Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 166 (1909).

³⁾ A. H. Porter и F. C. Frary, Transact. Amer. Electrochem. Soc. **30**.—31./10. 1908. Реферат у Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 167 (1909).

⁴⁾ W. Böttger l. c.

⁵⁾ W. Kerp и W. Böttger, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 54 и 58 (1900).

да добију задовољавајуће резултате нарочито зато, што жинков амалгам увек задржава у себи течност и с тога им је ретко полазило за руком да га потпуно очисте. То специфично својство цинковог амалгама с једне стране и оксидација на ваздуху с друге стране чине да се увек добијају позитивни резултати. Употребом свеже живе при сваком одређивању, ротирањем цинковог амалгама са ацетоном у самој електроди и избегавањем дужег утицаја ваздуха на влажан амалгам, може позитивна грешка да се сведе до минимума и да се добију задовољавајући резултати.

Закључак

Конструисана је једна ротирајућа живина електрода која омогућава угодан и тачан рад са мало живе. За време рада жива је у електроди у сталном покрету.

Са том ротирајућом живином електродом извршена су тачна одређивања живе и бакра. Осим тога су извршена одређивања цинка из киселих раствора цинка сулфата, при чему су увек добивени нешто већи резултати. Узроци тих позитивних грешака су критички разматрани.

Завод за физичку хемију и електрохемију Техничког факултета у Београду.

Résumé

Une électrode rotative de mercure a été construite. Cette électrode est légère et facilement maniable. Le travail avec cette électrode se fait avec une petite quantité de mercure et avec une grande précision. Pendant le travail le mercure se trouve constamment en mouvement.

Avec cette électrode rotative de mercure on a fait les dosages de mercure et du cuivre, et on a obtenu des résultats très satisfaisants. D'autre part on a utilise cette électrode pour le dosage du zinc dans des solutions acides du sulfate de zinc; mais dans ces conditions on obtenait toujours des résultats un peu trop forts. Les causes de ces erreurs ont été discuté.

Примљено 30 октобра 1931.

Institut de chimie-physique et de l'électrochimie. Faculté technique de l'Université. Beograd.

Једна метода колориметриског одређивања езерина

од

М. Ст. Мокрањца.

Истражујући специфичне реакције за алкалоиде, што је веома важно, нарочито за токсиколошка испитивања, ја сам дошао на мисао да испробам и дејство бензидина и водоник-супер оксида на разне алкалоиде, пошто је познато да ово едињење даје са многим телима колориметријске реакције. Резултати тих мојих првих истраживања налазе се у мојој ранијој публикацији ¹⁾).

Дејством бензидина, а у присуству водоник-супер-оксида, езерин је дао врло лепу карактеристичну љубичасту боју, коју ниједан други алкалоид није показао. Ова реакција била је врло zgodна за токсиколошка испитивања, односно у опште за испитивања, где је врло тешко изоловати чист алкалоид.

У раду који ћу овде изложити, хтео сам пре свега да детаљније испитам природу саме реакције, а затим да видим може ли се иста zgodно употребити и за колориметријско, квантитативно одређивање езерина.

Дејство сирћетне киселине и њеног анхидрида на бензидин.

Прво сам узео да испитам детаљно дејство сирћетне киселине и ацетичног анхидрида на бензидин.

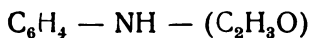
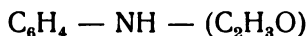
Реактив, који сам употребљавао у мом првом раду, састојао се из раствора бензидина у сирћетној киселини. Према томе требало је тражити у том раствору тело које даје са

¹⁾ Bull. Soc. Chem. biol. **10**, 905 (1928) и Гласник Хем. Др. Кр. Југ. **1**, 41 (1930).

езерином, а у присуству водоник-супер-оксида, карактеристичну љубичасту боју.

Дејство сирћетне киселине на бензидин изучавали су Strackosch, Schmidt и Schultz.

Strackosch¹⁾ је добио двочасовним кувањем раствора бензидина у сирћетној киселини, а на температури кључања, игличасте кристале диацетил-бензидина:



Schmidt и Schultz²⁾, испирујући накнадно дејство сирћетне киселине на бензидин, добили су 52 грама диацетил-бензидина полазећи од 50 гр. бензидина и $\frac{1}{2}$ литара концентрисане сирћетне киселине. Из раствора, из кога се излучио диацетил-бензидин, они су накнадно издвојили још једно ново тело: моно-ацетил-бензидин, које је имало још базичне особине, и давало са киселинама желатинасте талоге.

Strackosch је нашао да је тачка топљења диацетил-бензидина преко 300° , а Schmidt и Schultz су нашли да је иста између $317-320^\circ$, и да није јасна. А за моно-дериват последња два аутора су нашли да је тачка топљења на 199° .

Према томе, имајући ове податке, ја сам ставио себи у задатак да видим шта ће дати ова два тела са езерином и водоник-супер-оксидом, и зато сам прво справио та два тела, Прво сам направио диацетил-бензидин по Strackosch-овој методи, т. ј. кувајући ацетични раствор бензидина. Добивене игличасте кристале издвојио сам филтровањем, а раствор, из кога су се исти издвојили, оставио сам за друга истраживања, о којима ће бити речи мало доцније.

Пошто сам прво добио диацетил-бензидин по методи наведених аутора, ја сам мислио да ће се, можда, иста тела под повољнијим условима добити узимајући место сирћетне киселине, њен анхидрид у циљу ацетирања бензидиновог молекула. И збиља ја сам нашао да је ова метода добијања диацетил-бензидина згоднија из више разлога.

Проучавајући библиографију тог питања нашао сам да је поред добијања диацетил-бензидина по Strackosch-овој методи,

¹⁾ Ber. Deut. Ges. 5, 236 (1872).

²⁾ Leib, Ann 207, 332 (1891).

Pawlewski¹⁾ справio isto telo ацетилирајући бензидин помоћу тиосирћетне киселине ($\text{CH}_3 - \text{COSH}$), али нисам нашао ни један рад, где би се за исту сврху употребљавао анхидрид сирћетне киселине.

Ја сам добио диацетил-бензидин на следећи начин: потопио сам извесну количину бензидина у мало воде (ово сам учинио да бих ублажио јачину реакције), и додао сам мало сирћетног анхидрида. Реакција се врши са великим ослобођењем топлоте, и тако се добије једна густа маса. Истој сам додао нешто воде, како бих је размутио, и филтрирао на воденој пумпи. Маса на филтру добро је испрана прво топлом водом, затим алкохолом, и осушена на 105° .

Један део добивене субстанце растворио сам у кључалом алкохолу (где се иста врло слабо раствара), и из тог раствора расхлађивањем издвојили су се ситни бели кристали. Ја сам прво одредио тачку топљења добивеног белог прашка, а затим тачку топљења кристала издвојених из алкохолног раствора, и у оба случаја иста је била $330-331^\circ$. Тачка топљења је била одређена на Макиеппе-овом апарату. Затим сам на исти начин одредио тачку топљења диацетил бензидина добивеног по Strackosch-овој методи; и ови кристали су се топили на $330-331^\circ$. Према томе у оба случаја је била иста субстанца. Strackosch је у свом раду нашао да се диацетил-бензидин топи изнад 300° , не прецизирајући тачку топљења, а Schmidt и Schultz су нашли тако исто да иста није прецизна, и да се налази око $317^\circ-320^\circ$. Разлика између ових одређивања, и оних која сам ја извршио, и нашао да се ово тело топи на $330-331^\circ$, лежи свакако у томе што су горњи аутори одређивали тачку топљења по раније уобичајеним методама (нпр. капиларним цевима), где се употребљава за одређивање тачке топљења релативно знатна количина дотичног тела, и где се исто загрева дуже времена, пре но што се дође до његове тачке топљења. У овом случају испитивано тело се може делимично распасти, и тако се онда одређује тачка топљења једне смеше, па према томе иста ће бити снижена, и не прецизна. Одређивањем тачке топљења на Макиеппе-овом апарату ове се незгоде избегавају, пошто се употребљавају минималне количине материје, и пошто се одређивање тачке топљења врши тренутно, односно субстанца се баца на већ загрејану металну површину.

¹⁾ Pawlewski. Ber. Deut. Chem. Ges. 31, 662 (1898).

Најзад да би утврдио дефинитивно природу добивеног тела извршио сам елементарну анализу истога, и тако утврдио да је добивено тело збиља диацетил-бензидин.

Према томе ацетитирање помоћу сирћетног анхидрида претвара бензинид квантитативно у диацетил-бензидин. Употребивши један грам бензидина и $0,8 \text{ cm}^3$ сирћетног анхидрида (дакле готово теоријску количину) добио сам $1,25$ грама диацетил-бензидина. Дакле готово сав бензидин је претворен у диацетил бензидин. А по Schultz-у и Schmidt-у, да би се добило 52 грама овог тела, треба употребити 500 cm^3 концентрисане сирћетне киселине и кувати око два сата. Према томе добијање диацетил-бензидина погодније је помоћу сирћетног анхидрида, пошто се у том случају реакција врши без кувања, и са готово теориском количином анхидрида.

* * *

Спремивши и ди- и моно-ацетил бензидин ја сам испробао дејство њихово на езерин, а у присуству водоник-супер-оксида. Ни једно од ових тела није дало са езерином карактеристичну љубичасту боју.

Затим сам испробао дејство самог бензидина, растворивши га у алкохолу. Ни овај алкохолни раствор бензидина није дао карактеристичну љубичасту боју са езерином.

Међутим ацетични раствор бензидина активан је према езерину и пре и после издвајања диацетил-бензидина. Зато сам покушао да из тог раствора издвојим активно тело. У ту сврху течност је концентрисана, и пошто се охладила у њој се створио један желатинаст талог. Један део овог талог је растворен у сирћетној киселини, и тај раствор је дао са езерином и перхидролом карактеристичну љубичасту боју. Затим је желатинаст талог растворен у алкохолу и овај раствор испарен до сува на воденом купатилу. На дну шоље издвојили су се неки кристали, који још нису били сасвим чисти, зато су исти понова растворени у алкохолу, раствор је концентрисан, и у исти је додато нешто воде. На тај начин су се издвојили бели игличасти кристали, за које сам утврдио да се састоје из моно-ацетил-бензидина.

Затим је и раствор из кога су издвојени на горњи начин кристали моно-ацетил-бензидина испитан у погледу његовог дејства на езерин. И овај је био неактиван.

Најзад покушавајући и даље да издвојим из ацетичног раствора бензидина тело активно према езерину, ја сам овај раствор оставио да се спонтано из њега издвоје кристали у вакууму. Добивена сивкаста маса растворена је у води и у сирћетној киселини, и ти су раствори били неактивни према езерину. Ова се маса тешко раствара и у топлој води, а после концентрисања из раствора се издвајају кристали бензидина.

Из свих ових истраживања произилази да је тело, које даје љубичасту боју са езериним врло нестабилно: концентрисањем и испаравањем, чак и у вакууму оно се распада, тако да га није било могуће издвојити у кристалном облику. Међутим чак и продуженим кључањем раствора, ово се тело не распада, пошто је раствор из кога се издвоје кристали диацетил-бензидина још врло активан према езерину. Ову карактеристичну љубичасту боју са езериним мора да производи какво молекуларно једињење сирћетне киселине и бензидина, које је растворљиво у води. Наизменичним испаравањима и растварањима ово се тело распада на своје саставне делове: бензидин и сирћетну киселину.

Дејство филтрата из кога је издвојен диацетил-бензидин, добивен помоћу бензидина и сирћетног анхидрида.

Напред сам изложио како се дејством сирћетног анхидрида на бензидин, овај посљедњи претвара квантитативно у диацетил-бензидин. Ја сам затим испробао дејство раствора, из кога је издвојен диацетил-бензидин, на езерин, а у присуству водоник-супер-оксида.

Овај је раствор готово безбојан, док је раствор бензидина у сирћетној киселини обојен мрко, и зато ова боја самог сирћетног раствора бензидина може да маскира карактеристичну љубичасту боју, ако се дода већа количина реактива. Због тога сам ја у мом првом раду препоручио да се на испитивани талог не стави више од једне до две капи овог раствора и једна кап перхидрола. Исто то важи и у случају да се жели да испроба реакција са каквим раствором езерина.

Међутим ако место овог ацетичног раствора бензидина узмемо течност из које је издвојен диацетил-бензидина, добивен дејством сирћетног анхидрида на бензидин, ова незгода

отпада, пошто је тај последњи раствор готово безбојан. Али само, пошто је тај раствор нешто мање активан, то треба додати мало више реактива, и карактеристична љубичаста боја појави се после извесног времена.

Покушавајући да из овог раствора издвојим активно тело дошао сам до истог закључка као и при пробама са ацетичним раствором бензидина, то јест активно тело није било могуће изоловати.

Колориметријско - квантитативно одређивање езерина.

Колориметријска реакција коју даје езерин са горњим реагенсом, а у присуству водоник-супероксида, може се врло згодно употребити за квантитативно одређивање овог алкалоида.

Као што сам изложио ја сам добио овај реагенс на два начина: 1) растварајући на температури кључања 1 грам бензидина у 10 cc концентрисане сирћетне киселине и 30 cc воде; пошто се течност охлади допуњава се да 50 cc. Овај реагенс је мрко обојен, и, као што сам већ напоменуо, због тога не би био много погодан за колориметријско дозирање езерина.

Међутим филтрат из кога је издвојен диацетил-бензидин, добивен дејством, не сирћетне киселине, већ њеног анхидрида, на бензидин, скоро је безбојан, и зато се може врло корисно употребити за колориметријско, квантитативно одређивање езерина.

Да би се увек радило са реактивом истог састава, ја га справљам на следећи начин: 1 грам бензидина размути се у 30 cc воде и затим се дода 10 cc анхидрида сирћетне киселине. Смеша се кува пажљиво на температури кључања један минут. Пошто се охлади течност се доведе на 50 cc и филтрира се.

Да бих одредио најповољније услове за квантитативно одређивање езерина помоћу овог реагенса, извршио сам следеће опите:

Прво сам одредио утицај разних количина реактива на интензитет добивене боје: У серију епрувета са по 5 cc раствора езерин-сулфата концентрације 0,1% додао сам разне

количине реагенса и перхидрола. Тако сам дошао до закључка да су две капи перхидрола сасвим довољне у свима случајевима. У осталом, перхидрол само убрзава оксидацију и појављивање љубичасте боје. Ова последња појављује се и без перхидрола, али само после много дуже времена, и никад не дође до оног интензитета, који се постиже додавањем перхидрола.

Што се тиче најповољније количине реагенса, ја сам нашао да се, оперишући са раствором езерина концентрације 0,1%, максимум интензитета постиже са приближно 32 cc реагенса на 100 cc раствора езерина. Али како је интензитет боје, при истој концентрацији езерина, сразмеран количини додатог реагенса, очигледно је да се квантитативно одређивање може извршити и са мањим количинама реагенса, наравно под условом да се оперише под истим условима и са испитиваним раствором, као и са раствором који служи за поређење при колориметријском квантитативном одређивању.

За колориметријско одређивање узме се одређена запремина раствора непознате концентрације, дода се у исти позната количина реагенса и две капи перхидрола. Исто се учини и са раствором познате концентрације, који служи за поређење. За поредни раствор може се узети сулфат или салицилат езерина (оперишући са нешто концентрисанијим растворима езерин-сулфата добиће се са реагенсом бео талог тешко растворљивог бензидин-сулфата, у ком случају треба филтровати пре по што се приступи колоримеријском одређивању). Оба раствора се доведу на исти волумен и посматрају колориметром.

У случају доста концентрисаних раствора љубичаста боја се појави доста брзо, али са разблаженим растворима треба чекати неколико сати, па и више, да би се добио жељени интензитет. У осталом боја постаје временом све интензивнија, и обично је најзгодније извршити колориметријско одређивање 24 часа после уношења реагенса у раствор. Под таквим условима добијају се задовољавајући резултати и са растворима који не садрже више од 0,1 милиграма езерина на кубни сантиметар раствора.

Љубичаста боја постаје, као што сам поменуо, временом све интензивнија. Она мења ниансе, а после много дужег стајања (више недеља) раствор почиње да се обезбоја-

дише, и најзад у епрувети остаје жућкаст раствор, а на дну се ствара мрк талог.

Овај љубичасти раствор је био концентрисан у вакууму. По испаравању течности остаје мрк талог, који, растворен у води даје мрку течност. Дакле и ово тело љубичасте боје, добивено дејством реагенса на езерин врло је нестабилно, што се у осталом могло и предвидети.

Екстракујући љубичаст раствор разним органским растворним сретствима, констатовао сам да љубичаста боја прелази у амил алкохол, али после 12 часова раствор постаје мрк. Ова боја не прелази у етер, бензин и хлороформ.

Закључак

Из истраживања изложених у овом раду излази:

1) да се нова реакција коју сам ја нашао за езерин може врло повољно употребити за квалитативно одређивање и најмањих количина езерина, под условима изложеним у мом првом раду.

2) Испитујући дејство анхидрида сирћетне киселине на бензидин, констатовао сам да се на тај начин овај последњи квантитативно претвара у диацетил-бензидин, и ова реакција може послужити као погодна метода за добијање овог тела.

3) Филтрат, из кога је издвојен диацетил-бензидин добивен на горе изложен начин, може такође да послужи као реагенс за истраживање езерина. Са овим реактивом добија се иста љубичаста боја, као и са раствором бензидина у сирћетној киселини. На овај начин добивени реагенс има преимућство над сирћетним раствором бензидина у томе, што је безбојан, и као такав може се врло згодно употребити за квантитативно колориметријско одређивање езерина.

4) Што се тиче природе саме реакције из овог мог рада да се закључити да је активно тело из реагенса веома нестабилно, и да га није било могуће изоловати. Исти је случај и са љубичастом бојом добивеном дејством реагенса на езерин, а у присуству перхидрола.

Државна Хемиска Лабораторија Београд.

Resumé

SUR LA NATURE DE LA RÉACTION DE L'ÉSÉRINE OBTENUE
AVEC LA SOLUTION ACÉTIQUE DE BENZIDINE ET L'EAU
OXYGÉNÉE ET LA POSSIBILITÉ DE SON APPLICATION AU
DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'ÉSÉRINE,

par M. Mokragnatz.

Des recherches exposées dans le présent travail il résulte que la nouvelle réaction de l'ésérine s'applique bien, dans les conditions exposées dans mon premier travail, aux recherches qualitatives de cet alcaloïde.

En remplaçant dans la préparation du réactif benzidinique l'acide par l'anhydride acétique, j'ai constaté que la benzidine se transforme quantitativement, même à froid, en diacétylbenzidine; et c'est une méthode avantageuse pour la préparation de ce corps. La solution filtrée, provenant de la séparation de la diacétylbenzidine ainsi formée, peut, elle aussi très bien servir comme réactif pour la recherche de l'ésérine. En traitant cet alcaloïde par ce réactif, obtenu dans les conditions que j'ai précisées dans ce travail, et en présence de l'eau oxygénée, on obtient la même coloration violette caractéristique qu'avec la solution acétique de la benzidine.

Le réactif obtenu en traitant la benzidine par l'anhydride acétique présente l'avantage sur la première solution acétique de benzidine d'être presque incolore, tandis que l'autre est fortement colorée, de sorte qu'en employant ce réactif on peut en ajouter une plus grande quantité, et la coloration violette obtenue dans ces conditions peut servir très bien au dosage colorimétrique de l'ésérine.

Quant à la nature même de la réaction, il résulte des recherches exposées dans ce travail que le corps, présent dans le réactif employé (solution de la benzidine dans l'acide acétique ou bien dans l'anhydride acétique), qui donne avec l'ésérine la coloration violette, est très instable, probablement une combinaison moléculaire de la benzidine et de l'acide acétique. Ce corps se décompose dès que l'on évapore à sec le réactif, même dans le vide. Il en est de même de la matière colorée violette, c'est-à-dire du corps produit par l'action de ce réactif sur l'ésérine, en présence d'eau oxygénée.

Примљено 14 октобра 1931.

Из Хемиског Друштва Краљевине Југославије.

ИЗВЕШТАЈ

комисије за стандардизацију анализа минералних вода.

Резултати анализа минералних вода давани су раније редовно у облику различитих соли комбинацијом података добивених анализом за поједине јоне. Како су се пак поједини јони увек могли различито везивати дешавало се, да су анализе једне исте воде добијале посве различит изглед, па се нису могле упоређивати.

Да се томе злу доскочи, препоручивао је још године 1865. *K. v. Than* да се киселине и базе уносе одвојено у резултате анализа. Теорија о електролитичкој дисоцијацији (1888.) дала је томе предлогу и теоретску основицу. *E. Hintz* и *L. Grünhut* увели су изражавање резултата анализа минералних вода у облику у њима садржаних јона у немачкој бањској књизи (*Deutsches Bäderbuch. Leipzig 1907*). Овај је начин изражавања примио и *G. Nussberger* у своме прегледу минералних вода у кантону Граубинден (*Heilquellen und Bäder im Kanton Graubünden. Chur 1914.*), *K. Diem* у аустријској бањској књизи (*Osterreichisches Bäderbuch. Berlin und Wien 1914.*), примила га је публикација јапанског хигијенског завода у Токију (*Die Bäder- und Luftkurorte Japans. Tokyo 1911.*), а у принципу усвојила ју је и југословенска бањска књига 1922. године.

Пошто су у Сједињеним државама још године 1883. у лабораторији државног геолошког завода (*U. S. Geological Survey*) почели да дају резултате анализа минералних вода одвојено за киселине и базе (*F. W. Clarke: The Data of Geochemistry. Washington 1908. стр. 54*), почео је тај начин да продире и у Енглеску. Али је тек после рата Међународно

друштво за медицинску хидрологију (International Society of Medical Hydrology) у Лондону преузело иницијативу, да се тај начин изражавања уопште усвоји. *Dr. Judd Lewis* у чланку: Proposed international standards of measurements for the chemical and physical properties of medicinal waters. (Arch. of Med. Hydrology, 5, 1927, 299) даје и облик, по којем би се све анализе имале на једноличан начин давати. У октобру 1928. прихватило је друштво у Лондону по г. *Lewis*-у предложен начин изражавања анализа.

У погледу класификације минералних вода, постоји данас знатно разликање. Према основици, коју узимамо за класификацију долазимо до различитих подела. Као основица може да служи геолошко порекло (генеза), физичка и хемијска својства и терапеутске особине. Код неких подела налазимо и комбинације ових основица.

По генези њиховој могли бисмо минералне воде да делимо у јувенилне и вадозне. Ову је поделу први поставио *E. Suess*. Под јувенилним водама разумемо по њему воде, које из великих дубина долазе први пут на површину земље. Вадозне воде потичу из земаљске атмосфере. *Keilhack* је додао јувенилним и вадозним водама још и трећу групу, а то су мешовите воде, које настају комбинацијом и мешањем јувенилних и вадозних вода. Коначно додаје *Harimann* још и четврту групу, у коју би ушле воде, које постају мешањем вадозних вода са јувенилним гасом. Има још једна група минералних вода, а то су фосилне воде (*C. Михолт*). Под фосилним водама подразумевамо воде, које су додуше биле вадозне, али су из геолошких разлога остале затворене у слојевима, увек пешчаним или шљунковитим, услед таложења непропусних слојева, који су се над првима после створили. Из тих слојева у већини случајева ослобађа их тек људска рука, било намерно, било нехотице. За разлику од јувенилних и вадозних вода, које су континуиране, јер им се истекла вода стално надокнађује код фосилних вода наилазимо на дану, одређену количину, која се не може више да надокнади. Кад је та вода истекла, врело увек пресуши или му се састав воде мења. Овамо спадају све воде, које су богате јодом (*Salsomaggiore, Csiz, Hall, Tölz Heilbrunn, Iwonicz, Сисак*).

По температури деле *Hintz* и *Grünhut* воде на хладна врела (испод 20°C.) и на терме. Ове последње опет деле на

хипотерме (20—34°C.), хомеотерме (34—38°C.) и хипертерме (преко 38°C.).

Коначно се могу минералне воде класифицирати и по њиховом хемијском саставу. Ова је класификација данас најчешћа. Међутим и код ове класификације има разлика. Док на пример Американци минералне воде врстају по аниону, који превлађује (F. W. Clarke: The Data of Geochemistry. Str. 139.), а Енглези мање више по претежном катиону, дотле се француска и немачка класификација базирају и на анион и на катион. (*Hinz* и *Grünhut* у немачкој бањској књизи).

У бањској књизи коју је издало Министарство народног здравља 1922. године, предложио је Проф. А. *Шчербаков* класификацију минералних вода по њиховом хемијском саставу, која је слична класификацији *Hintza* и *Grünhuta*, али се од ње у толико разликује, што води рачуна и о терапеутским моментима.

J. Knett дао је у најновијем издању аустријске бањске књиге (*Österreichisches Bäderbuch*. Wien 1928.) класификацију минералних вода на чисто хемијској основици, која је тако детаљно разрађена, да допушта прецизну карактеристику једне минералне воде у облику нарочите формуле.

Међународно друштво за медицинску хидрологију предложило је класификацију минералних вода, која би се основала на њиховим хемијским, физичким и медицинским особинама. Од хемијских особина ушле би у класификацију: састав, мили-нормална концентрација јона (N/1000), реакција воде (као Р) и садржај гасова. Од физичких особина ушле би у класификацију: температура, радиоактивитет, осмотички притисак (хипотоничке, изотоничке и хипертоничке минералне воде), и друга својства као степен јонизације, колоидалне особине и т. д. Медицинска карактеристика треба да се оснива на аналитичким подацима и клиничком искуству те сме да обухвата само десет речи. (*International Register of Spas and Medicinal Waters*. London 1931. Str. 4).

На интернационалном конгресу за медицинску хидрологију у Будимпешти одржаном од 14. до 17. октобра 1929. нарочити одбор закључио је једногласно:

1). Да се у свакој држави изда „национални списак“ свих минералних вода у тој држави. 2. тај списак треба да садржи: а) Увод који треба да је једнак за све државе, а

публикован на народном језику (види: Register of Spas and Mineral Waters found in *** Land. London 1930.). б) Ако је потребно, нарочит увод за дотичну државу и в) Податке за поједина минерална врела према предложеном обрасцу. Да би се тај циљ постигао одбор предлаже: 1. Да се у свакој држави оснује национални комитет у вези са постојећим балеолошким и хидролошким удружењима.

2). Дужност тог комитета била би, да сакупи податке и публикује национални списак минералних вода, у који би имали да уђу само проверени подаци у облику, који Међународно друштво за медицинску хидрологију предлаже.

3). Требало би да Комитет утиче на управе појединих бања и минералних врела, да у будуће дају све податке у том облику.

За извођење тих одлука обратило се Међународно Друштво за медицинску хидрологију преко представника тога друштва за Југославију г. проф. А. Шчербакова и Хемијском друштву Краљевине Југославије са молбом за ко-операцију. Хемијско је друштво у принципу понуђену сарадњу прихватило и на својој седници од 13. маја 1930. избрало нарочиту комисију за проучавање питања о начину изражавања хемијских анализа минералних вода, а према предлогу Међународног друштва за медицинску хидрологију.

У ту комисију ушли су чланови: Проф. Др. А. Шчербаков, проф. Др. А. Леко, проф. Др. Драгољуб Јовановић, Др. Станко С. Михолић, инж. Радослав Хајдуковић и г-ђица Др. Јелена Ђорић.

Пошто је комисија проучила сав материјал поднела је Хемијском друштву следећи предлог:

1). Комисија се потпуно сложила са тим да анализе минералних вода треба изразити у јонима и то у облику, до којег се путем данашњих аналитичких метода долази. Податке анализе треба изражавати у милиграмима и милива-лима у једном литру. У другоме ступцу требало би код југословенских минералних вода да се резултат анализе изражава у хиљадитим деловима грама како се то код нас (као и у Немачкој и Аустрији) редовно чини, пошто су наши лекари на тај начин изражавања привикли. Начин изражавања у сто хиљадитим деловима може да остане за Енглеску, Америку и остале земље, где је тај начин уобичајен.

2). Комисија сматра да је табела Б. у којој су податци анализе изражени у облику соли, потпуно излишна. Место те табеле могли би се донети, да би се олакшала компарација разних минералних вода, резултати хемијске анализе у облику, који је прихватила U. S. Geological Survey, у којем су јони изражени као постотци чврсте материје (сувог остатка).

3. Уз резултате дане у милиграмима и миливалима комисија предлаже, да се хемијски састав сваке минералне воде прикаже и диаграмом, како је то учињено у немачкој бањској књизи (Deutsches Bäderbuch) и како је то изнео проф. А. Шчербаков на интернационалном конгресу за медицинску хидрологију у Лиону 1927. год. (види: Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie. Paris 1927. 1927. Т. V. № 1.).

4). Комисија користи ову прилику да обрати пажњу да је алуминијум у табели А погрешно обележен као двовалентни елемент, а исто тако у табели Б. Комисија држи да је боље, да се алуминијум и силицијум не дају у форми јона, већ у форми њихових оксида, пошто они у већини случајева и долазе у тој форми у минералним водама као колоидални раствори.

Овај начин приказивања резултата усвојен је у немачкој и аустријској бањској књизи, а тако и у књизи: Лековите воде и климатска места у краљевини Срба, Хрвата и Словенаца. Издање Министарства народног здравља Београд 1922 год.

5). Комисија налази да би у резултате анализе требало унети и количину сувог остатка код 180°C . и да би требало претворити суви остатак у сулфате.

6). Комисија налази да би специфичну тежину минералне воде требало одређивати код температуре од $0/0^{\circ}\text{C}$, уместо код $15/15^{\circ}\text{C}$., која је температура прихваћена у Register of Medicinal Waters и то из следећих разлога:

а) Врло је тешко одржати температуру константну код 15°C . У ту су сврху потребни доста компликовани и доста скупи термостати.

б) Контрола температуре треба да је врло тачна. Међутим познато је да чак и подаци нормалних термометара могу да се разликују за 0.1°C .

в) Те све тешкоће могу се мимоићи, ако се специфична тежина одређује код $0/0^{\circ}\text{C}$. према предлогу М. Reischauer-a

(Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, 14, 1912, 39), нарочито ако се употребљава пикнометар од кременог стакла.

7). Комисија изражава жељу да се тачно пропише начин анализе како за хемијско тако и за физичко испитивање који би био обавезан за анализе минералних вода. Ако истраживач хоће да употреби неки други начин анализе он га мора тачно описати.

8). Комисија је мишљења да је сада за нашу земљу једина могућна класификација према хемијском саставу. Она препоручује хемијску класификацију базирану на принципима јонске теорије, јер јони који се стварају услед електролитичке дисоцијације соли у slabим растворима које обично претстављају лековите воде, јављају се на крају крајева факторима фармакодинамичног дејства тих вода; уз то класификације базиране на јонској теорији немају никаквих самовољних претпоставака односно састава материја које се налазе у минералној води. Темеље за ову класификацију израдили су *Hintz* и *Grünhut*. Комисија препоручује јонску класификацију коју је предложио проф. А. Шчербаков а оснива се на класификацији *Hintza* и *Grünhuta* са неколико измена које се правдају са терапеутичког гледишта, а која је изложена и спроведена у југословенској бањској књизи, а објављена 1927. године у Паризу (*Annales de d'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*. 1927. T. V. №. 1).

На својој седници од 2. јуна 1930. Хемијско друштво краљевине Југославије одобрило је предлог комисије и упутило у том смислу допис Међународном друштву за медицинску хидрологију.

Од предложених измена које су изнете у горњем извештају комисије, Међународно друштво за медицинску хидрологију усвојило је тачку 5. и у таблу унело силициумову киселину у недисоцираној форми као H_2SiO_3 уместо првобитно предложеног јона SiO_3^{--} ; затим је исправило грешку што је алуминијум-јон означен као двовалентан означивши га у табели као тровалентан придржавши ипак неисправне бројне податке. Усвојена је даље и тачка 6. те је у табелу унесен суви остатак код $180^{\circ}C$., али се поткрала грешка што је тај остатак у табели означен готово једнак суми састојака у којој су карбонати дани као хидрокарбонати док би суви остатак био једнак суми састојака тек у том случају, кад би

се хидрокарбонати прерачунали у неутралне карбонате, пошто код 180°C . наступа потпуна дисоцијација свих хидрокарбоната. Остале од комисије предложене измене Међународно друштво за медицинску хидрологију није прихватило из техничких разлога.

У свом допису од 9. септембра 1931. године обратило се Међународно друштво за медицинску хидрологију Хемијском друштву краљевине Југославије са молбом да овако измењени образац за анализе минералних вода, како је штампан у *International Register of Spas and Medicinal Waters*. London 1931. прихвати и својим члановима препоручи да се при својима радовима на минералним водама по њему управљају.

Комисија за стандардизацију анализа минералних вода мишљења је да би тој молби требало удовољити, предложени образац прихватити и о томе извести Међународно друштво за медицинску хидрологију.

Београд, дне 4. новембра 1931. год.

Пажња ауторима.

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

проф. **Н. Пушин**, Кр. Александра ул., Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *резиме* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) 2) *резиме* на француском, немачком 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 изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

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

Pažnja autorima.

Redakcija Glasnika Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije moli gospodu autore da svoje rukopise šalju na adresu:

prof. **N. Pušin**, Kр. Aleksandra ul., Tehn. Fakul., Beograd.

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

Svaki 50 otisaka više staju:

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

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

БЕОГРАД

Кнез Михајлова улица, 8.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лаборато-
рије да отвара

**одељење за целокупан лабораториски и фото-
графски материјал.**

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

Engleska-Jugoslavenska DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

PROIZVODI SUHOM DESTILACIJOM

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i teh-
ničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, for-
mol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja
za impregniranje, čisti kreozot.

PROIZVODI HA PILANI:

meku jelovu, smrekovu i borovu gradju, raznovrsne
sanduke i bukovi pareni i nepareni materijal.

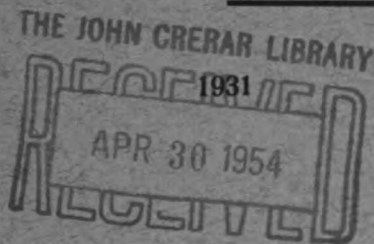
Одговорни уредник Проф. Н. Пушкин, Молерова 54.
БЕОГРАД
Штампарија „Прогрес“, Д. Н. Пијуковић — Жоржа Клемансо, 25.
1931

v. 2 complete in 4 nos.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 2.

Свеска 4.



ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

Bulletin de la Société Chimique
du Royaume de Yougoslavie

Уредник проф. Н. ПУШИН

Редакција:

Београд, Краља Александра ул., 73,
Технички Факултет.

Rédacteur prof. [N. PUŠIN,

73, Rue du Roi Alexandre,
Faculté Technique, Belgrade.

БЕОГРАД

1931

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једно-
временно и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту
и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

Чланови друштва добивају „Гласник“ бесплатно. Претплата
за нечланове износи годишње 250 динара.

САДРЖАЈ:

	Стр.
Н. А. Пушин и П. Г. Матавуљ: Индекс преламања течних смеша. I. Бинарни системи са пиперидином као компонентом	193
Miloš Mladenović: Elemonska kiselina i njeni derivati. .	201
Adolf Režek: Prilog poznavanju mineralnih voda Rogaške Slatine	213
В. М. Мићовић: О хемиској номенклатури	225

Редакциони Одбор:

Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Леко, др. В. Николић,
др. Ф. Подбрежник, проф. Н. Пушин.

Индекс преламања течних смеша.

I. Бинарни системи са пиперидином као компонентом.

ОД

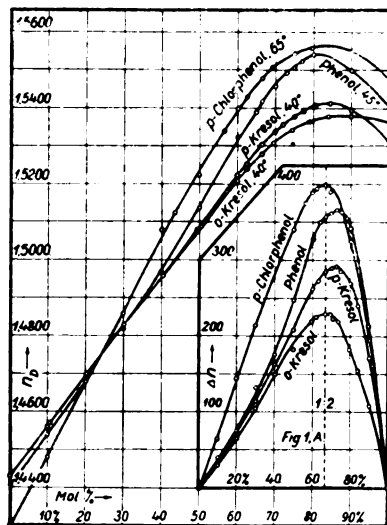
Н. А. Пушина и П. Г. Матавуља.

Као једна од метода за испитивање хемиске природе течних смеша могло би да послужи и одређивање њиховог индекса преламања. Нажалост није још позната, делимично из недостатака експерименталног материјала, веза између индекса преламања и хемиске природе бинарских система. Да би ту празнину донекле испунили, одредили смо индекс преламања једног прилично великог броја бинарских система.

Приликом рада употребљаване су само чисте супстанце („für wissenschaftliche Zwecke“), које су пре употребе наново дестилисане односно кристалисане. Сва су мерења изведена на температурама, које су изнад тачке топљења обеју компонента. Само код смеша, које би лако могле бити прехлађене, изведена су мерења и на нижим температурама. Код свих мерења одржавана је константна температура са тачношћу до $0,1^\circ$.

Код рада је употребљаван Абеов рефрактометар; стога тачност одређивања не прелази 1 до 2 јединице четврте димале. Резултати, наведени у следећим табелама, добивени су за смеше из пиперидина са различитим фенолима (фенол, п-хлорфенол, о-, м- и п-крезол, гвајакол и тимол). Концентрација смеше је изражена у молекуларним процентима.

Са Δn означена је разлика између експериментално утврђене вредности експонента преламања и вредности израчунате по правилу мешања.



Сл. 1. Индекс преламања течних смеша пиперидина са различитим фенолима.

Табела 1
пиперидин—фенол.
 $t=45^{\circ}$

Мол. проц. фенола.	n_D^{45}	Δn
0	1,4404	—
10	4540	41
20	4678	80
30	4830	132
40	4972	172
50	5143	248
60	5323	328
64.3	5390	352
66.6	5420	358
70	5456	362
72.9	5495	366
75	5511	361
77	5525	355
80	5543	343
90	5500	212
100	1,5402	—

Табела 2
пиперидин—р-хлор-фенол. $t=65^{\circ}$

Мол. проц. р-хлор-фенола.	n_D^{65}	Δn
0	1,4300	—
9.7	4482	65
19.9	4680	146
29.9	4865	215
40.3	5080	305
50	5224	340
56.4	5340	376
60.0	5398	390
62.6	5432	394
66.4	5482	399
69	5495	392
69.3	5508	390
74.9	5545	363
79.6	5560	325
90	5552	195
100	1,5480	—

Табела 3
пиперидин—о-крезол
 $t=40^{\circ}$

Мол. проц. о-крезола.	n_D^{40}	Δn
0	1,4431	—
10.6	4572	30
20.2	4704	72
30.2	4830	107
40.2	4962	148
50.4	5092	182
60.0	5310	218
62.7	5243	226
66.6	5282	229
69.5	5310	229
74.6	5348	220
79.1	5365	183
84	5382	156
90	5380	108
100	1,5366	—

Табела 4. Пиперидин — м-крезол. Темпер. 20° , 25° и 40°

Мол. % м-крезола.	n_D^{20}	Δn	n_D^{25}	Δn	n_D^{40}	Δn	$\frac{dn}{dt} \times 10^6$ у интервалу 20° до 40°
0	1,4534	—	1,4509	—	1,4431	—	515
9.5	—	—	4626	46	—	—	—
15.2	4730	64	—	—	4632	66	490
24.8	—	—	4828	110	—	—	—
30.0	4926	130	—	—	4830	133	480
40.4	—	—	5028	180	—	—	—
41.6	—	—	5060	195	—	—	—
45.5	—	—	5098	200	—	—	—
50.0	5201	231	5176	228	5100	226	505
55.3	—	—	5245	260	—	—	—
57.6	—	—	5286	271	—	—	—
59.2	—	—	5300	280	—	—	—
60.0	5343	286	5318	283	5240	277	520
63	5386	303	5358	296	5278	289	540
64.4	—	—	5374	299	—	—	—
66.7	5430	315	5401	307	5320	298	550
68.6	—	—	5414	307	—	—	—
69.4	5454	315	—	—	5348	302	530
70.0	—	—	5430	307	—	—	—
74.6	5499	315	—	—	5395	303	520
75.0	—	—	5470	303	—	—	—
80.1	5524	292	5499	287	5424	285	500
84.8	—	—	5510	258	—	—	—
89.7	—	—	5484	192	—	—	—
94.6	—	—	5440	104	—	—	—
100	1,5406	—	1,5334	—	1,5317	—	445

Табела 5.

Пиперидин—п. Кре-
зол. $t=40^{\circ}$.

Мол. % п-крезола	n_D^{40}	Δn
0	1,4431	—
10.1	4562	32
20.3	4700	80
30.3	4820	114
40.4	4960	164
49.7	5080	208
60.0	5224	263
62.7	5258	273
66.6	5306	286
70.0	5340	290
72.1	5360	291
75.0	5380	286
76.6	5394	285
79.8	5410	272
80.3	5408	268
84.6	5416	240
84.8	5418	238
90.0	5396	172
100	1,5316	—

Табела 6.

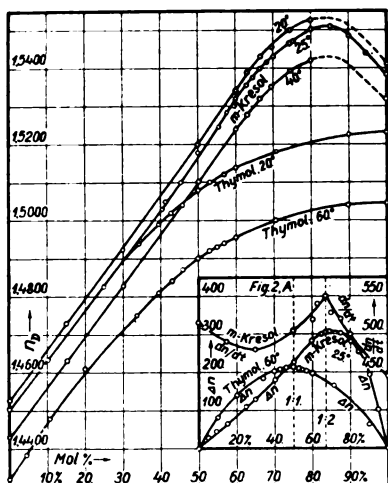
Пиперидин—Тимол. Темп. 60° и 20° .

Мол. % Тимола.	n_D^{60}	Δn	n_D^{20}	Δn	$\frac{dn}{dt} \times 10^6$ у интервалу $20^{\circ}-60^{\circ}$
0	1,4324	—	1,4534	—	520
4.9	4386	30	—	—	—
10.3	4480	83	4670	66	475
20	4610	143	4788	117	445
34	4750	185	—	—	—
39.7	4812	202	4990	182	445
42.9	4840	208	5020	190	448
46.2	4871	213	5050	196	450
49.9	4899	215	5080	201	452
52.8	4917	212	5099	200	455
55.0	4928	210	—	—	—
56.9	4940	205	5123	195	458
60.2	4957	198	5141	190	460
70.7	5000	164	5189	165	472
89.7	5038	68	5226	70	465
100	1,5044	—	1,5228	—	460

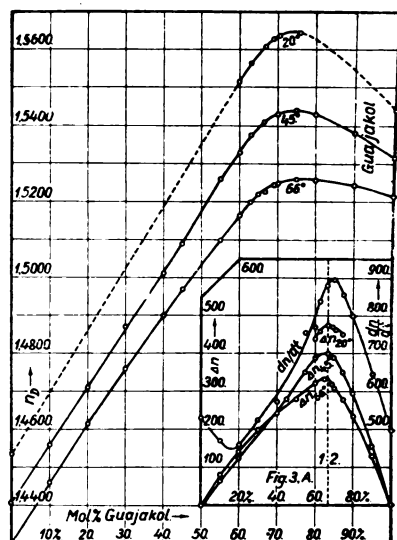
Табела 7.

Пиперидин-Гвајакол. Темп. 20° , 45° и 66° .

Мол. % Гвајакола.	n_D^{20}	Δn	n_D^{45}	Δn	n_D^{66}	Δn	$\frac{dn}{dt} \times 10^6$ у интервалу $45^{\circ}-66^{\circ}$.
0	1,4534	—	1,4406	—	1,4295	—	529
10	—	—	4558	66	4460	83	467
20	—	—	4712	128	4615	145	462
30	—	—	4870	194	4760	198	524
40	—	—	5010	242	4900	245	524
45	—	—	5090	278	4970	269	571
50	—	—	—	—	5030	283	—
55	—	—	5258	352	5100	307	752
60	5518	440	5326	390	5164	323	770
63.0	5567	462	—	—	—	—	—
63.1	—	—	5375	394	5199	325	838
65	—	—	—	—	5220	336	—
66.7	5611	473	5412	398	5228	321	876
69.0	5630	470	—	—	5244	319	—
70	—	—	5437	393	5249	311	895
70.6	5640	466	—	—	—	—	—
75.0	5644	450	5440	352	5260	282	800
80	—	—	5430	296	5262	237	857
90	—	—	5380	156	5245	128	643
100	1,5441	—	1,5318	—	1,5213	—	500



Сл. 2. Индекс преламања течних смеша пиперидина са м-крезолом и тимолом.



Сл. 3. Индекс преламања течних смеша пиперидина са гвајаколом на 20°, 45° и 66°.

Изузимајући само систем пиперидин—тимол, дијаграми свих осталих шест система показују изразити максимум, који код система са о-, м- и п-крезолом лежи код 85 мол. % крезола, са фенолом код 80 мол. % фенола, са гвајаколом код 75 мол. % гвајакола и са п-хлорфенолом код 83 мол. % п-хлорфенола. Крива $n-c$ у систему пиперидин—тимол пружа се врло конкавно према осовини концентрације, али не показује никакав максимум.

Врло је вероватно, да горе поменути максимуми стоје у вези са стварањем одређених једињења, чија је егзистенција у кристалном стању већ доказана помоћу термиске анализе. Као што је познато ¹⁾ пиперидин ствара са п-крезолом једињење чији је састав $C_5H_{11}N \cdot 2 p-C_6H_4(CH_3)OH$; са о-крезолом, фенолом, о- и п-хлорфенолом и гвајаколом он ствара једињења истог типа, т.ј. 1 мол пиперидина:2 мола фенола.

У свих пет случајева једињењима одговарају врло јасни максимуми на дијаграмима топљења са следећим температура топљења:

¹⁾ N. Pushin and L. Sladovich, Journ. Chem. Soc. London, **133**, 2474 (1928).

$C_5H_{11}N \cdot 2 C_6H_5 \cdot OH$		40°.
$C_5H_{11}N \cdot 2 p\text{-}C_6H_4Cl \cdot OH$		70°.
$C_5H_{11}N \cdot 2 o\text{-}C_6H_4(CH_3) \cdot OH$		30°.
$C_5H_{11}N \cdot 2 p\text{-}C_6H_4(CH_3) \cdot OH$		42°.
$C_5H_{11}N \cdot 2 o\text{-}C_6H_4(OCH_3) \cdot OH$		74°.

Са тимолом пиперидин ствара једињење еквимолекуларног састава, а са температуром топљења од 14°¹⁾.

Као што се из слике 1, 2 и 3 види, положаји максимума на n — c —дијаграмима не одговарају саставу једињења који је утврђен помоћу термиске анализе. Напротив, они су мање или више помакнути према компоненти са вишим индексом преламања. Слична се појава јавља и код дијаграма вискозитета, где је максимум често помакнут према компоненти са већим вискозитетом²⁾.

Ако пак на ординате не пренесемо експериментално нађену вредност индекса преламања, већ пренесемо његову разлику од вредности израчунате по правилу мешања, то ћемо добити дијаграме (Сл. 1А, 2А, 3А) са максимумима, који се са саставом једињења, као што нам то термиска анализа показује, много боље слажу. Тако на пр. у систему пиперидин—тимол лежи максимум у дијаграму Δn — c тачно код еквимолекуларног састава компонената; у систему пиперидин—гвајакол, пиперидин— p -хлорфенол и пиперидин— o -крезол код 33 мол. % пиперидина. Сва ова четири максимума потпуно се слажу са онима из термиске анализе.

У системима пиперидин—фенол, пиперидин— m -крезол и пиперидин— p -крезол максимум лежи у дијаграму Δn — c код 27—29 мол. % пиперидина, наиме помакнут је према компоненти са већим индексом преламања, тако да нам у овим случајевима ни дијаграми диференција не могу дати тачне податке о саставу насталих једињења.

Смеше пиперидина са гвајаколом, које се могу лако прехладити, испитивали смо на три различите температуре, и то на 66°, 45° и 20°, мада се једињење, које настаје, топи на 74°, а чист гвајакол на 31°. Исто тако и смеше пиперидин—

¹⁾ По необјављеним подацима Н. Пушина и И. Риковског. На другом месту биће објављени детаљни дијаграми топљења.

²⁾ Упореди на пр. Faust, Zeit. phys. Chem. **79**, 97 (1912); Kurnakov, Zeit. anorg. Chem. **135**, 81 (1924); N. Puschin und T. Pinter, Zeit. phys. Chem. [A] **142**, 211 (1929).

тимол на 60° и 20° , мада тачка топљења тимола лежи на 51° .

Из табеле 7 и сл. 3 види се да при повишењу температуре наступа опадање максимума на дијаграму $n-s$ у систему пиперидин—гвајакол, те према томе смањује се и разлика између експериментално утврђене вредности индекса преламања и вредности одређене по правилу мешања. Ова се појава може објаснити на тај начин, што се одговарајуће једињење на вишим температурама распада у компоненте, и то у толико више у колико је виша температура.

Што се тиче температурног коефицијента индекса преламања, то он представља за чисте супстанце, наведене у табелама 1—7, у испитаном интервалу (16° — 60°) једну праволинијску функцију температуре.

Промена температурног коефицијента са променом концентрације смеше испитана је само код три система. У системима пиперидин—гвајакол и пиперидин—м-крезол, где $n-s$ дијаграми показују максимум, знатно се удаљује температурни коефицијент смеше од аритметичке средине компонената, и $\frac{dn}{dt}-s$ дијаграм показује исто тако максимум. У систему пиперидин—м-крезол максимум одговара тачно саставу од 1 мола пиперидина : 2 мола—м-крезола. У систему пиперидин—гвајакол максимум је помакнут (?) на страну гвајакола, а лежи код концентрације од скоро 70 мол. % гвајакола. Коефицијент ове смеше је раван 0,000895 и превазилази аритметичку средину за скоро 80%.

Закључак.

Одређени су индекси преламања код седам система, који се састоје из пиперидина и различитих фенола (фенол, п-хлорфенол, о-, м- и п-крезол, гвајакол и тимол). Доказано је да максимум дијаграма $n-s$ не одговара саставу једињења, већ се увек помера према компоненти која јаче прелама светлост.

Боље од дијаграма $n-s$ показују састав једињења дијаграми $\Delta n-s$, где је Δn диференција између експериментално посматране вредности индекса преламања и вредности израчунате по правилу мешања.

Такође су одређени за три система температурни коефици-

цијенти индекса преламања. И ова функција стоји у врло тесној вези са хемиском природом смеше.

Сматрамо за своју пријатну дужност, да се најтоплије захвалимо г. Др. И. Риковском и г-ци инж. Б. Михајловићевој, који су нам код мерења увек помагали.

Београд, Хемиски Институт медицинског факултета.

Примљено 30 децембра 1931 г.

Résumé.

Les auteurs ont déterminé les indices de réfraction pour les sept systèmes, formés de pipéridine et des différents phénols (phénol, p-chlorphénol o-, m-, et p-crésol, guaïacol et thymol). Ils ont montré que le maximum du diagramme $n-c$ ne correspond pas à la composition du composé chimique, mais, par contre, il se déplace toujours vers le constituant, qui a le plus fort pouvoir réfringent.

Les diagrammes $\Delta n-c$, ou Δn représente la différence entre la valeur de l'indice de réfraction, fournie par l'expérience, et la valeur, calculée suivant les règles des mélanges, montrent beaucoup mieux la constitution du composé chimique.

Les auteurs ont encore déterminé, pour trois systèmes, les coefficients de température de l'indice de réfraction. Cette fonction se trouve de même dans une très étroite dépendance avec la nature chimique du mélange.

Elemonska kiselina i njeni derivati

od

Miloša Mladenovića.

Naša istraživanja elemi kiseline¹⁾ dovela su nas na osnovu novo načinjenih derivata te kiseline do toga rezultata, da je vrlo vjerovatno, da je formula elemi kiseline $C_{30}H_{46}O_3$, a ne, kako ju je postavio *Lieb* i *Schwarzl* $C_{27}H_{42}O_3$. Naša nova formula bila je fundirana specijalno na acetilnom derivatu elemi kiseline, zatim na bromhidroproduktu, kao i na produktu koji je nastao odcjep-ljenjem jedne molekule HBr iz dibromelemolske kiseline. Tim istraživanjima utvrđeno je, da se u molekuli ove kiseline nalazi karboksilna skupina, hidroksilna skupina, kao i jedna dvostruka veza.

Ovu novo postavljenu formulu bilo je potrebno još i dalje utvrditi. U tu svrhu je ponovno podvrgnut svestranom istraživa-nju oksidacioni produkt elemi kiseline, koji su *Lieb* i *Schwarzl*²⁾ priredili i nazvali elemonsom kiselinom, jer su je držali za ke-tonsku kiselinu i ako im nije uspjelo da dokažu prisutnost kar-bonilne skupine priređivanjem oksima, semikarbazona ili hidra-zona.

U svojim nedavno publiciranim radovima uspjelo je *Ružički*³⁾ i *Baueru*⁴⁾, da utvrde ketonsku prirodu elemonske kiseline. *Ru-žički* i saradnicima je uspjelo da dobiju oksim metilnog estera elemonske kiseline, dok je *Baueru* uspjelo da priredi vrlo jedno-stavnom metodom oksim same elemonske kiseline. No ta istraži-vanja još uvijek svjedoče o formuli elemolske kiseline od 27 C-atoma. O tim radnjama i o našim rezultatima sa tim substan-cama bit će govora u jednoj od idućih radnja.

¹⁾ Glasnik hemijskog društva Kraljevine Jugoslavije **2**, 139 (1931).

²⁾ Monatsh. Chem. **45**, (1924).

³⁾ Helv. chim. Acta, **XIV**, 811 (1931).

⁴⁾ Arch. f. Pharm. u. Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. **269**, 218 (1931).

U svrhu istraživanja načinjena je odmah veća količina oksidacijskoga produkta elemi kiseline i to oksidacijom sa anhidridom kromove kiseline u octenoj kiselini točno po propisu kako ga daje *Lieb* i *Schwarzl*¹⁾. Kod toga je bilo ustanovljeno, da se dobije produkt sa talištem kod 274° (nekorigovano). Prekristalizacijom iz raznih otapala nije bilo moguće to talište povisiti, nego je kod te temperature ostalo nepromijenjeno. Kod toga su produkta potvrđeni navodi Lieba o optičkom skretanju toga spoja, koji po njemu iznosi $-67,13^\circ$, dok sam ja odredio to skretanje sa $-66,82^\circ$, dakle skoro potpuno iste vrijednosti.

Elemonska kiselina je u svima organskim otapalima mnogo teže topiva od elemolske kiseline. Kristališe u vrlo finim, tankim, dugim i bezbojnim iglicama.

Kod oksidacije sa anhidridom kromove kiseline ne dobije se samo taj produkt, nego mi je uspjelo izolovati još jedan produkt, za koga se prije mislilo, da je nepromijenjena elemolska kiselina. Ovaj produkt je međutim sasvim različit od izlaznog materijala i o njemu, kao i o njegovim derivatima bit će opširno govora u jednoj od slijedećih publikacija.

Mnogim analizama (određenje C-H) na materijalu, koji je bio potpuno čist i podesan za analizu ustanovljeno je da i elemonska kiselina ima formulu u kojoj se nalazi 30 C-atoma i da prema tome dobro odgovara novo postavljenoj formuli za elemolsku kiselinu od $C_{30}H_{48}O_8$. Kvantitativno određivanje karbonske skupine, kao i određivanje molekularne težine, dale su isto tako vrijednosti, koje mnogo bolje odgovaraju formuli sa 30 C-atoma. Već je *Lieb* i *Schwarzl* kod određivanja molekularne težine po metodi Rastovoj dobio vrijednosti, koje su za ca. 60 jedinica veće od vrijednosti, koja odgovara pređašnjoj formuli elemi kiseline. Poznavajući točnost metode određivanja molekularne težine po Rastu, koja daje vrlo dobre rezultate, ovo je svakako bila suviše velika pogreška. Ti brojevi međutim vrlo dobro odgovaraju novoj formuli sa 30 C-atoma, a moja određivanja molekularne težine potpuno potvrđuju od Lieba dobiveni broj.

Prije kratkog vremena su *Ružička* i njegovi saradnici dali jednu bolju metodu za dobivanje i izolovanje elemonske kiseline. Po toj metodi dobiva se preko 50% čiste elemonske kiseline. no ta po navodima njihovim ima talište kod 264—265°, a vrijed-

¹⁾ Monatsh. Chem. 45, 53 (1924).

nosti za C-H analizom dobivene odgovaraju formuli sa 27 — C-atoma. Prema tome ta supstanca ne odgovara ni u talištu ni u analizama vrijednosti, koje sam za elemonsku kiselinu dobio. Skoro u isto vrijeme, kao i radnja Ružičke i saradnika izašla je i radnja Bauera i Dimokostoulosa o elemi kiselini. I oni daju podatke o elemonskoj kiselini, čije je talište po njima kod 274°, dakle kao i kod Lieba i mene, no čije analize daju vrijednosti za kiselinu sa 27 C-atoma.

Ja sam u svrhu kontrole ponovio oksidaciju tačno po propisima od Ružičke. Kod toga sam mogao konstatovati, da se na ovaj način zbilja dobije preko 50% čiste elemonske kiseline. No talište te kiseline bilo je odmah kod prve prekrystalizacije izpalog produkta kod 265°, a daljnom prekrystalizacijom se popelo na 274° kod koje točke je ostalo konstantno. Dobijen je i ovom metodom dakle posve isti produkt, kao i metodom po Liebu i Schwarzlu. Izgleda prema tome da je Ružička imao u rukama jedan ne po sve za analizu čisti produkt i da će to možda biti uzrok neslaganja u analizama.

Treba i na ovom mjestu da se spomene, da mi je i kod ovog načina pripreve elemonske kiseline uz samu tu kiselinu uspjelo da izolujem još jedan drugi produkt, no u dosta malim količinama o kojem će — kao što je već naprijed spomenuto — biti govora u jednoj od slijedećih publikacija.

Elemonska kiselina daje slične obojene reakcije, kao i elemolska kiselina. Tako ako se otopi u anhidridu octene kiseline i podlije sa konc. sumpornom kiselinom nastaje na dodirnoj površini te dvije tekućine intenzivno crveno obojeni prsten. Gornji se sloj nakon kratkog vremena oboji zelenkasto i pokazuje zelenu fluorescenciju. Nakon nekog vremena postaje prsten na dodirnoj površini ljubičast, a i sloj nad prstenom se nakon nekog vremena obojadiše ljubičasto. Kloroformova otopina kiseline, kojoj je dodato par kapi anhidrida octene kiseline i koja je podlita sa konc. sumpornom kiselinom pokazuje na dodirnoj površini žuti prsten, koji se nakon kratkog vremena obojadiše crveno.

Kao i elemolska tako je i elemonska kiselina nezasićenog karaktera. To se očituje u sposobnosti adicije vodika, koja je i kod ove kiseline, uspješno provedena. Promatrajući kvantitativno adiciju vodika opaženo je da se kod toga adira veća količina nego što odgovara jednom dvostrukom vezu. Potpuno razjašnjenje toga nije bilo još moguće dati. Postoji jedna vjerojatnoća,

da se kod hidriranja adira vodik na dvostruki vez i uz to da se ketonska skupina u elemenskoj kiselini reducira na alkoholsku skupinu. Međutim pokušaj da se iz hidrirane elemenske kiseline načini acetilni derivat ostali su do sada bezuspješni. Postoji još jedna druga vjerojatnost, koja se sastoji u tome, da u elemi kiselini postoje 2 dvostruka veza od kojih se jedan daje lako, a drugi teško hidrirati, a da se kod elemenske vrši i hidriranje tog drugog veza. Dalnja istraživanja, dat će valjda razjašnjenje o tom.

Hidriranjem elemenske kiseline dobiven je spoj, koji kristališe u dugim i bezbojnim iglicama, a tali se kod 293° (nekorigovano). Topi se vrlo teško za hlada u skoro svim organskim otapalima. U vrućem kloroformu, metilnom i etilnom alkoholu i octenoj kiselini se srazmjerno dosta lako otapa. Supstanca je optički aktivna i skreće ravninu polarizovanog svjetla na lijevo $[\alpha]_D^{20} = -54,69^{\circ}$ u kloroformu, a $-50,06^{\circ}$ u piridinu. Analiza ovog spoja, koju nazivam *hidroelemenskom kiselinom* daje vrijednosti koje dobro odgovaraju formuli $C_{30}H_{50}O_3$.

I hidroelemenska kiselina daje karakteristične obojene reakcije. Otopi li se malo hidroelemenske kiseline u anhidridu octene kiseline i podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, to se na dodirnoj površini dvije tečnosti odmah pojavi crveno obojeni prsten. Gornji sloj se naskoro oboji zelenkasto žuto i fluorescira zeleno. Nakon nekog vremena se gornji sloj oboji crvenkasto i ne fluorescira više. — Kloroformova otopina ove kiseline kojoj je dodato nekoliko kapi anhidrida octene kiseline i podlita sa koncentrovanom sumpornom kiselinom pokazuje nakon nekog vremena na dodirnoj površini crveno obojeni prsten.

I *Eauer* i *Dimokostoulos* su vršili hidriranje elemenske kiseline i kod toga su dobili produkt, koji se tali kod $264-265^{\circ}$. Analize ovog produkta govore za prvobitnu Liebovu formulu sa 27 C-atoma. Da li se zbilja radi o jednom drugom manje hidriranom produktu ili samo o onečišćenju produkta pokazati će kontrole ovog pokušaja, jer je u mom slučaju hidriranje vršeno pod drugim okolnostima (povišena temperatura i dulje trajanje hidriranja).

Kako bi se još bolje utvrdila bruto formula elemenske kiseline — a time u vezi i elemenske kiseline — pokušao sam da priređivanjem HBr-adicijonog produkta u toj mjeri opteretim molekulu, da bi analize tog produkta davale takove vrijednosti, iz

kojih bi se mnogo bolje dalo odlučiti o C_{27} ili C_{30} formuli. Uvađa li se u kloroformovu otopinu elemonske kiseline čišćeni i suhi bromovodik do zasićenosti, a zatim kloroform ispari na niskoj temperaturi, to preostaje jedan crvenkasto-žuto obojeni produkt, iz koga se prekrystalizacijom iz acetona dobije produkt, koji se tali konstantno kod 262° (nekorigovano), a kristališe u bezbojnim, dugim i tankim iglicama. Ovaj produkt, koga sam nazvao *bromhidroelemonska kiselina*, topi se za hlada teško u acetonu i kloroformu, dok se u vrućim otapalima mnogo lakše otapa. Za razliku od sviju do sad priređenih HBr-produkata, koji su optički inaktivni, ovaj produkt skreće ravninu polarizacije lijevo i to skretanje iznosi u smjesi acetona i alkohola $-29,35^{\circ}$, dok u kloroformu iznosi $-10,8^{\circ}$. Analize ovog produkta i to kako određivanja C i H tako i određivanja broja govore za formulu sa 30 C-atoma. I podaci određivanja molekularne težine tako isto govore za tu formulu.

Odcjepljenjem HBr-molekule iz hidroelemonske kiseline pomoću jake alkoholne kalijeve lužine uspjelo mi je da ponovno dobijem elemonsku kiselinu. Ovim načinom dobijena supstanca kristališe konstantno kod 274° (nekorigovano). Sve njene osobine su potpuno identične sa osobinama elemonske kiseline; tako na pr. bojadisane reakcije, topivost, kristalna forma. Da se zbilja radi o jednoj te istoj supstanci utvrđeno je time, što talište te supstance ostaje nepromijenjeno, ako se pomješa ta supstanca sa elemonskom kiselinom. Provedena analiza (određivanje C i H, određenje karboksilne skupine, kao i određenje molekularne težine) potvrđuje, da se zbilja radi o elemonskoj kiselini. Iz svega toga se vidi, da djelovanje bromovodika i naknadno njegovo odcepljivanje iz bromhidroelemonske kiseline ne proizvodi nikakve strukturne promjene kod ove supstance.

Eksperimentalni dio.

Izolovanje i osobine elemonske kiseline.

10 g. elemonske kiseline otopi se u 250 ccm. ledenog octa i ovoj otopini polako i uz grijanje na vodenoj kupelji dodaje otopina, koja u 200 ccm. ledenog octa sadrži 5 g. anhidrida kromne kiseline. Otopina se obojadiše zeleno. Ona se još ca. pola sata zagrijeva na vodenoj kupelji, a nakon toga se vruća otopina

uz miješanje izlije u veliku količinu vode. Kod toga ispada reakcioni produkt u formi slabo zelenkasto obojenih, velikih pahuljica. Talog se odfiltruje, dobro sa vodom ispere i suši. Suhi produkt prekrystalizuje se naizmjenično iz ledenog octa i etilnog alkohola do konstantnog tališta od 274 (nekorigovano). Korisni dobitak je prilično mali i iznosi oko 25%. Ovom oksidacijom produktu je primiješana u malim količinama još jedna druga supstanca za koju se mislilo, da predstavlja neoksidovani izlazni materijal. O toj supstanci bit će govora u jednoj od slijedećih publikacija. Elemonska kiselina topi se u vrlo mnogim organskim otapalima, kao benzolu, etilnom alkoholu, metilnom alkonolu, ledenom octu, etilnom esteru octene kiseline zahlada vrlo teško, dok se u kloroformu zahlada dosta lako otapa. U svim tim otapalima se mnogo lakše otapa kod povišene temperature. Za analizu uzeta je supstanca, koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,008 mg supstance daju	11,63 mg CO ₂	i	3,40 mg H ₂ O
3,926 " "	11,37 " "		3,68 " "
3,767 " "	10,91 " "		3,51 " "
4,088 " "	11,83 " "		3,85 " "

Izračunato za C₃₀H₄₆O₈ (454,37); C 79,23%; H 10,20%.

Nadjeno: C 79,14; 78,99; 78,93%; H 9,50; 10,49; 10,43; 10,54%.

Titracija. 10,04 mg. kiseline otopljeno je u 20 ccm prethodno neutraliziranog alkohola i potrošeno je uz fenolfalein kao indikator 1,04 ccm n/45 NaOH; 4,731 mg. kiseline potrošilo je pod istim okolnostima 1,06 n/100 NaOH.

Izračunato za C₂₉H₄₅O. COOH: 9.81% COOH. Nađeno: 10,36 i 10,08%.

Određivanje molekularne težine po metodi mikro-Rast.

0,257 mg supstance u 1,651 mg kamfora: $\Delta = 13^\circ$ (konstanta 38)

0,315 " " 2,930 " " $\Delta = 11,5^\circ$

Molekularna težina izračunata: 454,37. Nađena: 469 i 470.

Određivanje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru.

Kloroform kao otapalo. $d = 1,4829$. $p = 1,09$. $l = 100$ mm

$$\alpha_D^{20} = -1,08^\circ; [\alpha]_D^{20} = -66,82^\circ$$

Hidriranje elemonske kiseline.

Po F. Gstirneru¹⁾ otopi se 0,53 g elemonske kiseline u 30 ccm vrućeg alkohola i pomiješa sa paladijevim ugljem. Posuda za protresivanje obmota se vatom, da otopina ostaje što dulje topla i hidrira sa čistim i suhim vodikom. Hidriranje je trajalo 25 sati i potrošeno ukupno 52,4 ccm vodika (za 4 H proračunano 51,8 ccm). Otopina se odfiltrira od paladijevog ugljena i ukoncentriše na mali volumen. Kad se otopina ohladila iskristalizuje supstanca u bezbojnim dugim iglicama, koji se tale nakon nekoliko prekristalizacija konstantno kod 293° (nekorigovano).

Kod mojih pokusa uzet je ledeni ocat kao otapalo, a rađeno je za vrijeme čitavog hidriranja kod povišene temperature (ca. 100°). Uzeto je po 1 g elemonske kiseline otopljeno u 100 ccm ledenog octa i k tome je dodato 0,3 g paladijevog uglja. Potrošeni volumen vodika odgovarao je gore navedenom. Hidriranje je trajalo 14 sati i nakon toga vremena nije se ništa više vodika absorbiralo. Nakon dovršenog hidriranja je vruća otopina filtracijom oslobode a od paladijevog uglja. Kad se otopina ohladi ispada reakcioni produkt u bezbojnim, tankim i dugim iglicama. Ovaj produkt pokazuje odmah talište kod 293° i kod toga ostaje nakon višekratnih prekristalizacija. Koristan dobitak je vrlo povoljan i iznosi 70—80%. Iz matičnice dobije se još nešto supstance, ako se otapa'o destilacijom na polovicu smanji. Hidroelemonska kiselina je skoro u svima organskim otapalima za hlada vrlo teško topiva. U vrućem kloroformu i ledenom octu topi se dosta lako, a u piridinu lako i za hlada. Za analize uzeti produkt sušen je u vakuumu iznad sumporne kiseline.

3,345 mg supstance daje	9,78 mg CO ₂	i	3,31 mg H ₂ O
3,761	10,86		3,6
3,595	10,37		3,45
3,879	11,19		3,71

Izračunato za C₃₀H₅₀O₃: C 78,54%; H 11,00%.

Nadjeno: C 78,57-78,75-78,68%; H 10,91-10,74-10,74 i 10,70%.

Titracija. 5,630 mg supstance otopljeno u 20 ccm neutralizovanog alkohola i uz indikator fenolftalein potrošeno 1,24 ccm n/100 NaOH; 5,895 mg supstance potrošilo je pod istim okolnostima 1,30 ccm n/100 NaOH.

Za 1 COOH izračunato 9,82% COOH. Nađeno: 9,91 i 9,93%.

¹⁾ Disertacija, Graz 1929.

Određivanje molekularne težine po metodi mikro-Rast.

0,271 mg supstance u 2,718 mg kamfora: $\Delta = 9,4^\circ$

0,163 mg " " 1,530 " " $\Delta = 9,6^\circ$

Molekularna težina izračunata 458,4. Nađeno 404 i 422.

Određivanje specifične rotacije.

a) Kloroform kao otapalo: $d = 1,4617$; $p = 0,500$; $l = 100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,40^\circ; [\alpha]_D^{20} = -64,69^\circ.$$

b) Piridin kao otapalo: $d = 0,978$; $p = 2,2389$; $l = 100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -1,12^\circ; [\alpha]_D^{20} = -50,06^\circ.$$

Bromhidroelemonska kiselina.

2 g elemonske kiseline otope se u kloroformu i u ovu otopinu, koja se hladi sa ledom uvađa do zasićenosti suhi i čisti bromovodik. Kloroformova otopina, koja se nakon toga obojadjasala žuto-crveno ispari se kod niske temperature pomoću vakuuma. Preostaje crvenkasto obojeni ostatak, koji se nekoliko puta obrađuje sa malim količinama hladnog acetona i na taj način uklone dobrim dijelom onečišćenja. Supstanca se nakon toga prekrystalizuje iz ključalog acetona do konstantnog tališta od 262° (nekorigovano). Bromhidroelemonska kiselina kristališe u dugačkim tankim i bezbojnim iglicama, a topi se zahlađa vrlo teško u acetonu i u kloroformu, dok se u tim istim vrućim otapalima srazmjerno dosta lako otapa. Za analizu uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,242 mg supstance daju 10,52 mg CO_2 i 3,35 mg H_2O

3,948 " " " 9,77 " " 3,06 " "

3,04 " " " 9,68 " " 3,08 " "

3,059 " " " 1,103 " AgBr

5,698 " " " 2,00 " "

Izračunato za $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Br}$: C 67,25%; H 8,85%; Br 14,93%.

Nađeno: C 67,74 — 67,49 — 67,42%; H 8,84 — 8,67 i 8,83%; Br 15,39 i 14,93%.

Određivanje molekularne težine po metodi mikro-Rast.

0,360 mg supstance u 3,090 mg kamfora $\Delta = 12,5^\circ$

Molekularna težina izračunata: 545,3. Nađena: 554.

Određivanje specifične rotacije.

a) Smjesa acetona i alkohola kao otapalo: $d = 0,81893$;
 $p = 1,207$; $l = 100$ mm; $^{20}_D = -0,29^\circ$; $^{20}_D = -29,35^\circ$.

b) Kloroform kao otapalo: $d = 1,463$; $p = 0,590$; $l = 100$ mm;

$$^{20}_D = -0,15^\circ; [\alpha]^{20}_D = -10,80^\circ.$$

Ocijepljenje HBr iz bromhidroelemonske kiseline.

(Ponovno dobivanje elemonske kiseline).

0,5 g bromhidroelemonske kiseline kuha se 15 minuta na vodenoj kupelji sa ca. 30 ccm metilalkoholne kalijeve lužine (25 g KOH otopi se u 100 ccm metilnog alkohola). Otopina se ohladi i izlije u veću količinu 4%-tne sumporne kiseline. Kod toga se izluči talog u formi bijelih, velikih pahuljica; talog se od-filtruje, sa vodom ispere do negativne reakcije na sumpornu ki-selinu, suši i prekrystalizira iz acetona do konstantnog tališta kod 274° (nekorigovano). Produkt kristališe u tankim, dugim i bez-bojnim iglicama. Topi se za hlada teško u acetonu, metilnom i etilnom alkoholu, a u tim istim vrućim otapalima se dosta lako otapa. Otapa se vrlo lako u kloroformu. Beilsteinova proba na halogene ispada negativno. Pomiješan sa elemonskom kiselinom daje nepromijenjeno talište kod 274° . I bojadisane reakcije su potpuno iste sa onima kod elemonske kiseline. Za analizu uzeta je supstanca sušena u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

2,794 mg supstance daju 8,09 mg CO_2 i 2,52 mg H_2O

Izračunato za $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$; C 79,23%; H 10,20%.

Nađeno C 78,97%; H 10 10%.

Titracija: 5,04 mg supstance otopljeno u 20 ccm neut-ralizovanog alkohola potrošilo je uz fenolftalein kao indikator 1,10 ccm n/100 NaOH.

Izračunato za $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{COOH}$ 9,91% COOH . Nađeno: 9,82%.

Određivanje molekularne težine po metodi mikro-Rast.

0,248 mg supstance u 1,905 mg kamfora; $\Delta = 11,6^\circ$

Molekularna težina izračunata: 454,37; Nađena 427.

Resumé.

Da bi se potkrijepila novo postavljena formula za elemonsku kiselinu podvrgnut je i oksidacioni produkt te kiseline — elemonska kiselina — kao i neki derivati ponovnoj analizi. Kod toga je ustanovljeno, da i čista elemonska kiselina daje kod analiza vrijednosti, koje odgovaraju formuli sa 30 C— atoma. Osobine te kiseline su potpuno iste kao što ih je Lieb opisao.

Hidriranje kiseline daje produkt, koji se tali kod 293° (nekorigovano) i kristališe u dugim bezbojnim i tankim iglicama. Podaci hidriranja govore zato, da se adiraju 4 vodikova atoma. Analize ovog produkta odgovaraju formuli $C_{30}H_{50}O_3$. Hidroelemonska kiselina je optički aktivna i skreće lijevo. $[\alpha]_D^{20} = -54,69^\circ$ u kloroformu, a $-50,60^\circ$ u piridinu. Bauer i Dimokostonlos dobivaju kod hidriranja elemonske kiseline produkt, koji se tali kod 264—265°. Bit će da se u njihovom slučaju radi o nepotpuno hidriranom ili dovoljno neočišćenom produktu.

Uvađanjem bromovodika u elemonsku kiselinu dobiven je produkt, koji se tali kod 262°, a čije analize odgovaraju formuli $C_{30}H_{47}O_3Br$. Produkt je optički aktivan i skreće na lijevo i to $-29,35^\circ$ u smjesi alkohola i acetona, a $-10,8^\circ$ u kloroformu. Supstanca kristališe u dugim, bezbojnim i tankim iglicama.

Odcijepljivanjem jedne molekule HBr dobiva se produkt, koji je potpuno identičan u svim svojim osobinama sa elemonskom kiselinom. Iz toga slijedi, da djelovanjem bromovodika na elemonsku kiselinu i ponovnim njegovim odcijepljivanjem ne nastaje nikakova promjena u strukturi elemonske kiseline.

Zusammenfassung.

Die Elemonsäure und ihre Derivate

von

Miloš Mladenović.

Um die neue Formel für die Elemonsäure noch besser zu stützen, wurde das Oxydationsprodukt dieser Säure — die *Elemonsäure* — und ihre neu dargestellten Derivate einer gründlichen Untersuchung unterzogen. Es wurden die Angaben Liebs betreffend den Schmelzpunkt und anderer Eigenschaften bestätigt,

mit dem Unterschiede, dass die reine Säure bei den Analysen solche Werte gibt, welche auf die Formel $C_{30}H_{46}O_3$ stimmen.

Das Hydrierungsprodukt der Elemonsäure, welches in langen, dünnen und farblosen Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 293° (unkorr.). Es wurde beobachtet, dass bei der Hydrierung 4 H-Atome aufgenommen wurden, was entweder für 2 Doppelbindungen spricht oder für eine Doppelbindung und Reduktion der Keto-gruppe zur sekundär-alkoholischen Gruppe. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang aber nicht. Das hydrierte Produkt ist optisch-aktiv, dreht links und die Drehung beträgt im Chloroform $-54,69^\circ$ und im Pyridin $-50,06^\circ$. Die Analysenergebnisse sprechen für eine Formel $C_{30}H_{50}O_3$.

Durch Anlagerung von HBr bekommt man die Bromhydroelemonsäure, welche bei 262° schmilzt, in langen, farblosen und dünnen Nadeln kristallisiert und linksdrehend ist. Die Drehung beträgt im Aceton-Alkoholgemisch $-29,35^\circ$ und im Chloroform $-10,8^\circ$. Die Analysenergebnisse stimmen auf eine Formel $C_{30}H_{47}O_3Br$.

Durch Abspaltung von einem Molekül HBr aus der Bromhydroelemonsäure bekommt man ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften vollkommen mit der Elemonsäure übereinstimmt. Das wird noch durch die Analysenergebnisse bestätigt. Diese Darstellung gibt Beweis dafür, dass durch die Anlagerung von HBr an die Elemonsäure und darauffolgende Spaltung des HBr gar keine Strukturänderung eintritt.

Iz Medicinskog Kemijskog Instituta univerziteta u Zagrebu.
Upravnik prof. Dr. F. Bubanović.

Примљено 10 новембра 1931.

Prilog poznavanju mineralnih voda Rogaške Slatine

od

Adolfa Režeka.

O postanku i karakteru mineralizacije mineralnih voda alkaličnih kiselica, kojima pripadaju i Rogaške vode, mišljenja su danas podvojena. Za moje razmatranje držim, da je dovoljno ako se spomene tumačenje geologa J. Knetta, koji je izveo 1907. godine pregradnju izvora mineralnih voda Rogaške Slatine i mišljenje kojega daje A. Heim.

Po J. Knettu¹⁾ postanak je alkaličnih kiselica jednim dijelom vulkanske prirode. Po njegovom „Mischphänomen“ juvénilna voda kao jedna od komponenata tih mineralnih voda donosi iz dubina ugljičnu kiselinu vulkanskog karaktera i time povećaje topivu snagu i drugoj komponenti, t. j. vadoznoj vodi. Ovako složena voda mineralizuje se otapajući kameni materijal na kojega putem do površine nailazi.

Po A. Heimu²⁾ ne mineralizuje se voda na račun djelovanja u vodi otopljene ugljične kiseline vulkanskog porijekla, nego čitav proces mineralizacije obavlja uglavnom samo površna voda i to uz pomoć kisika, kojega sadržaje i kojim onda dolazeći u kontakt sa piritima oksidira piritiski sumpor do sumporne kiseline. Tako nastala sumporna kiselina vrši otapanje ostalih minerala (karbonata), koji se zadese na putu ovakve vode, pa se na taj način stvara slobodna ugljična kiselina i sulfati. Pirit, koji je veoma raširen trebao bi, da se nalazi u karbonskim škriljevcima. Na ovo posljednje tumačenje postanka alkaličnih kiselica svratio je kod nas osobitu pažnju S. Miholić ispitujući mineralne vode

¹⁾ J. Knett: Geologisch-quellentechnische Verhältnisse von Rohitsch. Sauerbrunn. Wiener klinische Wochenschrift **22**, 30 (1909). str. 16.

²⁾ A. Heim: Geologie der Schweiz. Bd. II. 2. Leipzig, 1922. Po S. Miholiću: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Donjoj Kostrivnici. Glasnik Hemis. Društva Kr. Jugoslavije **1**, 2 (1930).

Donje Kostrivnice¹⁾ i Gornjeg Gabernika²⁾). Svoja istraživanja uputio je na dokaz geološke veze između spomenutih karbonskih škriljevaca i mineralnih vrela, odnosno na dokaz pirita i produkata oksidacije pirita u tim škriljercima.

O promjeni koncentracije dao je svoje mišljenje J. Knett³⁾. Po njemu je promjena koncentracije osjetljiva funkcija visine vode (zrcala) u bazenu. Ta visina reguliše svojim hidrostatskim tlakom veći, odnosno manji priliv nove vode. Prema tome umjetno izazvana promjena visine vode u rezervoaru (eksploatacijom) nalazi odraz i u promjeni koncentracije.

O samim vrelima treba spomenuti, da su do godine 1907. bila u Rogaškoj Slatini slijedeća vrela mineralne vode: najstarije vrelo Tempel, zatim α , β i γ , Styria (izolovana 1884.), zatim Josipovo, Ferdinandovo, Gothardovo i Šumsko vrelo. Eksploatirani su uglavnom samo izvori Tempel i Styria.

Krajem oktobra 1907. godine započelo se sa radovima na opsežnoj pregradnji mineralnih vrela Rogaške Slatine. Sve te poslove izveo je već spomenuti geolog J. Knett završivši ih uglavnom krajem sezone 1908. godine. Tom prilikom složeno je novo jako koncentrovano vrelo Donat. Staro vrelo Tempel izgleda, da se je tom zgodom sasvim izmijenilo i to, koliko sam mogao doznati iz podataka u upravi Lječilišta (bilješke J. Knetta i tadanjeg ravnatelja Dr. Mullia) tako, da su se stara vrela β i γ izgubila vjerojatno na račun današnjeg vrela Tempel A., a vrelo α na račun današnjeg Tempel B., dok je staro vrelo Tempel, koje je kako se razabire iz starih podataka J. A. Süessa⁴⁾, L. Vesta⁵⁾, M. Buchnera⁶⁾ i E. Ludviga, Panzera i E. Zdareka⁷⁾ o suhom ostatku, bilo prilično koncentrovano, ušlo po svojoj prilici u sastav novo složenog jako koncentrovanog vrela Donat.

Od godine 1908. pa nepromijenjeno do danas ima Rogaška Slatina tri glavna vrela mineralne vode, koja se danas obilno eksploatišu. To su:

¹⁾ S. Miholić: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Donjoj Kostrivnici. Glasnik Hemis. Društva Kr. Jugoslavije 1, 25. (1930).

²⁾ S. Miholić: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Gornjem Gaberniku. Glasnik Hemis. Društva Kr. Jugoslavije 2, 33, (1931).

³⁾ J. Knett: Loc. cit. str. 17.

⁴⁾ J. S. Süess: Chemisch-physikalische Untersuchung des Rohitscher-Sauerbrunnens. Graz 1803.

⁵⁾ M. Macher: Physikalisch-medizinische Beschreibung der Sauerbrunn. Wien-Graz, 1823, str. 15.

⁶⁾ Podaci iz uprave Lječilišta.

⁷⁾ E. Ludvig, T. Panzer i E. Zdarek: analiza vode Tempel iz 1905. Oesterreichisches Bäderbuch, 1914. str. 254.

1. Tempel, sa dva vrela A i B; karakter mineralizacije obih voda sasvim je jednak, tek je neznatna razlika u koncentraciji.

2. Styria. Voda je Styrie po koncentraciji približno jednaka vodi Tempela A, ali je bogatija na natriju, magneziju, odnosno sulfatima.

3. Donat, sa dva vrela A i B; obe su vode i po karakteru mineralizacije i po koncentraciji potpuno jednake.

Dosadašnja istraživanja.

Pošto sam iz praktičkih razloga moj eksperimentalni rad vezao na vrela Tempel A i Donat A, kao na reprezentativna vrela Rogaške Slatine, to ću i kod donošenja starijih podataka o kemijskoj slici tih voda skrenuti pažnju prvenstveno na ta dva vrela.

Od godine 1908., pa nekako do sredine 1914. godine, t. j. do pred početak rata, mineralne vode Rogaške Slatine stalno su kemijski ispitivane, pa su iz te dobe o kemijskoj slici tih voda ostali vrlo bogati podaci. Unutar tih 7 godina određivan je po jedanput mjesečno, a koji puta i više: suhi ostatak, čvrsto vezana ugljična kiselina i sulfati. Određivanja radio je do godine 1910. E. Hotter¹⁾, a dalje do sredine 1914. B. Hertz, bivši apotekar u Rogaškoj Slatini. Od toga vremena, pa do mjeseca jula 1931. godine, t. j. do mog eksperimentalnog rada nijesu vršena ovakova kontrolna kemijska određivanja, nego samo nekoliko povremenih cijelokupnih kemijskih analiza. Rezultate određivanja Hottera i Hertza iznosim u tablicama I i II. U tablici I nalaze se

TABELA I.

Godina	TEMPEL — A			DONAT — A		
	Suhi ostatak	Čvrsto vezana CO ₂	Sulfat	Suhi ostatak	Čvrsto vezana CO ₂	Sulfat
1908	5,174	1,6500	0,8472	10,906	2,8160	1,8316
	3,436	1,1086	0,4953	6,320	1,9690	1,1299
1909	4,194	1,2760	0,6962	8,286	2,4653	1,5692
	3,533	1,1263	0,4804	4,237	1,2614	0,8744
1910	3,824	1,2389	0,6503	8,482	2,6355	1,6114
	3,084	1,0359	0,4629	5,910	1,9597	1,0249
1911	3,987	1,2584	0,6752	7,860	2,5036	1,5806
	3,084	0,9856	0,4574	6,705	2,0954	1,2551
1912	3,825	1,1704	0,6738	8,415	2,6356	1,7907
	2,842	0,8844	0,4776	6,603	2,0118	1,2113
1913	3,715	1,1672	0,6111	8,730	2,5660	1,7110
	2,542	0,9144	0,5123	6,373	1,8213	1,2506
1914	3,586	1,1793	0,6422	8,735	2,5572	1,6760
	2,673	0,8413	0,4679	6,876	1,8418	1,3182

¹⁾ Podaci iz uprave Lječilišta.

maksimalne, odnosno minimalne vrijednosti određivanih tvari (grami u jednoj litri vode), a u tablici II srednje vrijednosti svih određenja za pojedine godine.

TABELA II.

Godina	TEMPEL — A			DONAT — A		
	Suhi ostatak	Čvrsto vezana CO ₂	Sulfat	Suhi ostatak	Čvrsto vezana CO ₂	Sulfat
1908	4,230	1,3090	0,6876	8,595	2,4731	1,6366
1909	3,819	1,1927	0,5803	7,252	2,1366	1,3324
1910	3,378	1,1205	0,5478	7,563	2,3032	1,3872
1911	3,454	1,1178	0,5676	7,414	2,2590	1,4433
1912	3,255	1,0338	0,5367	7,550	2,2730	1,5412
1913	3,268	1,0375	0,5610	7,790	2,3574	1,5439
1914	3,177	1,0174	0,5714	7,350	2,0904	1,4374

Kako se iz tabela razabire, kontrolne analize pokazuju izvjesnu fluktuaciju u koncentraciji imenovanih mineralnih voda. Kod ekstremno velikih vrijednosti za fluktuaciju primjećuju autori u svojim bilješkama, da su uzorke voda za te analize uzimali poslije jakih i dugotrajnih kiša ili naglog kopnenja snijega. Osim toga i potres, koji je zadesio Rogašku Slatinu 8. oktobra 1909. godine nije bio bez posljedica¹⁾. Količina ugljikovog dvokisa u svima se vrelima u prvi mah povećala, a nakon toga nastupilo je opadanje mineralizacije kod vrela Donat A, koje je 22. novembra 1909. godine dostiglo svoju najnižu vrijednost (5,237 g), da se tek kasnije opet digne na prvobitnu veličinu. U isto vrijeme kod vode vrela Tempel A nije zamjećena nikakova promjena koncentracije.

Godine 1908. izvedena je po E. Ludwigu i E. Zdareku²⁾ prva kompletna kemijska analiza novog vrela Donat. Uzorak vode uzet je na vrelu 19. decembra. 18. decembra na večer bila je temperatura vode 11,2°C. Analizu daje tabela III, 1.

Iste godine analizovao je Tempel A i Donat A R. Pum³⁾. Za vodu Tempel A iznosio je suhi ostatak 3,514 g, SO₄'' 0,6535 g, Cl' 0,0319 g. Za vodu Donat A iznosio je suhi ostatak 8,0446 g, SO₄'' 1,8555 g, Cl' 0,0557 g u jednoj litri vode.

Kod rezultata za godinu 1908. treba imati na umu, da su

¹⁾ Hoernes: „Tagespost“ Graz, 12. X. 1909. 283.

²⁾ E. Ludwig i E. Zdarek: Chemische und physikalische Untersuchung des Mineralwassers der Donatquelle in Rohitsch Sauerbrunn. Wiener klinische Wochenschrift 22, 30. 1909.

³⁾ Podaci iz uprave Lječilišta.

TABELA III.

	1.	2.	3.
	Donat A	Tempel A	Donat A
Suhi ostatak	7,9449	3,4200	6,8090
Slobodna CO ₂	2,02810	0,7546	0,6028
Ukupna CO ₂			4,9257
K ⁺	0,02964	0,0764	0,0371
Na ⁺	1,45286	0,7073	1,3004
Li ⁺	0,00033	0,00193	0,00015
NH ₄ ⁺	0,00264	0,0016	0,0016
Ca ⁺⁺	1,17182	0,3215	0,2853
Sr ⁺⁺	0,00042		
Mg ⁺⁺	0,95585	0,2889	0,6572
Fe ⁺⁺	0,00266	0,01963	0,00474
Mn ⁺⁺	0,00054		
Al ⁺⁺⁺	0,00005	0,00317	0,000013
Cl ⁻	0,06330	0,0228	0,05279
Br ⁻	0,00007	0,00063	0,00074
J ⁻	0,00013	tragovi	0,000064
SO ₄ ^{''}	1,91948	0,6155	1,45304
HPO ₄ ^{''}	0,00055	0,01373	0,00052
HCO ₃ [']	6,69063	2,0900	4,2680
HBO ₂	0,00863		
H ₂ SiO ₃	0,06468	0,01546	0,0581
			0,04147
			0,07686

vrela još i u toj godini bila kroz dulje vremena uznemirivana pregradnjom i geološkim proučavanjem.

Prvu celokupnu kemijsku analizu sviji mineralnih voda Rogaške Slatine poslije rata izveo je godine 1921. N. Ambrož ¹⁾. Uzorke voda uzeo je direktno na vrelima 1. juna iste godine. Rezultate analiza pokazuje tabela III 2.

Posljednju cjelokupnu kemijsku analizu Rogaških mineralnih voda izveo je 1926—1928 godine H. Mohorčić ¹⁾. Uzorak vode za Tempel A uzeo je 20 marta i to ne na vreli, nego na naljevaonici. Temperatura vode bila je 10,5° C. Uzorak vode za Donat A uzeo je na izvoru 12 decembra 1928. godine. Temperatura vode bila je 11,3° C. Rezultat analize daje tabela III 3.

Rezultati analiza u godini 1931.

Svrha mojih opažanja i eksperimentalnog rada bila je, da se odredi gornja, odnosno donja granica, t. j. maksimum i minimum koncentracije za imenovane vode i da se na osnovu dobivenih podataka i komparacijom ovih mojih s ranijim sličnim podacima dobije jasna slika o promjeni koncentracije mineralnih voda Rogaške Slatine, pa prema tome i o kvalitetu tih voda.

Da bi dobio sve potrebne podatke izveo sam poslije stanke od 17 godina ponovno jednu seriju kontrolnih kemijskih odre-

¹⁾ Podaci iz uprave Lječilišta.

đenja, kakova su bila izvođena i ranije po Hotteru i Hertzu, ali s tom razlikom, što sam određivao još i slobodnu ugljičnu kiselinu i kloride i što određivanja nijesam vršio mjesečno po jedanput, nego u razmaku od 3 dana, a kroz ukupno vrijeme od 2 mjeseca. Osim toga skrenuo sam pažnju istovremeno, a u koliko mi je to bilo najviše moguće i na podatke o oborinama, temperaturi u jami, vani, pa temperaturi vode, zatim kapacitetu, visini vode u bazenu i eksploataciji. Određenja vršena su u vremenu od 25. jula do 26. septembra te godine, pa su prema tome izvedena ukupno 22 određenja. U ovo vrijeme vrela su bila izložena jakoj eksploataciji, jer je to doba glavne sezone.

Potrebnu vodu uzimao sam svakog trećeg dana u 8 sati u jutro direktno na vrelo (u jami) sa najnižeg mjesta bazena, a kod različitih visina vode. Istovremeno mjerena je temperatura, kapacitet i t. d. Kod rada služio sam se uobičajnim analitičkim metodama¹⁾.

Brojčane vrijednosti svih kemijskih određenja, kao i ostalih opažanja dajem u tabeli IV. i V. Podaci zajednički obim vrelima nalaze se u tabeli V. Potcrtane brojke znače maksimum, odnosno minimum za neko određenje. Brojevi pod „kapacitet“ znače broj sekunda, koje su potrebne, da vrelo izbaci jedan litar vode. U tabeli nalaze se samo srednje vrijednosti kapaciteta za pojedini mjesec. Brojevi pod „eksploatacija“ znače broj litara vode, koja je vrelo oduzeta kroz vrijeme od 3 dana. Podaci za vrelo Donat su manjkavi, jer je mjerenje eksploatacije bilo veoma otežcano. Visina vode u rezervoaru izražena je u centimetrima, a oborine u mm za vrijeme od 3 dana. U posljednja dva horizontalna reda tabele, nalaze se srednje vrijednosti svih određenja, odnosno srednje vrijednosti sume maksimuma i minimuma. Sve su vrijednosti kemijskih određenja date u gramima za jednu litru vode.

Uzme li se da približno normalnoj vrijednosti za koncentraciju nekog sastavnog dijela imenovanih voda najbolje odgovara srednja vrijednost (srednja koncentracija) mnogobrojnih određenja, to se uz pomoć srednjih vrijednosti svih maksimuma i srednjih vrijednosti svih minimuma u takovim određenjima, može doći i do srednjih graničnih vrijednosti (srednji minimum i srednji

¹⁾ R. Fresenius: Anleitung zur Qualitativen Chemischen Analyse. Bd. II—H. Kionka: Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässer und Mineralquellen (Abderhalden: Handbuch 1928. Abt. IV, Teil 8, Heft 8).

TABELA IV.

		T	E	M	P	E	L	— A		
Dan	Mesec	Tem- perat. vode	Kapa- citet	Visina vode u bazenu	Eks- ploata- cija	Suhi ostatak	Ugljična slo- bodna	kisel. čvrsto vezana	Klorid	Sulfat
25	VII	11,—		68	20320	3,380	0,5630	1,0293	0,0347	0,6752
28	"	10,8		70	30950	3,280	0,8144	1,1730	0,0547	0,5537
31	VIII	"	23	54	29530	3,261	0,6864	1,0934	0,0382	0,6531
3		"		70	19500	2,240	0,6827	1,2136	0,0500	0,6511
6	"	"		58	30510	3,240	0,7304	1,0674	0,0521	0,5810
9	"	"		56	15880	3,360	0,6850	1,0329	0,0531	0,6192
12	"	"		50	31610	3,384	0,7119	1,0921	0,0536	0,5682
15	"	"		60	20740	3,360	0,7690	1,0150	0,0420	0,5672
18	"	"		65	22150	3,298	0,7488	1,0213	0,0447	0,5591
21	"	"		56	36280	3,232	0,7245	1,0911	0,0500	0,5630
24	"	"		73	19540	3,350	0,6421	1,0252	0,0587	0,5452
27	"	"		58	29080	3,343	0,7128	1,0181	0,0582	0,5573
30	"	"	24,6	70	19380	3,329	0,6832	1,0164	0,0420	0,5421
2	IX	11		47	24360	3,365	0,6800	1,0210	0,0413	0,5436
5	"	"		47	23760	3,378	1,4080	1,0120	0,0472	0,7111
8	"	"		70	9100	3,360	0,9680	1,0120	0,0360	0,7317
11	"	"		60	25440	3,240	0,9888	1,2320	0,0525	1,7012
14	"	"		70	14220	3,408	1,4080	1,0470	0,0496	0,7012
17	"	"		75	25720	3,200	1,6720	0,9900	0,0475	0,6354
20	"	"		58	17030	3,280	1,2320	1,0120	0,0411	0,6782
23	"	"		57	20900	3,416	0,9680	0,9900	0,0460	0,6881
26	"	"	20	75	29480	3,400	1,1015	1,0324	0,0427	0,6805
Srednja vred- nost svih od- ređenja		10,9	22,8	62	23799	3,322	0,8897	1,0562	0,0493	0,6230
Srednja vred- nost + i —						3,308	1,1175	1,1018	0,0467	0,6369

maksimum) unutar kojih se kreće promjena spomenute srednje koncentracije. Za naše vode, uzevši u obzir i određenja Hottera i Hertza, tako dobivene vrijednosti nalaze se u tabeli VI.

Iz svih prikupljenih podataka razabire se, da kod pojedinih analiza dolazimo koji puta do rezultata, koji leže i van pomenutih srednjih graničnih vrijednosti, no odstupanja nijesu velika. Veliko skretanje od srednjih graničnih vrijednosti obično je posljedica djelovanja izvjesnih faktora (pregrađivanje vrela, potres i obilne oborine). Voda srednje koncentracije Tempel A ima veći maksimum, a manji minimum, dok naprotiv voda velike koncentracije Donat A ima manji maksimum, a veći minimum u promjenama srednje koncentracije. Izuzetak čine kloridi za vodu Tempel A, odnosno slobodna ugljična kiselina za vodu Donat A.

TABELA V.

Oborine	Temperatura uzduha		Tem- perat. vode	Kapa- citet	Visina vode u bazenu	Eks- ploatacija	Suhli ostatak	A	T	— A	
	U jami	vani						Ugljična slobodna	kiselina čvrsto vezana	Klorid	Sulfat
36,8	12,2	15	11,2		41		7,840	0,6784	2,3019	0,0624	1,7093
	12,4	15	11,4		41		8,060	0,7744	2,1798	0,0725	1,7781
	12,1	16	11,6	265,8	39		7,662	0,8448	2,4369	0,0685	1,7792
	12,4	20	11,6		37		8,010	0,6750	2,1391	0,0714	1,7490
	12,6	20	11,6		38	500	7,800	0,3960	1,9073	0,0695	1,4852
16,8	12,8	18	11,8		34	500	8,140	0,3894	1,9113	0,0748	1,4901
8,1	13	11	11,8		42	1000	8,224	0,7105	2,5117	0,0797	1,8770
7,0	13	17	12		33		8,200	0,6932	2,4315	0,0690	1,8455
7,1	13	14	"		41		8,200	0,7019	2,4131	0,0750	1,8625
	13	18	"		45	500	7,992	0,7134	2,3104	0,0697	1,7972
26,1	13	15	"		42	2100	8,100	0,7200	2,2880	0,0717	1,7866
22,2	13	10	"		40		7,880	0,6739	2,2630	0,0710	1,9292
	13	11	"	261,6	41		8,040	0,7235	2,4860	0,0700	1,7943
8,6	13	14	"		32	200	8,051	0,7413	2,4411	0,0700	1,7911
2,6	13	14	"		32		8,056	1,0120	2,5080	0,0770	1,1959
28,4	13	12	"		38		7,864	1,0560	2,6620	0,0547	1,9160
2,7	13	9	"		38	500	8,174	0,9680	2,4640	0,0765	1,9164
35,1	13	7	"		41	1500	8,336	0,9680	2,2620	0,0736	1,8854
14,1	13	10	"		36		8,160	1,2320	2,4200	0,0697	1,8765
2,1	13	11	"		39		8,060	1,0560	2,4640	0,0588	1,8964
33,6	13	6	"		36	175	8,120	0,9680	2,5300	0,0708	1,9225
0,3	12,8	5	"	260	40		8,109	1,5870	2,5103	0,0700	1,9113
1,1	12,8	13	11,8	262,7	38	317	8,050	0,8228	2,3611	0,0702	1,7811
							7,999	0,9882	2,2846	0,0672	1,5620

T A B E L A VI.

	T E M P E L — A		D O N A T — A		
	Suhi ostatak	Ugljična kiselina slo- bodna	čvrsto vezana	Klorid	Sulfat
Srednja vri- jednost svih određenja ..	3,485	0,8897	1,1106	0,04 3	0,5844
Srednja vri- jednost svih maksimuma.	3,940	1,6720	1,2820	0,0587	0,6909
Srednja vri- jednost svih minimuma .	3,049	0,5630	0,9858	0,0347	0,4845
Srednji mak- simum	0,455	0,7823	0,1714	0,0094	0,1065
Srednji mini- mum	0,436	0,3267	0,1248	0,0146	0,0999
					0,0999
					0,0155
					0,3641

Izrazimo li srednji maksimum, odnosno srednji minimum u postocima, dobivamo vrijednosti u tabeli VII.

T A B E L A VII.

	T E M P E L — A		D O N A T — A		
	Suhi ostatak	Ugljična kiselina slo- bodna	čvrsto vezana	Klorid	Sulfat
Srednji mak- simum	13,06	87,92	15,44	19,07	18,23
Srednji mini- mum	12,53	36,75	11,24	29,60	17,09
Ukupno ...	25,59	124,67	26,68	48,67	35,32
					31,27
					145,55
					35,57
					36,70

Slobodna ugljična kiselina kod obih voda pokazuje najveću sklonost promjenama (po analizi E. Ludwiga i E. Zdareka za Donat iznosila je preko 2 grama).

Ispita li se s druge strane međusobna veza između rezultata kemijskih određenja i imenovanih faktora, za koje se pretpostavilo, da bi mogli utjecati na promjenu koncentracije, primjetit će se, da je u rezultatima specijalno mojih određenja napadno, što kod voda Tempel A i Donat A relativno veće vrijednosti za koncentraciju padaju u vrijeme obilnijih oborina (cijeli septembar bio je prilično kišovit). Nameće se misao, da manje količine oborina ne mijenjaju osjetljivo koncentraciju, obilnije oborine, da izazivlju pomicanje koncentracije na više, dok ekstremno velike količine oborina izazivlju vidljivi pad koncentracije. Kod velikog pada koncentracije uz male vrijednosti za suhi ostatak redovno se nalaze i male vrijednosti sa ostale sastavne dijelove. Osim toga veliki je pad obično istovremen za vode obih vrela. U mojim određenjima nema ni jedan veliki pad koncentracije, pa se uz vrijednosti minimuma za suhi ostatak ne nalaze i vrijednosti minimuma drugih sastavnih dijelova. Interesantno je još i to, da kod običnih ali nešto većih promjena, većim vrijednostima za suhi ostatak ne odgovaraju uvijek veće vrijednosti drugih sastavnih dijelova, koji su određivani u ovoj radnji.

Za eksploataciju treba spomenuti, da je kod vrela Tempel A osobito velika i da znatno utječe na visinu vode u rezervoaru, pa po tome prema mišljenju J. Knetta i na ukupnu koncentraciju. Međutim u odnosu tih triju faktora nijesam našao kakove pravilnosti, koja bi upućivala na zasebno djelovanje kojega od njih triju.

Kapacitet vrela s porastom oborina (veće količine) polagano i neznatno raste. Temperatura imenovanih voda mijenja se godišnjom dobom u tako neznatnim vrijednostima, da te vrijednosti jedva dolaze u obzir kod promjene koncentracije.

Zaključak.

Na osnovi svega, što je do sada izneseno o mineralnim vodama, vrela Tempel A i Donat A Rogaške Slatine, može se reći:

1. Koncentracija pomenutih mineralnih voda nalazi se u

neprekidnoj vibraciji, koja je po svojim uzrocima veoma zamršen pojav.

2. Koncentracija i temperatura mineralnih voda Rogaške Slatine i to slabije koncentrovane vode sa vrela Tempel A i jako koncentrovane sa vrela Donat A nije se promijenila u vremenu od 24 godine, t. j. od godine 1907., kada su ta dva vrela izolovana, pa do danas.

Medicinski Kemijski Institut Kr. univerziteta u Zagrebu. Upravnik prof. Dr. Fran Bubanović.

Zusammenfassung.

Der Autor hat auf Grund der zahlreich ausgeführten Bestimmungen des Trockenrückstandes, der freien und festgebundenen Kohlensäure, der Sulfate und Chloride, sowie auf Grund der Angaben über die Niederschläge, Temperatur, Exploitation, Kapazität und der Höhe des Wasser-niveau's im Reservoir die mittlere Konzentration, respective das Maximum und Minimum für die Vibration der mittleren Konzentration der Mineralwässer zweier Hauptquellen des Rohitscher Sauerbrunns Tempel A und Donat A, bestimmt.

Es ist bewiesen worden, dass sich die Konzentration und Temperatur der Mineralquellen Tempel A und Donat A seit 1907. als sie gefasst wurden, bis zum heutigen Tage nicht verändert haben.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut königl. Universität in Zagreb. Vorstand Prot. Dr. Fran Bubanović.

О хемиској номенклатури

од

В. М. Мићовића.

Г. А. Станојевић је у седници Београдске секције Југославенског хемиског друштва изнео своје назоре о нашој хемиској номенклатури. У скраћеном и нешто измењеном облику, тај његов реферат је штампан у „Arhivu za hemiju i farmaciju“ ¹⁾). Излагања г. Станојевића могу се укратко овако резимирати:

I. — Одбацити наставак *-ит* код оних елемената код којих се задржао у нашој терминологији и заменити га наставком *-ја*, нпр.: калиум — калија, алуминиум — алуминија итд.

II. — Имена хемиских једињења граде се узимајући квалитативне облике придева онога елемента коме та једињења припадају. Наставци за такве придеве су: *н, на, но* и *ски, ска, ско*; нпр.: *азотни, оловни, натријски, калицијски* итд. Поред тога допуштено је узети и генитив елемената, нпр.: *хлорид гвожђа, оксид бакра*, итд.

III. — Исто правило треба протегнути и на органска једињења, тј. и тамо треба употребљавати придевске облике радикала или група, који улазе у састав дотичног једињења, нпр.: метилни алкохол, етилни амин, пропилен хлорид, метилно-етилни етар, итд.

IV. — Наместо извесних речи и назива којима се означавају хемиски појмови предлажу се други називи: за једињење — спој, за раствор — растопина, итд.

Ми ћемо редом говорити о сваком од ових питања и размотрити све наведене случајеве.

I

Имена хемиских елемената код нас, као и код осталих народа, двојака су: 1) елементи за које постоје народне речи задржали су таква имена, нпр.: сумпор, гвожђе, олово, злато, итд., и у овом питању нема разилажења; 2) сви остали елементи или су (а) задржали имена која им је дао њихов проналазач или су (б) та имена преведена или (в) дотеривана.

¹⁾ Arhiv za hem. i farmaciju, 1931, 3, 183. — У истом броју изишао је о истом питању чланак г. Његована. Г. Његован је, не упуштајући се у детаље, на леп и јасан начин изнео неколико принципа којих се треба држати кад је у питању хемиска номенклатура.

У овом другом случају ми смо наравно ишли за осталим народима. Тако смо и ми превели *oxygenium* и *hydrogenium* као што су то учинили Немци и остали словенски народи, а Енглези, Французи, Шпанци и Талијани само су дотерали имена ових двају елемената. За ова два елемента дата су имена *водоник* и *кисеоник* која су сложена из речи: вода и ницати, кисео (киселина) и ницати. Овде смо се ми угледали на Русе који те елементе зову *кислородъ* и *водородъ*. Хрвати су их назвали *водик* и *кисик*. Те је називе код њих пренео из чешког Шулек наводећи да и код нас има речи с тим наставком, нпр.: борик, шљивик, буквик... Ова аналогија је потпуно погрешна, јер речи с овим наставком означавају у нашем језику место где дрвеће расте или где га много има, напротив, Чеси имају те наставке за елементе: *kiselik*, *uhlik*, *dusik*, *kremik*, итд. Као што се види ми смо грчко $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\epsilon\nu\nu$, производити, рађати, превели са ницати, отуда резонување г. Станојевића да би за кисеоник било правилније рећи киселник као веселник није исправно¹⁾. По нашем мишљењу називе *водоник*, *кисеоник* и *угљеник* треба задржати у овом облику и не треба их скраћивати онако како то чине Хрвати усвајајући за ове елементе чешка имена.

За елементе: хлор, бром, јод, флуор, фосфор, азот, арсен, телур, антимон, бизмут, цинк, бор, титан, хром, молибден, волфрам (тунгстен), манган, кобалт и никал, ми смо усвојили овакве називе као што су то учинили Немци, Французи и Енглези, наравно с извесним изменама, према духу нашег језика, као што су то и ови народи учинили.

Код Немаца је постојала тенденција да за извесне елементе скрате називе одбацајући наставак *-um* (*-ium*), као: селен, уран, лантан, неодим, празеодим... Они их већином и данас називају у овом скраћеном облику. Енглези свуда задржавају латинске наставке, а Французи негде то такође чине, а негде опет не. Према нашем мишљењу, ми бисмо тако исто могли коначно усвојити ове скраћене облике за поменуте елементе. Треба ипак задржати назив циркониум, јер постоји минерал циркон $ZrSiO_4$ (аналогија: елеменат берилиум, минерал берил).

За елементе: аргон, криптон, ксенон и неон постоје само ови називи, а тако исто и за радон и торон поред назива еманација (Ra - еманација, Th - еманација; нем., фр., енгл. Emanation).

За све остале елементе Енглези, Французи и Немци задржавају латинске наставке *-um* (*-ium*), јер стварно то је саставни део правог крштеног имена елемента. Шпанци и Талијани су заменили овај наставак, као што су то учинили и код од осталих речи које се тако завршавају у латинском

¹⁾ Код Вука (и Њековића) стоји веселник, а не веселник...

језику. Руси и Бугари место тог завршетка ставили су свој наставак *-иј* (*-iū*). Како је код нас поступљено и како треба поступити?

У овом питању постоје два гледишта:

1. — Наставак *-iū* треба заменити. Ова замена може бити наставком: *-иј*, *-ије*, *-ија*.

а) Наставак *-иј* позајмљен је из руског језика и тај су наставак Хрвати и један део Срба усвојили за све латинске речи на *-iū*. Тако они говоре и пишу териториј, кри-териј, лабораториј..., па следствено и *калиј*, *натриј*, *калциј*..., итд. Овај наставак је, према новом правописном Упутству, допуштен у нашем језику кад су у питању туђе речи.

б) Наставак *-ије* био би у духу нашег језика више од претходног и лакши за изговор, али овај наставак нема да нас више присталица у хемиској номенклатури.

с) Наставак *-ија*. Овај наставак у овом случају такође није наш и њега заступа једино г. Станојевић. Он наводи да се код нас свуда латинске именице средњег рода с наставком *-iū* (*-iū*) исказују именицама женског рода с наставком *-ија* (*gymnasium*, *laboratorium* — гимназија, лабораторија), па да према томе треба рећи: силиција, магнезија, алуминија, итд. Међутим, што су те речи добиле такав наставак није зависило од народа, већ од оних који су их тако први пут употребили. Да су те речи употребљене онако како их Хрвати употребљавају (лабораториј, териториј...), оне би тако и остале¹⁾.

Наставак *-ia* резервисан је у фармакопеји за извесне оксиде, па је одатле прешао и у хемиску литературу. Тако *aluminia*, *magnezia*, *silicia*... значе оксиде алуминиума, магнеиума, силициума.

Усвајањем овога наставка извесни би елементи добили у најмању руку незгодна имена. На пр., индиум, тако назван прем својој карактеристичној, плавој као индиго, линији у спектру, постао би *индија*; галиум — *галија*, германиум — *германија*. Дакле, индиум би добио име земље с којом нема никакве везе, а галиум и германиум имали би латинска имена земаља према којима им је тај назив дат. Најзад, адјективи од тако направљених имена ових елемената, према назорима г. Станојевића, били би: индијски, галски, германски²⁾.

Са свих ових разлога, наставак *-ија*, и кад би требало извршити поменућу замену, не би могао доћи у обзир.

¹⁾ Од речи *genius* постоје два облика у нашој књижевности: геније и гениј; поред облика петролеум каже се и петролеј (г. Станојевић употребљава француски облик те речи: петрол); међутим употребљавају се једино облици јубилеј (од *iubileus*), лицеј (од нем. *Lycceum*, грчки *Λύκειον*), музеј (од *museum*); напротив каже се само колосеум.

²⁾ Придеви на *-ски* једнаки су без обзира да ли је наставак *-iū* код елемената замењен са *-иј*, *-ије*, *-ија*; калијски је придев од облика: калиј, калије, калија.

2. Наставак - *um* (-*ium*) треба задржати. Такво гледиште је делом заступао још Панчић, а коначно га усвојио г. С. М. Лозанић пре више од пола века. Тога се гледишта држе сви професори Београдског и неки Загребачког универзитета (г. Његован потпуно, а г. Бубановић даје подједнако право наставку - *um* и -*ij*), даље сви писци (сем г. Станојевића) расправа, књига или уџбеника, било универзитетских или средњошколских, у којима се ти елементи помињу (физика, геологија, минералологија, физиологија, ботаника, и др.), најзад још и сви аутори речника страних језика (француског, немачког, руског), међу којима несумњиво има не само добрих познавалаца нашег народног језика и његова духа, већ и људи утанчана укуса за све језичне ниансе.

Разлози за усвајање и даље задржавање тога наставка су следћи:

а) што је тај наставак саставни део имена елемента онако како је тај елеменат назвао његов проналазач;

б) што су такав наставак, иако такође није њихов, задржали Енглези, Немци и Французи, народи чија је хемиска литература претежна у свету и без које се данас хемија као наука не може обделавати;

с) што се већ досад много урадило на томе, и још увек се ради, да се створи интернационална хемиска номенклатура;

д) што у нашем језику, уосталом као и у свих других народа, постоје већ туђи наставци које нико не помишља да избацује. На пр.: универзитет, квалитет; трактор, вентилатор, мотор, акумулатор, резонатор; парастос, кустос, дискос, патос, термос, космос; лакмус, хумус, глобус, циркус, аутобус, синус, косинус; тангенс; јерес, лимес; ниво, плато, итд. Зашто имати неку нарочиту анимозност и нетолеранцију према наставку - *um*? Поред тога, овај наставак већ постоји у нашем језику код извесних речи код којих се не може заменити другим наставком. На пр., како заменити овај наставак у речима: максимум, оптимум, вакум (*vacuum*), меморандум, референдум, пленум, серум, датум, албум итд...? Речи с тим наставком већ су продрле у народ и у литературу. И данас се говори и пише о опиуму, радиуму, мораториуму¹⁾ Нико не пада на памет да каже опија, радија, мораторија, па и сам г. Станојевић у свом уџбенику каже опијум! Прост сељак као и школован човек мењају нпр. речи: серум, датум, опиум, мораториум,... као и остале наше речи које се завршавају сугласником. Најзад, додајмо да тако исто нико и не помишља да место речи *радио* тражи домаћу реч или домаћи наставак.

¹⁾ У новинама читамо о пролетњој трци омниум. Од речи *центрум*, поред старијег облика *центар*, направљена је именица *центрумаш* и придев *центрумански*. Даље, често се сретамо са речима *медиум*, *колегиум* и сл.

Разлози које смо навели довољно јасно говоре да наставка *-ит* треба задржати код поменутих елемената.

II

При називу једињења двају или више елемената постоје донекле утврђени интернационални називи. Тако се бинарна једињења халогена називају *халогениди* (хлорид, бромид, јодид, флуорид). кисеоника — оксиди, сумпора — сулфиди, итд.; бинарна једињења водоника, фосфора, азота (нарочито с металима) зову се хидриди, фосфиди, нитриди, итд... Кад постоји више оксида код неког елемента, онда се ти оксиди називају: субоксид, супероксид, моно-, ди-, три-, тетра, пента-, хепта-оксид. Ако се стеку два самогласника, обично се крајњи самогласник грчког броја избацује и у том случају се између саставних делова не пише цртица: моноксид (али ди-оксид и три оксид), тетроксид, пентоксид, хептоксид, место моно-оксид, тетра-оксид, пента-оксид. (Сл. у органској хемији алдоксим, кетоксим, азокси-, а не алдо-оксим, итд.). Код метала који се јављају у више ступњева валенце, оксиди се праве, према томе да ли припадају нижем или вишем ступњу, додајући глас *-о* или *-и* основи латинског имена елемента. На пр. феро оксид, фери-оксид. Овакве називе ми смо усвојили од Немаца, мада се у новије време означавају такви оксиди или друга једињења стављајући бројеве који показују валенцу дотичног елемента. На пр.: бакар (1) оксид (= купро-оксид), бакар (2) оксид (= купри-оксид).

Оксиди који се добивају одузимајући воду киселинама називају се *анхидриди*. Г. Станојевић их погрешно назива *анхидрити*. Наставком *-ит* творе се имена минерала без обзира да ли им је такво име дато према имену проналазача или које друге личности (на пр. шеелит), према имену места где је нађен (боксит) или према којој физичкој особини (барит, флуорит). Тако је и калциум-сулфат који се налази у природи као минерал, а не садржи кристалне воде, добио име *анхидрит*.

За називе соли постоје такође интернационална имена: сулфат, нитрат, фосфат, итд. Имена која показују којем елементу припада нека со или неко друго једињење (оксид, хидроксид, и др) различна су и граде се сагласно духу језика или према усвојеној номенклатури дотичног народа. На пр.: једињење $CaCl_2$ зове се нем. Calciumchlorid, фран. chlorure de calcium, енгл. calcium chloride, руски хлористый кальций, лат. (у фармакопеји) calcium chloratum. Питање се дакле поставља, како да ми поступимо у овом случају, којег принципа да се држимо и које називе коначно да усвојимо.

Ми овде нећемо истраживати све могућности, него ћемо једино навести разлоге због којих, према нашем мишљењу, треба усвојити називе као: калциум-хлорид, бариум-оксид, алуминиум-сулфат, итд. Такву номенклатуру је усвојио код

нас г. С. М. Лозанић још од почетка свога рада и то баш у оно доба када су језична и филолошка питања била главно обележје наше књижевности. Прво питање које нам се намеће јест, да ли су такви називи противни духу нашега језика.

Ми имамо, истина, речи, иако не много, везаних просто једна за другу, али тако да прва има адјективно значење. На пр.: ловорлистак, дуванкеса, бунарвода, бугаркабаница, сјај-месећ, паунперо, римпапа, љиљангора, рајбосиљак, мермер-авлија, мелемчовек, панциркошуља, Шћепанпоље,... где у свим случајевима прва саставница има адјективно значење, дакле: ловоров листак, дуванска кеса, бунарска вода, бугарска кабаница, сјајни месећ, пауново перо, римски папа, љиљанова гора, рајски босиљак, мелемни човек, панцирска (од панцира) кошуља, Шћепаново поље... Сличне су и сложенице као на-цак-баба (баба као нацак, врло љута) и ђонкожа (кожа као ђон)¹⁾. У народној причи *крусолук* каже се како је јело названо тако зато што је справљено од круха, соли и лука. Поред тога, имамо примера где по неколико речи означава једну реч или појаву, као: тера-баба козлиће (фатаморгана), пусти-баба-коњу-крв (троскот), крсти куме-дете (биљка)... Дакле, такво спајање речи није туђе нашем језику, иако није често, а често није могло бити с простог разлога што раније није било потребе за то. Сетимо се да је Вук направио сложене речи као југозапад, североисток, а колико је тек после њега и по угледу на њега направљено речи сличне конструкције!

Поред научних и техничких термина као што су грам-калорија, килограм-метар, ампер-метар, киловат-сат, портландцемент, романцемент, радиум-терапија, радио-станица, итд., који су и код нас одомаћени, ми сретамо и у литератури речи као: спомен-плоча, декрет-закон и сл. Број тако направљених речи стално расте. Међутим и да нема таквих примера, кад су у питању туђи називи, смела би се допустити и већа слобода и извесно отступање у језичном погледу, тим пре што те слободе постоји и у другим језицима који су куд и камо богатији и разноврснији од нашег, а нарочито кад су у питању научне и техничке речи. Тако у погледу номенклатуре нових хемиских једињења нема велике разлике између француског и немачког начина казивања, нарочито не кад су у питању органска једињења као што ћемо доцније видети. Цела модерна хемиска номенклатура, како појединих народа тако и интернационална, тежи принципу упрошћавања и скраћивања.

Према свему овоме терминологију као натриум-хлорид,

¹⁾ Наведене сложенице показују само еластичност нашега језика и разноврстност његових облика, јер је народ стварајући горње сложенице простим састављањем двеју именица, без обзира да ли је то учињено ради краткоће или ради лепоте или ради незгодног извођења адјектива, указао и на такве могућности формирања нових речи.

калциум-сулфат, итд., која није противна духу нашег језика, а много је краћа, простија и ближа интернационалној номенклатури, треба потпуно усвојити.

Између тако спојених речи, које наравно означавају нов појам — хемиско једињење, Немци, сем понекад у елементарним уџбеницима, не стављају цртице. Ипак „Liebigs Appa-
len“ захтева од аутора да свуда саставне делове сложених имена растављају цртицама, те су сви научни радови, публиковани у овом часопису, писани сагласно том захтеву. Французи, Енглези и Руси при писању органских једињења не растављају цртицама разне радикале или остатке. Према новом Правописном упутству, у сложеним речима оба дела пишу се заједно кад се једним делом одређује други, на пр. североисточни, јужнословенски, мркожути; напротив, када сложени делови значе посебне предмете, онда се одвајају цртицама, на пр.: француско-српски речник, црно-жута застава (са напоредним бојама црним и жутим) итд. По нашем мишљењу и ми треба, ради олакшавања читања и прегледности, да растављамо таква имена цртицама, а нарочито у елементарним хемиским књигама.

Ако је ишта дозвољено персонификовати, несумњиво се то најпре може учинити с елементима. Довољно је потсетити се да сва једињења једног елемента садрже у растворима исти јон, дају дакле исте карактеристичне реакције, да та једињења показују карактеристичан спектар за тај елемент и др., па увидети колико особине једињења зависе од елемената коме припадају. Отуда се од елемената граде присвојни придеви на -ов. По себи се разуме да се могу градити и други придеви било у истом или у другом значењу, јер ту не може бити доследности, као што је нема ни у нашој граматици у том погледу. Тако ми говоримо о калциумовим једињењима, о мангановим оксидима, о фосфоровим хлоридима или киселинама итд., а поред тога о азотној, фосфорној, сумпорној киселине итд.

Може изгледати необично, ако се речени принцип протегне на имена елемената која су узета из народног језика, на пр.: жива-оксид, гвожђе-хлорид, бакар-сулфат. Г. Станојевић који прави замерке таквом начину казивања ових назива и сам свуда употребљава називе као: сумпор-водоник, угљеник-водоници, итд. Рекли смо горе да се елементи персонификују, те се стога придеви од њих праве наставком -ов. Од елемената средњег рода (гвожђе, олово, сребро, злато) такви облици (гвожђев, оловов, сребров, златов) су необични у нашем језику и не звуче добро, мада има слично изведених придева иако су ретки, као: сунчев (сунчева невеста), јагњетов, винов (винова лоза), челиков, бисеров, југов (снег) студенчев, лишајев (лист), месечев, церов, лимунов, бадемов, грабов, врбов, трешњев, итд. Значење ових придева је раз-

лично, јер док једни показују припадање, други значе од чега је што или имају специјално значење¹⁾).

Ако се у овим случајевима не жели спровести ова аналогича до краја са језичних разлога и разлога еуфоније, може се свуда употребити генитив, па рећи: хлорид гвожђа, оксид бакра, јодид сребра, једињење злата итд.

Немачки адјективи с наставком *-haltig*, на пр. *eisenhaltig* казују се код нас придевима изведеним наставком *-овит*, као: сумпоровит (сумпоровите воде), гвожђевит (гвожђевити извори), сребровит (сребровити халкопирити), кварцовит (кварцовите руде) итд. У свима овим случајевима придев означава да је дотична супстанца неодређена састава и да садржи оног елемента или једињења од кога је придев изведен. Ове су речи направљене аналогно придевима који већ постоје у нашем језику, као: трновит, песковит, валовит, ветровит.

Једињења халогена и водоника, према томе о коме је халогену реч, називају се: хлороводонична, бромоводонична, јодоводонична и флуороводонична киселина. Аналогно томе каже се и цијановодонична, фери цијановодонична, фери-цијановодонична, силицијум-флуороводонична, платини-хлороводонична киселина. Називи као хлороводоник или хлор-водоник непотребни су код нас. Немци често употребљавају такве називе да би означили гасовиту хлороводоничну киселину, Французи тих назива немају, па држимо да није потребно ни за нас да имамо двострука имена. Исто тако сматрамо за непотребно преводити *Salzsäure* са: *сона киселина*, јер *со* у Хемији обухвата не само кухињску *со*, па би и остале киселине могле бити тако назване. Сем тога постоји назив *сони раствор*, *сони раствори*, којим се означава раствор неке соли или уопште раствор соли. Код Немаца тај назив има историског оправдања, раширен је у индустрији, занатству и уопште код народа а код нас за то нема никаква разлога. Код међусобних халогенских једињења треба узети један као одредницу, на пр. јод-трихлорид, JCl_3 , бром-три-флуорид, итд.

Једињења водоника са сумпором, фосфором, арсеном и антимоном најзгодније је назвати водоник-сулфид, водоник-фосфид, водоник-арсенид, водоник-антимонид²⁾. За једињења водоника и силицијума усвојени су већ међународни називи-*силани*: моносилан, дисилан, итд. Почетни члан могао би се такође звати водоник-силицид. Једињења водоника с металима названа су *хидриди* (нпр. калијум-хидрид, итд.). Не ви-

¹⁾ Г. Станојевић каже да су „златов“, „сребров“ итд. недопуштене кованице у нашем језику. Међутим, он сам и без потребе прави и употребљава сличне „недопуштене кованице“; тако и он каже ваздухов азот, мада постоји назив ваздушни (ваздушни азот, ваздушна струја итд.), дрветово сирће, мада свакав придев од именице дрво није раније постојао у нашем језику.

²⁾ Г. Бубановић употребљава за ова једињења називе: сумпороводоник, арсеноводоник... који би се поред ових такође могли задржати.

димо разлога ни оправдања зашто протезати такве називе на металоиде (г. Бубановић, г. Станојевић).

Имена као нитриди, карбиди,... резервисана су такође за једињења метала с азотом и с угљеником... Ипак се једињење силициума и угљеника зове силициум-карбид.

За елеменат *азот* треба усвојити овај назив. Преводе душик или гушик, па слетствено и називе за његова једињења (душична кис. и др.), као непотребне кованице по угледу на Немце и Чехе, треба дефинитивно одбацити.

Место интернационалног назива *силициум*, Хрвати су узели чешко име кремик. Ми кажемо кремен, па би према томе код нас тај елеменат гласио кременик. Међутим, ово превођење је уопште непотребно и треба дефинитивно усвојити назив *силициум*.

Још Панчић је употребљавао назив угљена киселина (Шулек такође), па су према томе направљена имена као: угљен-диоксид, угљен-дисулфид, угљени хидрати. Ови су називи продрли и у нестручну литературу, одомаћили се и стекли „права грађанства“. Са тих обзира и краткоће ради треба их задржати и не тражити им другу замену.

Реч *цинк*, потпуно је коректно употребљавати без уметања непостојаног *а* (цинак). Још Вук је писао ађутант, агент, Дамаск, дифтонг, кореспондент, смарагд, итд. Даничић је доцније код тих речи свуда уметао *а*. Ми их данас говоримо и пишемо онако како је Вук радио, па су ти назори задржани и у новом Правописном упутству.

Код речи *никал* коју смо примили преко Немаца, место њихова *e* (Nickel) мора доћи наше непостојано *а*, дакле никал, никла. Шулек је дао назив никаљ, па тако Хрвати често и зову овај елеменат. Глас *љ* је овде потпуно непотребан и филолошки неоправдан, па зато једино и треба употребљавати назив *никал*. При грађењу једињења треба узети или нашу или латинску основу: никло-сулфат или николо-сулфат, никли-оксид или николи-оксид, али никако немачки облик, као никело-сулфат и сл. Познато је да се придеви у нашем језику изводе од именичке основе. Отуда је погрешан облик *никални* (г. Станојевић), већ једино треба рећи *никлени*; напротив, коректна су оба облика: *бакрени* и *бакарни*.

Код назива за које у нашем народу постоји више речи, те речи треба бар у загради и наводити. Тако имамо: бакар (турски), мѐд (слов.); калај (тур.), коситер (грчки); гвожђе, железно; челик, надо, оцал; креч, вапно и др.

Додајемо најзад да се реч *хидрат* данас више не употребљава место речи *хидроксид*. Та ознака потиче из онога доба када су се хидроксиди писали као да су састављени из оксида и воде, нпр. $\text{СаО} \cdot \text{Н}_2\text{О}$. Данас се хидратима означавају једињења која садрже везану воду, на пр. у облику кристалне воде, у комплексима и др. Тако се говори о хид-

ратима сумпорне киселине, о хидратима натриум-сулфата, о хидратима метал-амонијачних једињења...

Ми ћемо доцније говорити више о другим речима и изразима код којих постоје несагласности и размимоилажења.

III

Номенклатура органске хемије знатно се разликује од номенклатуре неорганске хемије. Ствар је по себи јасна, јер је домен овог дела хемије много пространији, број једињења несразмерно већи, а њихов састав и структура често врло компликовани. Отуда тежња да се називи у органској хемији што је више могуће изједначе код свих народа, отуда напуштање, на пр. код Француза, адјективне терминологије која је у почетку усвојена и за органску хемију.

Међународни конгрес у Женеви од 1892 г. створио је тз. женевску номенклатуру која је несумњиво имала прилично утицаја на усвајање и ширење заједничких назива и принципа код свих народа, а нарочито при грађењу нових имена. 1928 г. одржана је у Хагу седница за реформу номенклатуре органске хемије. На тој седници, на којој су биле заступљене Енглеска, Удружене државе Северне Америке, Француска, Швајцарска и Холандија, израђен је предлог о коме је требало да се дискутује на конференцији која ће се доцније одржати. Нас овде интересује то, што су на том састанку предложени и од присутних усвојени називи који су противни адјективној терминологији Талијана и Француза, као нпр. диетил цинк, тетра-метил-олово итд. Предложени су и усвојени називи: пиридиниум за пиридин, имид-азолиум за имиад-азол, даље називи као diazonium, бензен-диазо-хидроксид итд. Grignard, пишући о тој предложеној номенклатури и стављајући своје замерке, завршио је свој чланак напоменом, да је потребно инсистирати на томе да се будућа номенклатура уведе у живот. Он, на пр., износи идеју да сви велики хемиски листови ставе до знања ауторима, да њихови радови неће бити штампани, ако не буду испуњавали услове у погледу номенклатуре¹⁾.

Ову тежњу код оних народа, који имају делимичну или потпуно адјективну терминологију, да се ње одрекну и да је замене згоднијом и краћом, без обзира да ли је то у духу њихова језика или не, важно је нарочито истаћи. Међутим г. Станојевић, и поред тога што постоји код нас номенкла-

¹⁾ Усвајањем адјективне номенклатуре, ми бисмо створили само не-потребне тешкоће нашим садашњим и будућим хемичарима, јер би они поред страних номенклатура, које су више мање приближне међународној или које сваким даном све више теже да то буду, морали још да уче и интернационалну номенклатуру! Дакле, место да идемо напред и у овом погледу, ми бисмо се враћали натраг!

тура, приближна међународној номенклатури која се предлаже, хоће да се вратимо натраг — адјективној терминологији, која је, по његовом мишљењу, једино оправдана. Додајмо овде да је и раније било немогуће усвојити потпуно адјективну терминологију макојем народу. Французи су то одмах увидели. Тако, на пр. они кажу *alcool méthylique*, *chlorure d'éthyle*, а с друге стране *méthylamine*, *dichloréthane*, *diméthylpropane*, *méthylcyclopentane* итд. Они такође имају називе: *alcools-phénols*, *aldéhydes-alcools*, *cétones alcools*, *acides-alcools*, итд., мада од свих ових речи имају адјективе. Сва новија француска номенклатура органске хемије, као и номенклатура комплексних неорганских једињења, креће се у овом правцу и они се њој служе и у уџбеницима и у хемиским листовима

Код нас дакле не може бити никаквог двоумљења или колебања у погледу номенклатуре органске хемије. Она номенклатура коју је г. С. Лозанић увео, које су се раније држали и које се и данас држе професори свију факултета Београдског и једним делом Загребачког универзитета, треба да остане. По себи се разуме да може бити извесних измена у речима и изразима, замене неких термина ако се нађу погоднији и давање имена новим техничким или другим процесима. Овде је у питању принцип и као што наука уопште није догматична, још мање се то може захтевати од једне номенклатуре.

Пре но што завршимо овај одељак о номенклатури органске хемије, учинићемо неколико напомена.

По женевској номенклатури наставак *ол* означава алкоhole: метанол (метил-алкохол), етанол (етил-алкохол), пропанол (пропил-алкохол), итд. Ми смо за речи бензол и његове хомологе узели немачке називе, тако да ти угљоводоници имају наставке алкохола према женевској номенклатури. Држимо да је много боље усвојити француска и енглеска имена, па рећи: бензен, толуен, ксилен, кумен, цимен,.... јер су ови завршеци наставци за незасићене угљоводонике (етилен, етен; пропилен, пропен, итд.).

Раније се код нас глас *з* у азотовим органским једињењима и другим међународним називима који га садрже изговарао, према немачком, као наше *ц*. У новије време превладао је француски начин изговора, те се такве речи тако пишу и изговарају. Држимо да је за наш језик лакши и погоднији овај последњи начин, те га дефинитивно треба усвојити и писати: азо, диазо, хидразин, карбазон, оазон, азин, триазин, тетразол, пиразол; ензим; азид, моназид, итд.

Речи угљоводоник и угљени хидрати ранијег су порекла као што смо већ навели. Скраћене облике за та једињења имају и други народи (Немци: *Kohlenwasserstoff*, *Kohlenhydrat*; Французи: *hydrocarbures*, *hydrate de carbone*; Енглези: *hydro-*

carbons, carbohydrates). Са разлога који смо раније навели, ове називе треба, према нашем мишљењу, и даље задржати.

Као што је обичан алкохол дао име читавој класи тела сличног хемиског састава, као што од обичног алдехида и кетона потичу имена једињењима сличне конституције, тако је и име обичног шећера протегнуто на целу групу. И као што обични алкохол, алдехид и кетон имају у хемији имена: етил-алкохол, ацет-алдехид, ацетон, тако и обичан шећер има име *тршчани шећер* (нем. Rohrzucker, фр. sucre de cane, енгл. cane-sugare) или сахароза. Г. Станојевића то име, чини се, нешто буди, иако је оно у хемији свуда и код свих народа усвојено. Угљеним хидратима називају се: скроб, гликоген, инулин; целулоза, али се овим именом често обухватају и шећери.

Глукоза се још назива *грожђани шећер* (Traubenzucker, sucre de raisin, grape-sugare). Придев *грожђани* правилно је изведен од именице *грожђе* као што је *гвожђани* од именице *гвожђе* (могло би се рећи и *грожђен* као што се каже *гвожђен*). Г. Станојевић га зове *гроздни шећер*. Шулек је од именице *грозд* направио сасвим правилно придев *грозден* онако исто као што је од старе словенске речи *гвозд* направљен придев *гвозден*. Постоји и придев *гроздан*, *грозног*, *грозни...*, али он се, сем у неколико примера из народне поезије, нигде не употребљава у обичном говору или у прози. Сем тога реч *грозд*, поред специалног значења у ботаници, није везана само за *грожђе*, већ се каже и *грозд јагода*, *малина* итд. Мада други народи имају исту реч за *грозд* и *грожђе*, у нашем језику је њихово значење различно иако је ова последња изведена од прве. Стога треба и једино рећи *грожђани* (*грожђени*) *шећер*.

У речимн *етар* и *естар*, које смо примили преко Немаца, а је непостојано, па се каже *етра*, *естра*; *етри*, *естри*, а не *етари*, *естари*... Неки су писци раније писали, према латинском, *етер*, *етера*..., што је сасвим коректно, или су га звали према грчком *етир*. Држимо да за ове класе хемиских једињења треба усвојити само прве називе.

Имена алдехида дата су према киселинама које из њих постају при оксидацији: алдехид *мравље киселине* — *форм-алдехид* (нем. Formaldehyd, фр. formaldéhyde, енгл. formaldehyde), алдехид *сирћетне (оцтене) киселине* — *ацет-алдехид* (нем. Acetaldehyd, фр. acétaldéhyde, пеђе aldéhyde acétique или éthylique, енгл. acetaldehyde), алдехид *пропионске кис.* — *пропион алдехид* (нем. Propionaldehyd, фр. propionaldéhyde или aldéhyde propionique, енгл. propionaldehyde). Отуда су посве некоректни називи као *метилни алдехид* које г. Станојевић употребљава.

Панчић и Шулек направили су сасвим правилно придев *мрављи* (наставком-*ји* као: *човечији*, *козји*, *рибљи*, *крављи*

итд.). И од тог доба потиче назив *мравља киселина*. Неки писци и данас употребљавају придев *мравињи* (*мравиња киселина*) који се говори у народу и који је такође потпуно правилно начињен (наставком *-ињи* као: *детињи*, *голубињи*, *кокошињи* итд.). Како већина писаца употребљава први назив, држимо да га, ради једнообразности, треба и усвојити.

Поред нашег израза *маслена киселина* (придев *маслен* изведен је од основе наставком *-ен* као *дрвен*, *ланен*, *стаклен* итд.) постоји и назив *бутирна киселина* према латинској речи *butyrum*. Некоректна је реч *бутерна* киселина према немачкој *Butter*, стога само прва два назива треба употребљавати.

У једном делу нашега народа каже се *сирће* (турски), а у другом *оцат*. Реч *оцат* (лат. *acetum*) налази се и у старом словенском и у црквенословенском језику, даље она постоји код свих осталих словенских народа. Поред тога у народу се говори још и глагол уостити се (уостило се вино — кад вино постане кисело услед оксидације алкохола у сирћетну (оцтену) киселину). Отуда је назив *оцтена*¹⁾ киселина не само коректан већ и претежнији од назива сирћетна киселина, те се оба могу подједнако употребљавати.

Међународне изразе *сапонификација* и *естерификација* не треба преводити (г. Станојевић ову прву реч преводи речју *осапуњавање*!)

IV

Проблем хемиске номенклатуре, и кад постоје већ њени принципи, није лак, јер је за његово разрађивање до детаља потребно доста труда и много времена. Сем тога тај проблем захтева познавање матерњег језика и осећање за њ, јер се језик не квари страним и научним терминима, који су у сваком језику неизбежни, већ невештим кованицама и туђим реченичним склопом. Најзад, тај проблем изискује и солидну стручну спрему. Отуда је јасно што су при изради међународне номенклатуре учествовали научници првога реда, јер само они људи који се баве хемијом као науком, њени творци и изграђивачи, могу знати и осетити шта значе незгодна имена кад се сваког дана морају безброј пута употребљавати или толико пута написати.

Колико је ово питање пространо, и кад је у питању наша номенклатура, види се по томе, што поред разних грана хемија (неорганска, органска, аналитична, колоидна, физиолошка, агрокултурна, електрохемија, хемиска технологија)

¹⁾ Панчић је од речи *оцат* направно придев *оцатни* (*оцатна киселина*), па тај облик употребљава и г. Станојевић. Међутим, правилније је извести придев од основе наставком *-ен*, па рећи *оцтени* — *оцтена киселина* (cf *маслена кис.* и објашњење које је тамо дато).

постоје још и називи за многобројне хемиске операције и хемиско посуђе.

Хрвати су у борби за очување народног језика ишли толико далеко да су преводили и речи као што су кристал и метал. Као углед у том правцу служили су им нарочито Чеси, па су од њих примили многе изразе, иако су за те појмове постојале речи у нашем народном српско-хрватском језику. Неслагања има и код писаца који се служе ћирилицом као и код оних из предратне Србије. Ради свега тога ми ћемо опширније говорити о неким најобичнијим речима и изразима из Хемије.

За немачки термин *Verbindung* (фр. *composé*, енг. *compound*, руски *соединение*) код нас се употребљавају две речи: једињење и спој. Г. Станојевић каже за реч *једињење* да је неукусно скована, а да је реч *спој* једино исправан и народни термин. Реч *спој* за свакога онога, који познаје народни језик и има осећања за то, значи само оно што је *механички* састављено или спојено. Вук је, на пр., реч спојити растумачио у свом Рјечнику немачком речју *zusammenlöten*. Тако се и данас каже да се даске, грађа, разни делови грађевинског материјала и др спајају или састављају. Кратак спој је наш назив за немачки термин *Kurzschluss*, а у физици се једино говори о спојеним судовима. Напротив, реч *јединити* етимолошки значи сложити уједно (лат. *unire*). Тако је објашњава Рјечник Југославенске академије знаности и умјетности и вели да то значење има у правом, преносном и метафоричном смислу и да се јавља у нашем језику од 16 века. Ивековић и Броз наводе код речи једињење (којој дају овакав акценат: *једињење*) пример из А. Гучетића: Ти јеси прислатко *једињење* духа нашег с Богом. Дакле, реч једињење и од ње изведене речи значе најинтимнију везу и спајање, а то стварно и јесу хемиска једињења. Каже се за народе да се уједињују (*сједињују* или *једине*). Тако се говори о уједињењу Италије, Немачке и Југославије... С друге стране, реч једињење изведена је по свим правилима српско-хрватског језика и потпуно у духу његову тј. од трпног придева наставком *-је* као безброј глаголских именица: печење, варење, одељење, наређење, мишљење, понижење, итд. итд. Дакле реч је потпуно наша, и значи тачно оно за шта се употребљава, тако да нема потребе тражити јој макакве друге замене¹⁾.

Реч *растворити* (раствор) је општесловенска реч. У старом

¹⁾ У нашем језику постоје именице које поред радње имају и друго значење. На пр. орање (поред радње, ова реч означава још и узорано земљиште: Море Марко не ори друмове, — Море Турци не газ'те орање; пале вране по орању), прање (поред радње означава још и све рубље које је опрано: прострти прање да се суши), копање, жетва, берба, сенокос итд. Вук даје речи печење двојаки акценат, према томе да ли значи пециво (печење) или је глаголска именица од пећи (печење). У сваком случају реч једињење је коректна и с ове тачке гледишта.

словенском и црквенословенском језику она је значила *мешати* (*miscere*)¹⁾. Отуда и у Миклошићевом речнику шест словенских језика, у коме је редактор за српски језик био Ст. Новаковић, поред руске речи *раствор* стоје две наше речи: *раствор*, *смеша*. Код Вука ова реч, (као и од ње изведене: *растварати*, *растварање*), има три значења: 1) *aflösen, solvo*; 2) *verdünnen, diluo*; 3) *auftun, aperio*²⁾. Обично значење латинске речи *solutio*, немачке *Lösung, Auflösung* исто је као наше речи *раствор*. Француске речи *solution* и *dissolution*, енгл. *solution* и *dissolution* такође друго значе у обичном говору а друго у хемији — значење им је слично латинској речи *solutio* од које су изведене. Тако на пр. Французи кажу: *la solution du problème* (решење проблема...) и *la solution du sel marin* (раствор кухињске соли), Немци: *die Lösung eines Problems* и *die Lösung des Kochsalzes*... Кад су дакле остали народи речима, које су раније друго означавале и још данас означавају, дали још једно ново значење, зашто и ми то да не учинимо, особито кад за тај појам немамо друге речи, а ова наша реч је, као што смо видели, потпуно еквивалент сличних речи код других народа. Према свему томе може се с правом рећи да је код нас у погледу ове речи учињен врло срећан избор. Речи изведене од глагола *топити* неудесне су уопште за горњи појам, јер ова реч значи: *schmelzen; fondre; to melt; to fuse*; сплавити, а изведене речи као *растоп, отопина, растопина* могу означавати само оно што је у вези с том физичком појавом. За реч *талићи* г. Маретић у свом Језичном савјетнику каже да је провинциализам и да је боље употребљавати речи: *топити, растопити*, на пр. *лој, олово* и да је место *талионица, Schmelzofen, Schmelzhütte*, боље: *топионица*. Дакле оба ова израза: *раствор* (*растворити, растварати, растварање, растворљивост*) и *топљење* (*топити, растопити, растапати, растапање*...) су потпуно наша, нису провинциализми, имају јасна и одређена значења, те их као такве треба задржати, а све остале одбацити.

Напоменимо овом приликом да су изрази *тачка* (точка) *кључања* и *тачка топљења* у духу нашег језика и одговарају сличним терминима код других народа (*Siedepunkt, Schmelzpunkt; point d'ébullition, point de fusion; boiling point, melting point; точка кипѣнія, точка плавления*). Објашњење за ове називе даће нам графичко претстављање на пр. *тачке кључања*. Када загревамо неку течност (која наравно кључа без распадања) њена температура расте све донде док не

¹⁾ Cf. Остромировъ, Словарь древняго славянскаго языка, С.-Петербургъ, 1899.—Востоковъ, Словарь церковно-славянскаго языка, С.-Петербургъ, 1858. — Ђ. Даничић, Рјечник из књижевних старина српских, Београд, 1864.

²⁾ У овом последњем значењу, ова се реч не ретко чује у народу и срета у књижевности. Тако А. Шантић почиње једну своју песму стихом: „Призрене стари капије раствори“...

почне да кључа. Крива којом бисмо то графички претставили мења у том моменту правац и она тачка која означава промену криве у тренутку кад је течност почела да кључа назива се *тачка кључања*. Аналогно томе постали су називи: *тачка топљења*, *тачка мржњења*, *криохидратна* (еутектична) *тачка*, *преображајна тачка* (нем. *Umwandlungspunkt*, франц. *point de transformation*, *point de transition*, енгл. *transformation point*, руски точка перехода), *тачка упaljивости* (*Entflammungspunkt*, *point d'inflammation*, *flath-point*), *изоелектрична тачка*. Према томе непотребне су кованице као: *врилиште*, *талиште*, *ледиште* и др. Речи с овим наставком сасвим друго значе у нашем језику (cf. *огњиште*, *пристаниште*, *седиште*, *бојиште*, *игралиште*, *шеталиште*, *чистишти*, итд.).

За реч *тлак* г. Маретић каже да је без потребе узета из чешког језика, јер имамо своју реч *притисак*. Он даље вели да та реч код нас значи газити, а не притискивати. Ради свега тога треба је избацити из употребе онамо где се досад употребљавала.

Место чешке речи *плин* (*plyn*) боље је употребљавати интернационалну реч *гас* која је код нас већ одомаћена. Ову реч је прво употребио *van Helmont* у свом делу *Ortus medicinae* публикованом после његове смрти 1648 г.: „*hunc spiritum incognitum haetenus novo nomine gas voco*“ (овај спирит, досад непознат, називам новим именом гас). То је име он извео од грчке речи *χαος*: „*halitum illum Gas vocavi, non longe a Chaos veterum secretum*“ (назвао сам ову пару *гас*, јер се она једва разликује од хаоса старих народа). Отуда нема никаква разлога да се та реч назива *газ* (према француском *le gaz*)¹⁾. Стога треба рећи: *гасни*, *гасовит*, *гасометар* (нем. *Gasometer*, *Gasbehälter*; фр. *gazomètre*; енгл. *gasometer*, *gasholder*).

Реч *легура*, која је већ одомаћена и за коју немамо наше народне речи, морамо задржати, иако није интернационална како каже г. Станојевић (фр. *alliage*, енгл. *alloy*, тал. *lega* одакле је направљена нем. реч *Legierung*, руски *сплавъ*).

Сладор је без потребе скована реч поред наших речи *шећер* и *цукар*, које су истина туђе али интернационалне: фр. *sucré*, тал. *zucchero*, енгл. *sugar*, нем. *Zucker*, лат. *saccharum*, грчки *sakcharon* итд. Све те речи потичу од индиске речи *çarkara* (Маретић). Стога ову реч треба потпуно избацити из хемиске терминологије.

За немачку реч *Bunsenbrenner*, *der Bunsensche Brenner* или просто *Brenner* (фр. *bec de gaz*, *bec brûleur*, *le brûleur Bunsen*; енгл. *burner*, *the Bunsen burner*; руски *горѣлка*, *бунзеновская горѣлка*) имамо две речи које долазе у обзир: *пламеник* и *грејалица*. Реч *пламеник* постоји у нашем народу, али означава само једну врсту биљке (*Rotlauf*). Реч *грејалица*, по-

¹⁾ У нашем језику већ постоји реч *газ* и означава плитко место где се вода гази. С друге стране, прост свет по селима петролеум назива *гасом*.

ред осталих значења, означава грејаоницу, земљани или медени суд са жаром, мангал (Рјечник југ. А. зн. и умј.), дакле већ има значење скоро истоветно с оним што ова реч значи у хемији. Мислимо да би се ова реч могла дефинитивно усвојити за немачку реч Brenner. — Интернационалну реч *лампа* (на пр. Davy-ева лампа) такође треба усвојити (нем. die Lampe, фр. la lampe, енгл. lamp, руски лампа; ова реч долази од грч. λύπας, зубља, λῆπειν, светлити). Ове две речи не треба мешати, као што то неки писци раде, вероватно из недовољног познавања значења једне и друге речи.

Реч *скупина*, која је узета из чешког (skupina), непотребна је кад имамо наше речи: скуп, гомила, хрпа и одомаћену интернационалну реч *група* (Маретић).

Речи *својство* и *дејство* узете су из руског језика, али су се толико одомаћиле да се могу употребљавати исто онако као и речи *особина* и *деловање*. Поред народне речи *смеса*, која се тако исто говори и у руском (смѣсь), постоји и реч новијег постанка *смеша* с истим значењем.

Реч *топлина* исправна је реч (као: ведрина, врућина, брзина, црнина, чврстина), а тако исто и реч *топлота* (као чистота, сухота, красота, људскота).

Према Маретићу реч *течност* не говори се нигде у народу. Напротив за реч *текућина* мисли да није узета из чешког (tekutina), већ да је направљена од придева текућ као и врућина од: врућ. Он држи да је ова реч боља од речи течност. Ми сматрамо, да се обе ове речи могу подједнако употребљавати, јер се реч *течност* потпуно одомаћила у једном делу наше литературе како научне тако и белетристичне.

Реч *зрак*, према Ј. Бошковићу¹⁾, ни у старом ни у српском не значи ваздух. Она значи, као и реч *зрака*, само radius solis, Sonnenstrahl. Ова реч и у Вукову речнику има исто објашњење. Међутим Ивековић и Броз кажу, да поред овог значења, она значи још и ваздух. Ми држимо да је у хемији и физици треба употребљавати само у првом значењу²⁾. Према Маретићу поред речи *ваздух* може се рећи и *уздух*, као што се каже васкрс и ускрс.

Хрватски писци по неки пут употребљавају чешку реч *сустав* (soustav) место интернационалне речи *система* (грчка σύστημα). Код нас се ова реч обично говори — а то без потребе — према немачком, у мушком роду: систем (нем. das System). Реч *сустав* треба избацити бар из научне терминологије.

Међународне изразе *кристал* и *метал* не треба уопште преводити (неки писци пишу *ледац* место кристал, а одмах

¹⁾ Ј. Бошковић. О српском језику. Скупљени списи. Београд, 1887.

²⁾ Има пуно речи у нашем језику које се, као зрак и зрака, говоре двојачко, на пр.: чај и чаја, жеђ и жеђа, вођ и вођа, трак и трака, појав и појава, порез и пореза, итд.

затим: кристализује и сл.); тако исто треба дефинитивно избацили из употребе називе као: хлорир, оксидул и сл.

Aqua regia (нем. Königswasser, фр. eau régale, енгл. aqua regalis, рус. царская водка) неки преводе са: краљевска вода, краљевска водица. Међутим у нашем народу за највиши степен истицања употребљава се реч цар (лав је цар свију животиња; дочекаше га како царски ваља и требује...), отуда и код нас назив *царска вода*. Водица у нашем језику има два значења: а) диминутив од вода и б) света, закрштена водица.

Немачкој речи verdampfen (eindampfen, abdampfen), verdunsten (фр. évaporer [s'], енгл. to evaporate) одговара наша народна реч *испаравати* (се). Хрвати употребљавају реч хлапити, исхлупити. У том делу нашег народа та реч значи исто што и изветрити. Међутим се у Србији тако каже за човека који на пр. у старости постане слаба разума (Вук). И заиста овај глагол се у том значењу једино и употребљава у овом делу нашег народа. Стога за те појмове треба усвојити називе: испаравати, испаравати се, испаравање (zur Trockene abdampfen, évaporer à sec, to evaporate to dryness — испарити до сува; in Vakuum verdampfen испаравати у вакуму)... Речи *ветрити* или *хлапити* могли бисмо употребљавати за немачку реч verwittern (Verwitterung), поред интернационалне речи *ефлоресцирати* (ефлоресценција)¹⁾.

За немачку реч verdünnen (die verdünnte Lösungen) ми имамо народну реч *разблажити* (фр. diluer, étendre; енгл. to dilute); кад је реч о гасовима онда треба употребити назив *разређен* (разређени гасови, фр. raréfié).

Недопуштени су германизми преводити немачке речи: fallen, Fällung, Niederschlag са: обарати, обарање итд., јер ове речи код нас сасвим друго значе, а за те појмове имамо наше речи: таложити, таложење, талог. За немачке речи: zerlegen, zersetzen, zerfallen ми имамо речи: разлагати, растављати, распадати се; коју ћемо од њих употребити зависи наравно од смисла. Треба се сетити да Французи за све три немачке речи имају само једну реч — (se) décomposer. Они такође за немачке изразе: Zerfall, Zerlegung, Zersetzung имају једну реч: décomposition, а ми две: разлагање и распадање. Die doppelte Umsetzung Французи такође преводе са: double décomposition (енгл. double decomposition), а ми са: двогуба измена.

Немци су реч *валенца* (валенција) превели са: die Wertigkeit. По угледу на њих неки наши писци такође преводе ту реч и кажу ваљаност. Термин валенција је направљена реч и она ни у француском ни у енглеском нема другог значења сем значења у хемији (фр. valence, енгл. valence, valency). Њу је немогуће превести, а то је и непотребно. Наше речи: ваљан и ваљаност не могу бити уопште употребљене у том

¹⁾ У народу се каже да се плави камен расцветава.

смислу. Руси кажу такође валетность (још значност, атомност). Ради свега тога треба једино и задржати овај интернационални назив. Маретић мисли, да наставак *-енција* у речима латинског порекла не треба замењивати талијанским наставком *-енца*, те је према томе боље говорити и писати: конференција, кореспонденција, диференција, супстанција, валенција,... него конференца, кореспонденца, диференца, супстанца, валенца...

Према фонетским правилима наше ортографије, ми могамо писати *јон*, јер тако и изговарамо, а не *ион*. Г. Бубановић је у праву кад каже да га је требало назвати јонт. Међутим како су сви народи усвојили први облик, то и ми треба да останемо код тог назива.

Немци пишу реч дисоцирати са два и: *dissoziieren*, тј. они су на лат. основу ове речи додали наставак *-ieren*. Ту реч тако пишу и неки наши писци (дисоциирати). Према особинама нашег правописа, ми не можемо писати ову реч ни са два (*cc*) ни са два (*uu*). Дакле ми можемо само рећи: дисоцирати, дисосирати или с нашим наставком: дисосовати (фр. *dissocier*, енгл. *dissociate*).

Код колоидних раствора¹⁾ усвојени су називи *сол* (од *solutio*) и *гел* (од *gelatus*). Номинатив множине од речи *сол* исти је као од речи *со*, али је акценат различит. Стога те речи треба и акцентовати, да би се избегла забуна, када по смислу није јасно на који се појам мисли.

Вернер је молекуле амонијака који улазе у састав метал-амонијачних једињења назвао *амин*, али за разлику од амина у органској хемији ова реч се пише са два *м* (*Ammin*). Међутим за нас, нарочито за оне који се служе ћирилицом, чини се да је немогуће учинити ма какву разлику.

Количину топлоте која се ослобађа при хемиским процесима Немци називају *Wärmetönung* или *kalorischer Effekt*, Французи кажу *effet calorifique* (*effet thermique*), Енглези *caloric effect*, Руси тепловой эффект. Код нас је био у употреби израз *утворна топлота*, где је привде утворни изведен од глагола творити. Међутим Вук вели у свом речнику да речи утвор, утвора, утворити се, значе исто што утвар, утвара, утварати се. Дакле код нашег народа та реч има сасвим друго значење, стога и израз утворна топлота треба заменити другим. Г. Станојевић предлаже да се усвоји термин „реакцијска (спајна) топлота“. Незгода ових израза види се када се на пр. каже реакциона (а не реакцијска! в. доцније) или спајна топлота растварања, разблаживања или испаравања. Ми држимо да треба узети интернационални назив и рећи: *топлотни или калорични (термични) ефекат*. Напоменимо

¹⁾ Од речи колоид привде је колоидан, колоидни и ту нам није потребно узимати туђ адјектив колонизал, па од тог адјектива правити наш облик.

joш да Французи и Енглези ређе употребљавају ове изразе сем у специјалним делима. Тако они у Термохемији говоре о разним процесима код којих се ослобађа или апсорбује топлота: о Хес-ову закону, о топлоти постајања хемиских једињења итд. не употребљавајући један заједнички назив. То исто могли би смо и ми чинити, нарочито у елементарним уџбеницима.

Речи *молекул*, *глукоза* и сл. боље је, према латинском, тако изговарати и писати, него молекил (према нем. и фр.) и гликоза (према фр.). Тако исто бољи је израз *растворно стакло* него водено стакло (нем. Wasserglas, фр. liqueur de caillous, енгл. water-glass, руски растворимое стекло).

За реч *расвета* (расвјета)¹⁾ коју употребљавају хрватски писци, Маретић вели да може поднети. Она значи и осветљење (Beleuchtung). Од ње је изведен придев *расветни* и израз *расветни плин* (гас). За овај термин (нем. Leuchtgas, фр. gaz d'éclairage, енгл. illuminating gas, руски свѣтильный газъ), имамо још изразе: *гас за осветљење* и *светљиви гас*. Први је описан, а у другом придев светљив начињен је сасвим правилно наставком *-лив* као говорљив, лажљив, стидљив, горљив (brennbar, combustible) итд.²⁾ Сви ови изрази означавају гас који се употребљава за осветљење. Ради једнообразности треба једн од ових назива дефинитивно усвојити. И ми држимо, као г. Станојевић, да је ипак најкоректнији назив: *гас за осветљење*.

У народу се једино говори реч *језгра*, па се тај облик само и налази код Вука и Ивековића. Академски Речник има и реч *језгро* и каже да ту реч употребљавају неки писци још од XVII века. Значење ових двеју речи потпуно је исто. У хемиским књигама такође постоје обе речи: једни говоре и пишу атомска језгра, бензолова језгра..., а други атомско језгро, бензолово језгро... Требало би и у овом случају усвојити само једну реч³⁾.

За немачку реч *Perle* (Phosphorperle и др.) у употреби су две речи: бисерка и ђинђува. Реч бисерка у овом значењу је направљена реч⁴⁾. Напротив реч *ђинђух(в)* говори се у народу у истом значењу као и немачка реч⁵⁾. Тако ју је и Вук протумачио немачком речју *Glasperle*. Стога држимо да је треба дефинитивно усвојити. Исто тако сматрамо, да је

¹⁾ Ова реч је изведена од речи свет која значи светлост и која је то значење сачувала до наших дана.

²⁾ Придев светљив означава оно што светли или оно што може да светли те према томе његова употреба у овом случају није потпуно исправна.

³⁾ Према Маретићу реч језгро је архаизам и провинцијализам, те је боље употребљавати реч: *језгра*.

⁴⁾ Према Академском рјечнику, бисерка има три значења: 1) име села на Топлици; 2) женско име; 3) име биљке (врапчије семе).

⁵⁾ Реч ђинђува вероватно потиче из мађарског, а не из турског језика (Ак. рјечник).

згодније рећи *растављање* него *рашчињавање* (нем. Aufschliessen), боље *ожагривање* него *облеп* (нем. Beschlag).

За немачку реч Schale (фр. capsule, енгл. evaporating dish) употребљавају се два израза: *шоља* (покварена нем. реч) и *зделица* (народна реч). Несумњиво да ову другу треба усвојити. Тако исто боља је народна реч *лончић* него *туђа тегла*, *теглица* (нем. Tiegel, фр. creuset, енгл. crucible).

Неки писци употребљавају називе: Ерленмајерова тиквица, тиквица по Ерленмајеру према немачком Erlenmayerkolben (фр. erlenmayer, енгл. erlenmayer flask), међутим довољно је рећи, као Французи, просто *ерленмајер*.

За немачку реч der Kolben, по нашем мишљењу, најбоље је усвојити француски назив ballon¹⁾, дакле: Destillierkolben (ballon à distiller; distilling flask), дестилациони балон или балон за дестилацију; Rundkolben (ballon à fond rond; round flask, round bottomed flask), балон с округлим дном; Stehkolben (ballon à fond plat; flask with flat bottom), балон с равним дном; Zersetzungskolben (ballon laboratoire; reaction flask) реакциони балон.

Према Маретићу реч *купатило* старијег је порекла, те иако је неправилно начињена може остати поред речи *купалиште*, *купало*, *купељ*. Према томе оба назива: *купатило*, (*пешчано*, *водено*) и *купељ* (*пешчана*, *водена*)²⁾, који се сада употребљавају, могли би и даље остати, мада би, ради потпуне унификације номенклатуре, требало само један од њих усвојити.

За немачку реч die Kapelle, Abzug (фр. hotte, енгл. fume cupboard, hood) имамо два назива: *дигестор* (од лат. digestorium) и *димњак*. Држимо да би ову последњу реч требало усвојити.

Поред интернационалних речи: *филтар*, *филтрација*, *филтрирање* (*филтровање*) *филтровати* (*филтрирати*), треба употребљавати и наше речи: *цедило*, *цеђење*, *цедити*.—Добра је и у народу позната реч *итрцаљка* (в. Вуков речник) за немачку реч Spritzflasche (фр. pissette, енгл. washing flask).

Изрази као *редуцирајући* (редукујући) и *оксидирајући* (оксидујући) *пламен* су непотребни германизми. За придеве изведене од именица на *-ија*, које су латинског порекла, наставак је *-иони*, дакле: реакциони, оксидациони, редукциони, агитациони итд., од именица: реакција, оксидација, редукција, еволуција, агитација. Тај наставак је узет из руског, а код нас би било правилно: реакцијни или реакцијски..., али тако нико не говори и не пише (Маретић). Према томе треба рећи: редукциони пламен, оксидационо средство, реакциони производ (производ реакције) и сл.

¹⁾ Код нас се и иначе та реч употребљава. Наравно као што код Француза у хемији има посебно значење, тако ће исто и код нас у хемији означавати ову врсту хемиског посуђа.

²⁾ Реч *купељ* је обично мушког рода, мада може бити и женског.

Хрвати су за немачку реч *Reagensrohr*, (фр. *tube à essai*, енгл. *test-tube*, рус. пробирка) сковали реч кушалица, код нас у Београду узета је француска реч *епрувета*, која се код Француза више не употребљава у овом значењу у коме је ми употребљавамо (*épruvette* значи оно што нем. реч *Zylinder*). Г. Станојевић предлаже још и назив *испитна цев*. Именица испит, и од ње изведени придев, никако се не могу узети у значењу речи оглед, те отуда ни израз испитна цев не означава епрувету, нити даје икакве индикације за такво значење¹⁾.

Напоменимо на крају да су адјективи као: материјалан, елементаран, алифатичан, ароматичан, електролитички, хидролитички итд. сасвим исправни, јер су и код нас као код осталих народа направљени од латинских придева, а не од именица (cf. Маретић, Језични савјетник, Б. Поповић, „Политика“, 1930).

Немогуће би било у једном оваквом разлагању навести и образложити све називе које би требали усвојити или одбацити. Ми чак држимо, да би за извесне термине требало чинити малу анкету: истраживати прво да ли за тај или сличан појам постоји реч у народу, затим консултовати добре познаваоце нашега језика и тек најзад усвојити један од предложених назива. Таква је, на пр., реч *Mutterlauge*, (фр. *eau-mère*, енгл. *mother liquor*, руски *маточный растворъ*) за коју још не постоји згодан назив не узимајући наравно у обзир буквалне преводе.

Примљено 3 децембра 1931.

¹⁾ Данас се на пр. једино каже испитна комисија, испитни рок и сл. иначе се придев испитни не употребљава у каквом другом значењу.

Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу: проф. **Н. Пушкин**, Кр. Александра ул., Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *резиме* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) 2) *резиме* на француском, немачком 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 изradi. 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 изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

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

Pažnja autorima.

Redakcija Glasnika Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije moli gospodu autore da svoje rukopise šalju na adresu:

prof. **N. Pušin**, Kr. Aleksandra ul., Tehn. Fakul., Beograd.

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *rezime* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *rezime* na francuskom, nemačkom, 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 beloj debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeja, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

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

Svaki 50 otisaka više staju:

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

КЊИЖАРНИЦА
ФРАЊЕ БАХА
БЕОГРАД

Кнез Михајлова улица, 8.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лаборато-
рије да је отворила

**одељење за целокупан лабораториски и фото-
графски материјал.**

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

Engleska-Jugoslavenska
DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

PROIZVODI SUHOM DESTILACIJOM

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i teh-
ničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, for-
mol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja
za impregniranje, čisti kreozot.

PROIZVODI NA PILANI:

meku jelovu, smrekovu i borovu gradju, raznovrsne
sanduke i bukovi pareni i nepareni materijal.

Одговорни уредник Проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Типографија „Прогрес“ — Жоржа Клемансоа, 25.
1931