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

Google™ books

<http://books.google.com>



ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE**

Књига 3.

Година 1932.

**БЕОГРАД
1932**

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

„Гласник“ излази тромесечно.

*Штампање ове књиге омогућено је благодаречи материјалној
помоћи фонда Луке Ђеловића-Требињца.*

Уредник: проф. Н. ПУШИН.

Помоћник уредника:
Др. Р. ЖИВАДИНОВИЋ.

Редакција:
Београд, Краља Александра ул., 73,
Технички Факултет.

**Rédacteur en chef:
prof. N. PUŠIN.**

Rédacteur:
Dr. R. ŽIVADINOVIĆ.

Rédaction:
73, Rue du Roi Alexandre,
Faculté Technique, Belgrade.

Редакциони Одбор:

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

САДРЖАЈ 3. КЊИГЕ.

Свеска 1.

	Стр.
Некролог: Др. Милорад М. Поповић	1
Miloš Mladenović: О kiselinama iz elemi-smole	5
Miloš Mladenović: Dihidroelemolska kiselina i njeni derivati	13
Boža Težak: Prilog studiju kinetike kod heterogenih sistema	25
Панта С. Тутунџић: Електрична спроводљивост сав- ске и макишке воде	33
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza Kraljevog vrela u Boračovi kod Slatine Radenci	43
Библиографија	57
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југо- славије на дан 31. априла 1932.	59

Свеска 2.

Н. А. Пушин и И. И. Риковски: Једињења карбамида и уретана са киселинама и фенолима	65
Владимир Пастељ: О употреби дестиловане воде као електролита у фотогалванским елементима са ак- тивираним електродама	75
Александар Леко и Гојко Влајинац: О 2 (α - и β -пи- ридил) бензимидазолима (прво саопштење)	85
Stanko S. Miholić: Kemijsko istraživanje termalnih vrela Samoborske gore	91
Олга Ј. Дрueцка: Повећање хигроскопности калијум- хлората у присуству најмањих трагова калијум- хлорида.	105
Панта С. Тутунџић: Еволуција теорије електроли- тичке дисоцијације.	109
Извештај Хемиског Друштва Краљевине Југославије.	125

Свеска 3.

	Стр.
Некролог: Др. Марко Т. Леко	127
Н. А. Пушин и П. Г. Матавуљ: Индекс преламања течних смеша са сирћетном киселином као ком- понентом	141
Boža Težak: O okluziji kod taloženja	147
N. A. Pušin i M. Deželić: Ravnoteža u binarnim siste- mima s eritritom kao komponentom	157
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza Zdravilnog vrela u Slatini Radenci	165
М. Ст. Мокрањац: Један нов реагенс за идентифи- ковање разних алкалоида	171
Н. А. Пушин и И. И. Риковски: Дијаграми стања бинарних система са сирћетном киселином и аминима као компонентама	179

Свеска 4.

Н. А. Пушин и П. Г. Матавуљ: Индекс преламања течних мешавина са бензолом као компонентом.	185
Н. А. Пушин, С. Степановић и В. Стајић: О легу- рама галијума са цинком, кадмијумом, живом, калајем, оловом, бизмутом и алуминијумом . . .	189
H. Lieb i M. Mladenović: Dalnja istraživanja α -elemolske i elemonske kiseline	195
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza Gizelinog vrela u Boračovi kod Slatine Radenci	217
М. Ст. Мокрањац: О апсорбовању никла од стране Aspergillus Niger-a, култивисаног на Raulin-овом раствору	221
С. Шљивић и М. Милосављевић: О детекторским особинама неких галенита	227

R6544

Поштарина плаћена у готову

Књига 3.

1932

Свеска 1.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

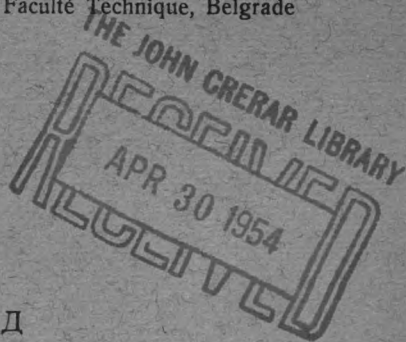
Краљевине Југославије

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
1932



*„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.
Некролог: Др. Милорад М. Поповић	1
Miloš Mladenović: O kiselinama iz eleme-smole	5
Miloš Mladenović: Dihidroelemolska kiselina i njeni derivati	13
Boža Težak: Prilog studiju kinetike kod heterogenih sistema	25
Панта С. Тутунџић: Електрична спроводљивост савске и макишке воде	33
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza Kraljevog vrela u Bo- račovi kod Slatine Radenci	43
Библиографија	57
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југосла- вије на дан 31. априла 1932.	59

Редакциони Одбор:

Др. Ф. П. Бубановић, проф. Ф. Бубановић, проф. А. Леко, др. В. Николић,
др. Ф. Подбрежник, проф. Н. Пушкин.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 3.

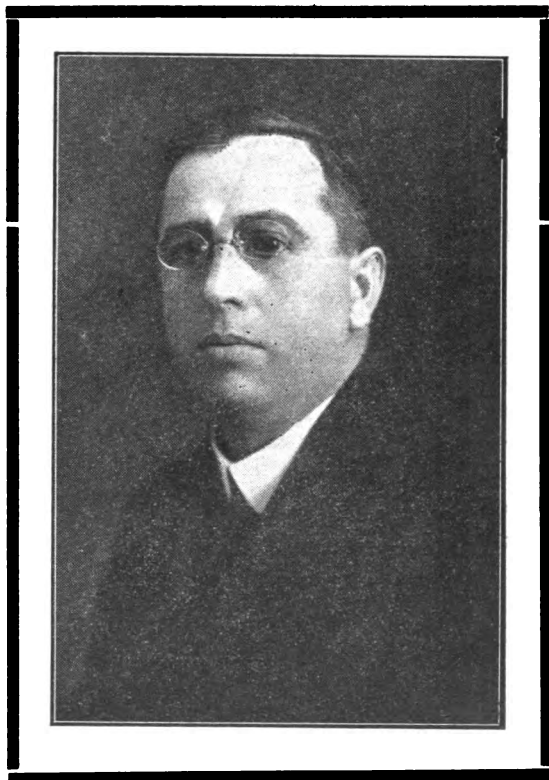
1932.

Свеска 1.

† Др. Милорад М. Поповић.

професор физике на филозофском факултету у Београду.

Београдски Универзитет и југословенска наука претрпели су велики губитак. 25 фебруара умро је после краћег боловања др. Милорад М. Поповић редовни професор и управник физичког института.



Рођен у Шапцу 1876. Поповић је после одлично завршене гимназије ступио на природно математички отсек Велике школе, на коме завршава студије 1898. Идуће године Ша-

бачки окружни одбор ценећи његов рад и обдареност, шаље га за свога питомца у Берлин. Радећи код чувеног професора Варбурга, Поповић остаје у Берлину све до 1902. када му се укида стипендија и ако је био већ одмакао у раду. Како од куће није могао очекивати никакву материјалну помоћ, то он прими понуду тадањег српског почасног конзула у Бреслави и оде код њега за писара. Истовремено почиње и рад на тамошњем универзитету код познатог професора О. Е. Мајера. За другу тезу узима: „Експериментални прилози теорије суперпозиције малих простих осцилација“.

Принцип коегзистенције малих простих осцилација једног сложеног система који осцилира око свога равнотежног положаја појављује се као последица теориских радова и испитивања Данијела Бернули. Тај исти проблем занимао је велике математичаре Ојлера и Лагранжа. Док Ојлер проучава специјалан случај више обешених лопти о једном витком концу који осцилира око свога равнотежног положаја дотле Лагранж даје општу методу решавања проблема малих осцилација у макаквом систему. Поповић у својој тези покушава да провери дате теорије и заиста доказује да коегзистенција елементарних осцилација није само математичка апстракција, већ физички појав (на пр. код двојног клатна). У истом раду Поповић испитује утицај амплитуде и отпора ваздуха на елементарне осцилације, и на цео систем.

У другом свом раду: Прилог теорији физичког двојног клатна, Поповић проучава утицај центрифугалних сила које могу да изазову ротаторно дејство кугала клатна услед тога што је конач на коме су обешене витак. Тај случај објашњава теориски и теорију поткрепљује новим експерименталним примерима.

У електрицитету Поповић ради на проводљивости течних диелектрика и на вентилском дејству малих металних електрода. Он налази да је електрична проводљивост анилина, амил-алкохола, толуола и ксилола експоненцијална функција температуре и да са загревањем расте. За етил-ацетат утврђује исти закон само што његова проводљивост са температуром опада. Друго питање има и практични значај, јер се тражи исправљачко дејство појединих метала као Al, Bi, Sb, Cu, Fe, Ag и Ni у раствору сумпорне киселине, и кадмијума у раствору кадмијум-хлорида.

У споменици проф. Симе Лозанића налази се један интересантан Поповићев прилог „О утицају површинског напона на густину течности“. Ту се показује да ако би тај утицај постојао, морала би течност бити разбијена у капљице са полупречником од 10^{-7} — 10^{-8} см. а то је скоро исти ред величина као и молекула једнога гаса или Перенових делића у емулзијама.

Другу групу Поповићевих радова сачињавају његови уџбеници и преводи. Још за време рата он почиње превод Ломел-Кенигове физике веома распрострањеног немачког уџбеника који је до данас остао једини у нашој универзитетској настави. Књиге које је дао за средњу школу показују цео његов наставнички таленат. Имајући у виду сиромашност наших збирки по гимназијама, он је наставу знатно олакшао наводећи где год се могло примере из свакидањег живота и дајући велики број слика и цртежа. Најзад његово неиздато дело, превод Грецове популарно-научне књиге о структури атома, може се сматрати као продужење његове електронске теорије, коју је издао још 1907.

Квантитативно узев могло би се рећи да број радова професора Поповића није велики. Али ако се узму у обзир прилике за научни рад код нас, а специјално за физику, незгоде разне врсте са којима је Поповић имао да се бори, најзад огроман школски посао у институту и на Универзитету који је он имао свакодневно да свршава, мора се признати да су резултати његова рада огромни. Овде не истичемо његов рад као наставника, декана и члана универзитетског сената где су његове заслуге неоцењиве.

Проф. Поповић је творац Физичког Завода јер се тек по његовом доласку на Универзитет први пут организују практични радови из физике који од почетка па до краја његове каријере представљају једну од његових главних брига. Лаицима ни издалека не може бити јасно колико је за тај посао потребно уложити знања, труда и времена. Поповић је све то трошио без кајања. Као предавачу посао му је био нарочито отежан јер је имао да води рачуна о различитим потребама појединих факултета. У односу са студентима умео је да заузме став који је у исто време уливао и респекта и поверења, и зато је уживао њихове неподељене симпатије. Под његовом озбиљном и чак строгим спољашњошћу крило

се правично и више него добро, нежно срце. Своје услуге није отказивао никоме. И зато је професор Милорад Поповић ожаљен тако искрено и дубоко као ретко који заслужан човек. Топли изрази саучешћа које су упутили његови пријатељи, даљи и ближи познаници и ученици, његовој породици и физичком заводу, говори његових колега на погребу и у комеморативној седници Савета филозофског факултета најбољи су докази зато.

O kiselinama iz elemi smole

od

Miloša Mladenovića.

U toku rada sa elemi smolom, odnosno sa elemi kiselinom, koja se u toj smoli nalazi, primijetio sam, da je korisni dobitak na sirovoj kiselini vrlo promjenljiv. Počevši od najmanje količine od ca. 6%, dobiveno je u najboljem slučaju 18% sirove kiseline.

Po navodima Tschirchovim¹⁾ nalazi se u elemi smoli 13—16% supstanaca, koje se daju sa lužinama ekstrahirati, dakle supstanaca kiselog karaktera. Upada u oči ova velika razlika u korisnom dobitku kiselih produkata, koje sam iz elemi smole mogao izolovati. Jedan od uzroka tome leži svakako u samoj kvaliteti smole, no nije bio isključen slučaj, da je toj velikoj varijaciji uzrok i u samoj metodici rada.

Moja istraživanja imala su za cilj, da utvrde koliko i kako razne metodike izolacije djeluju na količinu ekstrahovanih kiselih tvari, a osim toga i koliko djeluje metodika rada na izolaciju kristaliničnih kiselih tvari. Kod toga je utvrđeno, da je najbolja metoda za izolaciju sirovih kiselina ona, koju propisuje Ružička²⁾. Upotreba etera kao otapala kod ove metode (koja uostalom nije ništa drugo nego modifikovana Tschirchova metoda) i ako ima svojih nezgoda zbog velike hlapivosti i lake zapaljivosti, mnogo je zgodnija, nego upotreba benzola kao otapala, koju propisuje Lieb i Schwarzl³⁾ i to zbog toga što se kod izolacije kiselih supstanaca protresivanjem sa lužinama eterni sloj brzo i potpuno odjeljuje od vodenog alkaličnog sloja, što kod benzola nije slučaj, pošto se između vodenoga sloja i benzola često, a osobito na početku ekstrakcije, gdje su u otopini naj-

¹⁾ Arch. f. Pharm. **240**, 298 (1902).

²⁾ Helv. chim. Acta **XIV.**, 811 (1931).

³⁾ Monatsh. Chem, **45**, 51 (1924).

veće količine kiselih produkata, stvara takova emulzija, da se slojevi vanredno teško mogu potpuno odijeliti.

Kod pokušaja da se ustanovi da li destilacija sa vodenim parama u svrhu uklanjanja eteričkih ulja iz smole djeluje na korisni dobitak na kiselim supstancama, ustanovljeno je, da je taj proces bez ikakvog djelovanja.

Tschirch navodi da se u smoli od ukupnih 13—16% kiselih supstancata nalazi 5—6% kristalinične α kiseline uz 8—10% amorfnu β -elemi kiseline. Upada odmah u oči, da se uz α -elemi kiselinu, koja se vrlo lako dobiva u dobro izgrađenim kristalima, u matičnici nalazi i tako velika količina β -elemi kiseline, koja ne kristalizuje i koju je Tschirch pokušao da očisti otapanjem u alkoholu i taloženjem sa vodom, koja je zakiseljena sa solnom kiselinom. I tako očišćeni produkt nije mogao da kristalizuje i predstavlja žućkasto obojenu amorfnu masu, koja se tali kod 75—76°, optički je inaktivna, a kojoj je Tschirch dao na osnovi elementarnih analiza i određivanja ekvivalenta formulu $C_{44}H_{80}O_4$. Ali već i on sumnja o jedinstvenosti β -kiseline i drži, da je možda onečišćena sa nešto α -elemi kiseline.

Lieb i Schwarzl drže, da se kod β -elemi kiseline vjerovatno radi o jednom zasmoljenom ili polimerizovanom produktu α -kiseline i da se β -kiselina ne nalazi u sasvim svježoj elemi smoli. Ovo svoje mišljenje potkrepljuju oni time, što im nije uspjelo da izoluju α -elemi kiselinu iz elemi smole iz koje je nekoliko mjeseci prije izolovan amirin. Oni su dobili uvijek samo amorfne produkte, koji su odgovarali uglavnom Tschirchovoj β -elemi kiselini s tom razlikom, da je talište bilo više, no ipak uvijek ispod 100°. Njihova opažanja o α -elemi kiselini i ponašanju njenom već prema slabim kemijskim zahvatima, kod kojih se često dobivaju produkti, koji ne kristalizuju, dovela su ih na misao da α -elemi kiselina vrlo lako pravi zasmoljene produkte. Iz toga razloga oni i nijesu obraćali pažnju ovom amorfnom produktu, nego su čitavu pažnju posvetili α -elemi kiselini.

Kod mojih istraživanja elemi kiseline bio sam prinuđen da preradim vrlo veliku količinu elemi smole i moj je cilj bio da se čim više povisi korisni dobitak na kristaliničnoj α -elemi kiselini. Međutim mi nije uspjelo u ni jednom slučaju da dobijem kristalinične α -kiseline više od 50% od sirove kiseline. Nakon izolacije α kiseline iz alkoholne otopine ne dobije se ni nakon nekoliko mjeseci stajanja nikakvih daljnjih kristaliničnih produkata.

S toga razloga pokušano je da se dođe do kristaliničnih produkata promjenom otapala. Ovo je donekle i uspjelo, jer se otapanjem ostatka sa octenom kiselinom dobio kristaliničan talog iz kojega je uspjelo izolovati elemi kiselinu. No i nakon ove operacije ostaje još dosta velika količina amorfnih tvari, koje ne kristalizuju. Načinjen je dalje pokušaj sa ekstrakcijom osušenog ostatka pomoću raznih organskih otapala. Tako se na pr. supstanca dosta teško topi u vrućem petroleteru, no ni na ovaj način ne dobivaju se nikakvi kristalinični produkti. U ostalim otapalima kao u acetonu, kloroformu, benzolu se ostatak vrlo lako topi i nemoguće je doći do bilo kakvih kristaliničnih produkata.

Na koncu je pokušana izolacija kristaliničnih produkata iz preostalog amornog tijela pomoću acetiliranja. Pomoću smjese piridina i octenog anhidrida uspjelo je vrlo lako da se dođe do kristaliničnih supstancu i to u prilično velikoj količini.

Po svemu izgleda da se produkt dobiven acetiliranjem ostatka sastoji iz nekoliko supstancu. Tome u prilog govori i taj fakat, da se vrlo teško dolazi do jedne jedinstvene supstance sa konstantnim talištem i ako je produkt potpuno bezbojan. Dalnje istraživanje ove smjese je u toku i o rezultatima biti će govora u jednoj od kasnijih radnji.

Iz dosadašnjih podataka može se stvoriti zaključak, da se u elemi smoli među kiselim njenim produktima nalazi u najvećoj količini α -elemi kiselina i da je Tschirchova β -kiselina samo jedna smjesa α -kiseline, zatim γ -kiseline i nekih drugih produkata, među kojima se nalaze i male količine amirina koje su kod ekstrakcije sa lužinom mehaničkim putem povučene pri likom taloženja lužnate otopine sa kiselinom.

Što se tiče količine kristaliničnih tvari, koje se mogu dobiti iz sirove kiseline, to je ovim načinom izolacije uspjelo da se dobije oko 75–80% kristaliničnih tvari od kojih kao što je već spomenuto otpada najveći dio na α -elemi kiselinu. Preostali ostatak koji više nikako ne kristalizuje predstavlja u suhom stanju žutosmeđu masu, koja se vanredno lako otapa u svim organskim otapalima.

O uzrocima vrlo lake topivosti sirove kiseline moglo bi se navesti nekoliko razloga. Kako se među kiselim supstancama nalazi ne samo α -elemi kiselina nego još i druge supstance to sve mogu da djeluju tako, da otežavaju kristalizaciju, pa je čak i

potpuno spreče. Da kod svega toga igra izvesnu ulogu i polimerizacija, prilično je jasno kad se uzme u obzir da se u toku rada često upotrebljavala kiselina (taloženje), zatim da je otopina bila često izložena svijetlosti, povišenoj temperaturi, dakle sve onim faktorima koji djeluju polimerizujuće.

Eksperimentalni dio.

Izolovanje sirove kiseline.

O izolaciji sirove elemi kiseline po metodi navedenoj u jednom od prošlih brojeva ovog časopisa treba još da se ovo spomene. Događa se često da se prilikom protresivanja benzo-love otopine sa lužinom stvori takova emulzija, koja se vrlo teško dađe od benzola potpuno odijeliti. Ako se grubo odjeljena lužnata otopina otpusti i zakiseli sa HCl onda ispada jedan talog smolaste konzistencije koji se dađe vrlo teško filtrirati. Kako se ovo događa uvijek na početku ekstrakcije dakle dok je otopina još bogata na kiselini, to ovaj pojav otežčava izolaciju i uma njuje korisni dobitak. U tim slučajevima treba takovu lužnatu otopinu ugrijati na vodenoj kupelji i ukloniti tako benzol, a ohlađenu otopinu zakiseliti.

Primijećeno je i to, da ako se ekstrahuje uvijek samo sa lužinom, da se nakon nekoliko takovih ekstrakcija ne dobija ništa više kiseline. No ako se takovoj otopini doda vode, protrese i vodeni sloj odijeli i zakiseli, onda se javljaju još dosta velike količine sirove kiseline. Zbog toga kod ekstrakcije treba najprije dva puta ekstrahovati sa lužinom, a treći puta samo sa vodom i to ponavljati dotle dok se još sa HCl dobija taloga.

Mnogo ugodnija metoda za izolovanje sirove kiseline je metoda koju upotrebljava Ružička, koji upotrebljava eter kao otapalo. Uzima se oko 3 kilograma smole i otopi u 5 litara etera i od neotopljenog dekantuje. Eterna se otopina protresuje najprije sa 300 ccm 2% -tne NaOH i vodeno alkalički sloj odijeli. To se isto ponovi sa 700 ccm. NaOH, a nakon toga sa 1 lit. vode. Ove operacije se toliko puta ponavljaju dok se još pojavljuje dodatkom kiseline u lužnatu otopinu talog. (Ružička vrši ovo protresivanje samo tri puta, no ustanovljeno je da se nakon trokratnog protresivanja dobije još dosta velika količina sirovog materijala.) Iz lužnate otopine pomoću HCl stvoreni talog

se filtruje i pere dobro sa vodom i kod obične temperature suši. Višekratnom prekrizalizacijom iz alkohola dobije se elemi kiselina, koja se tali kod 221° .

Izolovanje α -elemi kiseline.

(Iz produkta koji iz alkohola više ne kristalizuje.)

Nakon što se iz alkoholne otopine iz koje se više ni nakon stajanja od nekoliko mjeseci nije nikakova kristalinična supstanca izlučila, uspe se alkoholna otopina u veliku količinu vode uz neprestano miješanje. Nastaje žuto smeđi pahuljasti talog koji se odfiltruje, sa vodom dobro ispere i na uzduhu suši. Suha supstanca se otopi u onolikoj količini vruće octene kiseline, koliko je dovoljno za potpuno otapanje. Nakon što se otopina ohladila taloži se iz nje žuto smeđa masa koja se odfiltruje i koja predstavlja jedan produkt koji je grubo kristaliničan. Ovaj produkt se ponovno iz ledenog octa prekrizalizuje sve dotle dok se ne dobije produkt sa konstantnim talištem od 221° . Talište ove kiseline ostaje nepromijenjeno i u slučaju ako se pomiješa sa α -elemi kiselinom iz alkohola izolovanom, što je znak, da se radi o jednoj te istoj supstanci. To potvrđuju i obojadisane reakcije koje daje ova supstanca.

Acetiliranje sirovog produkta.

Smeđe obojadisana otopina produkta u ledenom octu, iz koje se ni nakon dužeg stajanja ne izlučuje nikakav kristalinični produkt, ulije se u dosta veliku količinu vode. Nastali grubo pahuljasti talog filtruje se i na uzduhu suši. Suhi žućkasto obojeni produkt (ca. 150 g.) otopi se u ca 800 ccm smjese koja sadrži iste volume anhidrida octene kiseline i piridina i ostavi 24 sata da stoji. Nakon toga vremena ulije se otopina uz neprestano miješanje u veliku količinu hladne vode. Veliki dio produkta se taloži u velikim žućkastim pahuljicama dok manji dio stvara na površini ljepivu masu, koja se nakon nekog vremena skrutne. Supstanca se odfiltruje, sa vodom nekoliko puta u ribaonici dobro sriba i nakon ponovne filtracije na uzduhu suši. Sušeni produkt otopi se u acetonu. Za otapanje produkta dovoljna je vrlo mala količina acetona. Iz acetonske otopine izlučuje se nakon nekog vremena kristalinični talog u formi žuto smeđe obojadisanih igli-

ca. Talog se odfiltruje i sa hladnim acetonom prelije. Kod toga se uklone većim dijelom onečišćenja i na filtru preostaje slabo žućkasto obojadisani produkt. Iz matičnice kristalizira opet nakon duljeg stajanja kristalinična supstanca tako, da se iz matičnice duljim stajanjem dobiva još prilično kristalinične supstance. Sirovi produkt koji je na ovaj način dobiven, čisti se prekristalizacijom iz acetona. Do sada je uspjelo da se izoluje jedan kristaliničan produkt koji kristalizuje u dugim svilastim iglicama i ima konstantno talište kod 239° . Daljnje istraživanje ove smjese supstanaca je u toku i o rezultatima biti će govora u jednoj od slijedećih publikacija.

Resumé.

Na osnovi mnogobrojnih izolacija elemi kiseline iz elemi smola različite provenijencije utvrđeno je, da je količina kiselih produkata vrlo promjenljiva i da varira od 6—18%. Destilacija sa vodenim parama, razna otapala nemaju uticaja na korisni dobitak. Kao najbolja metoda za izolaciju pokazala se Ružičkina metoda.

Izolacijom od 75—80% kristaliničnih tvari iz sirove kiseline utvrđeno je, da svakako ne stoje navodi Tschirchovi o postojanju amorfnog β -elemi kiseline, koja je po ovim istraživanjima jedna smjesa raznih kristaliničnih tvari, od kojih su do sada utvrđeni α -elemi kiselina, γ -elemi kiselina i amirin. Ujedno je data poboljšana metodika rada za izolaciju α elemi kiseline kao i ostalih kristaliničnih tvari.

Zusammenfassung.

Ueber die Säuren aus Elemi-Harz.

von

Mi oš Mladenović.

Auf Grund der zahlreich ausgeführten Isolierungen der Elemisäure aus dem Elemi-Harz verschiedener Provenienz, ist konstatiert worden, dass die Ausbeute an Rohsäuren sehr grossen Schwankungen unterworfen ist. Sie beträgt 6—18%. Die Wasserdampfdestillation, sowie verschiedene Lösungsmittel üben keinen

Einfluss auf die Ausbeute an Rohmaterial. Als die beste Methode erwies sich diejenige von Ružička.

Durch die erreichte Ausbeute von 75 - 80% an kristallinen Produkten ist die Annahme Tschirchs, dass in dem Elemiharz neben der kristallinen α -Säure noch eine amorphe β -Säure vorhanden ist, zu verwerfen. Die β Säure ist nach unseren Untersuchungen ein Gemisch verschiedener kristallisierter Substanzen von denen bisher α -Elemisäure, γ -Elemisäure und Amyrin festgestellt wurden. Es wird auch die verbesserte Methode zur Gewinnung der α -Elemisäure sowie anderer kristallinischer Substanzen angegeben.

Iz Medicinskog Kemijskog Instituta Univerziteta Kraljevine Jugoslavije u Zagrebu. Upravnik prof. Dr. Fran Bubanović.

Примљено 15 фебруара 1932.

Dihidroelemolska kiselina i njeni derivati

od

Miloša Mladenovića.

U jednom od prošlih brojeva bilo je govora o pripravi i izolaciji dihidroelemolske kiseline¹⁾. Tom prilikom je spomenuto, da se prilikom hidriranja elemolske kiseline dobije jedan produkt koji se tali kod 238° (nekor.), no da je korisan dobitak na čistom hidriranom produktu srazmjerno dosta malen. Prilikom obrađivanja većih količina elemolske kiseline (20 g.) dobijeno je jedva 20% čiste dihidroelemolske kiseline. Zbog toga malog korisnog dobitka držao sam, da kod hidriranja nastaje još jedna druga supstanca uz dihidroelemolsku kiselinu. Ovo je bilo u toliko prije vjerovatno, što se već prilikom kristalizacije moglo mikroskopski da razlikuje dvije kristalne forme. Prvobitno sam mislio da se radi o drugoj komponenti, koja se vjerovatno nalazi uz elemi kiselinu i koja bi bila uzrokom nesklada u analizama čiste elemolske kiseline i njenih derivata.

Mnogim prekrizalizacijama iz različitih otapala uspjelo mi je da izolujem uz dihidroelemolsku kiselinu sa talištem kod 238° još jedan novi produkt, koji se tali konstantno kod 248°. Ovaj produkt kristališe u bezbojnim, dugim i tankim iglicama i bio je mnogo teže topiv u svima organskim otapalima od dihidroelemolske kiseline. Pošto je talište ovoga produkta potpuno isto sa talištem acetilirane dihidroelemolske kiseline, o kojoj će kasnije biti govora, to je bila opravdana sumnja, da se radi o acetilnom derivatu dihidroelemolske kiseline, te da je prema tome kod hidriranja jedan dio elemolske kiseline hidriran, a drugi dio hidriran i acetiliran. Ovo mišljenje je bilo tim vjerovatnije, što je hidriranje vršeno kod povišene temperature (oko 100°), a kao otopina služila je octena kiselina. Podaci analiza za ovaj produ-

¹⁾ Glasnik Hemiskog Društva Kralj. Jugoslavije, 2, 51, 1931.

kat kao i kvantitativno određivanje acetilne skupine potvrdilo je u cjelosti ovu pretpostavku.

Hidrolizom ovoga acetilnog produkta sa metilalkoholnom kalijevom lužinom dobija se ponovno dihidroelemolska kiselina. Ovaj hidrolizovani produkt je potpuno identičan sa dihidroelemolskom kiselinom koja se tali kod 238° , daje potpuno iste obojene reakcije, a i talište ostaje nepromijenjeno ako se obje supstance smješaju. Na ovaj način, dakle hidrolizom hidriranoga produkta u kome se kao što je gore naznačeno nalaze dosta velike količine acetilnog derivata, dolazi se do mnogo većeg korisnog dobitka na čistoj dihidroelemolskoj kiselini.

Ovaj novi derivat — acetilni produkt dihidroelemolske kiseline — je optički aktivan i skreće ravninu polarizovanog svjetla lijevo ($[\alpha]_D^{20} = -38,94^{\circ}$ u alkoholu). I analize ovoga produkta odgovaraju acetilnom derivatu dihidroelemolske kiseline sa formulom od 30 C-atoma.

Od dihidroelemolske kiseline načinjena je dalje i kalijeva sol. Ova kristalizuje sa tri molekule kristalne vode, a analize te soli odgovaraju formuli $C_{30}H_{49}O_3K \cdot 3 H_2O$.

Dihidroelemolska kiselina ima u sebi sačuvanu hidroksilnu skupinu i daje se vrlo lako acetilirati pomoću smjese piridina i anhidrida octene kiseline. Kod toga se dobiva produkt, koji se tali kod $248,5^{\circ}$ (nekorig.). Dobiveni produkt je mnogo teže topiv u svima organskim otapalima od dihidroelemolske kiseline. I kristalni oblik acetilnog derivata je različit od onoga kod dihidroelemolske kiseline; jer dok dihidroelemolska kiselina kristalizuje u dosta velikim širokim iglicama, to kristali acetilnog derivata predstavljaju dugačke, bezbojne i tanke iglice. Da se zaista radi o acetilnom produktu vidi se iz kvantitativnog određivanja acetilne skupine kao i iz fakta, da supstanca dulje vremena zagrijevana kod 130° ništa ne gubi na težini. Ovaj fakt pokazuje, da je isključena mogućnost jednog adicionog produkta sa octenom kiselinom. Acetilni derivat je optički aktivan jer skreće lijevo ($[\alpha]_D^{20} = -28,01^{\circ}$ u acetonu, a $-34,22^{\circ}$ u alkoholu). Rezultati analiza odgovaraju formuli $C_{30}H_{49}O_3COCH_3$.

Acetilni produkt dihidroelemolske kiseline podvrgnut je saponifikaciji. Osapunjeni produkt bačen je u razrijedjenu sumpornu kiselinu kod čega se istaložila kiselina u formi bijelih pahuljica. Ovaj produkt je filtriran, sa vodom dobro ispiran, sušen

i iz acetona prekriztalizovan. Višekratnom prekriztalizacijom dobiva se produkt sa talištem kod 238° , koji je identičan sa dihidroelemolskom kiselinom. Ovo ponovno dobivanje izlaznog materijala dokazuje, da ovakovi zahvati ne izazivaju kod ovih supstancica nikakova promjene u strukturi, niti kakova eventualna cijepanja.

Ako se supstancica sa talištem kod 248° , koja je dobivena prilikom hidriranja elemolske kiseline smiješa sa acetilnim derivatom dihidroelemolske kiseline, ostaje talište nepromjenjeno. Ovaj fakat kao i podaci analiza svjedoče o tome da se radi o jednoj te istoj supstanci.

Potpuno istu supstancu sa talištem kod $248,5^{\circ}$ dobije se i u tom slučaju ako se acetilirana elemi kiselina hidrira. Sve osobine kao što su topivost kristalna forma, optička aktivnost, poklapaju se potpuno sa osobinama gore spomenutog acetilnog derivata dihidroelemolske kiseline. Potvrđuju to i rezultati analize ove supstance kao i fakat, da i ovde nakon saponifikacije nastaje dihidroelemolska kiselina sa talištem kod 238° .

Svi ovi gore navedeni produkti odgovaraju potpuno elemolskoj kiselini sa novo postavljenom formulom $C_{30}H_{48}O_8$.

Treba još ukratko spomenuti obojadisane reakcije koje daje hidroelemolska kiselina. U kloroformovoj otopini, kojoj je dodato par kapi anhidrida octene kiseline i koja je podlita sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, ne nastaje na dodirnoj površini nikakovo obojadišanje. Otopina ove kiseline u anhidridu octene kiseline, podlita sa koncentrovanom sumpornom kiselinom daje na dodirnoj površini crveni prsten, iznad koga se nakon vrlo kratkog vremena pojavljuje ljubičasto plavi prsten. Nakon kratkog vremena obojadiše se čitav gornji sloj ljubičasto-plavo i pokazuje nakon nekog vremena zelenu fluorescenciju.

U svojoj najnovijoj radnji o elemi kiselini spominju Ružička, Hosking i Wick ¹⁾ među ostalim produktima i dihidroelemolsku kiselinu. Pošto se njihovi navodi u nekoliko neslažu sa našim navodima, to je potrebno da se na ovom mjestu ukratko na tu radnju osvrnem.

Po navodima Ružičke i saradnika može se elemolska kiselina hidrirati kod obične, kao i kod povišene temperature, kako

¹⁾ Helv. chim. Acta, XIV, 811 (1931).

u otopini ledenog octa, tako i u otopini octenog estera. Kod toga se apsorbiraju 2 vodikova atoma, što odgovara jednom duplom vezu. U tom pogledu oni samo potvrđuju navode Bauera ¹⁾, kao i Lieba i Mladenovića ²⁾. Razmimoilaženja se tiču u prvom redu tališta dihidroelemolske kiseline. I Bauer i Lieb — Mladenović nalaze, da je talište te kiseline kod 238° (nekorrig.), a karakteriziraju ovu supstancu kao takovu, koja kristališe u kratkim širokim iglicama. Prema navodima Ružičke i njegovih saradnika, nastaje kod hidriranja jedna smjesa dihidrokiseline iz koje se dobiva višekratnom prekriztalizacijom jedan produkt, koji se tali kod 246—247°, a koji kristališe iz metilalkohola u formi finih iglica. Rezultati analiza Ružičke i saradnika odgovaraju još formuli $C_{27}H_{44}O_8$, koja odgovara formuli koju je svojedno postavio Lieb i Schwarzl ³⁾ za elemolsku kiselinu ($C_{27}H_{42}O_8$), dok analize dihidro-elemolske kiseline po Liebu i Mladenoviću odgovaraju novoj od njih postavljenoj formuli ($C_{30}H_{50}O_8$).

Razlog ovom neskladu je vjerojatno taj, što su Ružička i saradnici imali u rukama acetilni derivat dihidroelemolske kiseline o kome je bilo naprijed govora, a kome je bilo primješano i nešto malo slobodne kiseline.

Treba da se upozori još na jednu stvar. Na strani 817 gore navedene publikacije navedeno je:

„Prilikom prekriztalizacije kiseline iz acetona dobivaju se široki kristali koji sigurno sadržavaju kristalno otapalo, jer se prilikom sušenja raspu u bijeli prah i pokazuju isto talište kao i supstanca prekriztalizovana iz alkohola. I rezultati analiza osušene supstance su isti“.

Mi nijesmo mogli kod naše supstance, koja je prekriztalizovana iz acetona da primjetimo nikakovo rasipanje u sitnije čestice i ako je naša supstanca dulje vremena sušena kod 100°. Kod tog sušenja nije mogla biti konstatovana nikakova promjena na težini. Osim toga bi sadržaj na kristalnom acetonu svakako u znatnoj mjeri snizio rezultate naših C-H — određivanja za dihidroelemolsku kiselinu, a baš su te vrijednosti kod nas uvijek znatno više, nego što ih daju Ružička i saradnici. Mi smo dobili našu dihidroelemolsku kiselinu i kod prekriztalizacije iz me-

¹⁾ Ber. D. ch. G., **61**, 343 (1928).

²⁾ Monatsh. Chem., **58**, 59 (1931) i Glasnik hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije, **2**, 139 (1931).

³⁾ Monatsh. Chem., **45**, 51 (1924).

tilalkohola u grubim kristalima, a talište supstance ostalo je nepromijenjeno kod 238°. Kod našeg acetilnog derivata od dihidroelemolske kiseline nije primijećeno nikakovo kristalizovanje u grubim kristalima.

Eksperimentalni dio.

Izoliranje dihidroelemolske kiseline.

Elemolska se kiselina na poznati način ¹⁾ u otopini ledenog octa i kod povišene temperature hidrira i prekrizalizacijom iz acetona dobije čista dihidroelemolska kiselina. Ostatak iz kojega se više ne taloži dihidroelemolska kiselina, a koji se sastoji iz jedne smjese dihidroelemolske kiseline i njenog acetilnog derivata, saponificira se na vodenoj kupelji za vrijeme od 8 sati sa 4% metilalkoholnom kalijevom lužinom. Ohlađena otopina baci se u veliku količinu 4% sumporne kiseline. Nastali grubo pahuljasti talog se odfiltruje, dobro ispere sa vodom i na običnoj temperaturi suši. Preostatak, koji je nešto malo žučkasto obojadisan prekrizalizuje se iz acetona do konstantnog tališta od 238° (nekorig.). Na ovaj način je uspelo da se korisni dobitak, koji je kod prvobitne metode izolacije iznosio oko 20% povisi na ca. 60%.

Izolovanje acetilnog produkta dihidroelemolske kiseline.

Ako se hidrirana elemolska kiselina ne osapuni, onda se iz octenokisele otopine hidriranog produkta može da izoluje na slijedeći način njen acetilni derivat. Nakon što se glavna količina dihidroelemolske kiseline istaložila, preostaje jedan produkt, koji dobrim dijelom kristalizuje u dugačkim, tankim i bezbojnim iglicama. Otapalo se ostavi da samo polako ispari kod obične temperature i kod toga se dobiju uz gore navedene fine iglice i grubi kristali dihidroelemolske kiseline, koji se mehanički iz smjese izvade. Ostatak u kome se nalazi još samo mala količina dihidroelemolske kiseline frakcionirano se kristališe iz acetona. Nakon dugotrajnog prekrizalizovanja dobije se konačno produkt sa konstantnim talištem kod 248° (nekorig.). Čisti produkt se za hlada u acetonu vrlo teško topi, nešto je lakše topiv u metilnom

¹⁾ Glasnik Hemiskog Društva Kralj. Jugoslavije, 2, 139 (1931).

i etilnom alkoholu, vrlo se lako otapa u kloroformu. Na povišenoj temperaturi se supstanca mnogo lakše otapa u svima gore navedenim otapalima. Kod sušenja u vakuumu kod 120°C kroz dulje vrijeme ne gubi produkt ništa na težini. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,243 mg supstance daje 11,98 mg CO₂ i 4,03 mg H₂O
 3,750 " " " 10,60 " 3,52 " " "
 4,272 " " " potrošilo kod određivanja acetila " po Pregl-Soltysu
 0,85 ccm n/100 NaOH.
 5,174 mg supstance potrošilo 1,06 ccm n/100 NaOH.
 C₃₀H₄₉O₃ · COCH₃ (500,4). Izračunato: C 76,73; H 10,48; CH₃CO 8,60%.
 Naden: C 77,00; 76,91; H 10,63; 10,48; CH₃CO 8,56 i 8,73%.

Određivanje specifične rotacije u mikropolarizacionom aparatu po E. Fischeru.

a) Kloroform kao otapalo: $d=1,46195$; $p=1,664$; $l=100$ mm.

$$\alpha_D^{20} = -0,730; [\alpha]_D^{20} = -30,000$$

b) Alkohol kao otapalo: $d=0,79998$; $p=1,605$; $l=100$ mm.

$$\alpha_D^{20} = -0,500; [\alpha]_D^{20} = -38,940$$

Kalijeva sol dihidroelemolske kiseline.

0,5 g dihidroelemolske kiseline zagrijeva se sa 50 ccm n/10 KOH na vodenoj kupelji. Nastaje ljepiva masa, koja se otapa dodatkom velike količine vruće vode. Otopina se jako ukoncentruje i kad se ohladi ispada kalijeva sol u formi dosta grubih kristala. Supstanca se odfiltruje i ispira sa sve razređenijom kalijevom lužinom, a nakon toga suši na uzduhu. Zbog lake hidrolize ne smije se ispirati sa vodom. I iz organskih otapala ne dobiva se kristalinična supstanca i ako je sol vrlo lako u njima topiva. Na uzduhu sušena supstanca sadrži 3 molekule kristalne vode. Za analize uzet je produkt koji je sušen na uzduhu.

6,463 mg supstance izgubilo je kod sušenja u vakuumu kod 125° 0,628 mg.
 6,415 mg izgubilo je pod istim okolnostima 0,610 mg.
 8,480 mg na uzduhu sušene supstance daje 1,335 mg K₂SO₄
 8,275 " " " 1,330 " " "
 C₃₀H₄₉O₃K · 3 H₂O (557,54). " " " Izračunato: H₂O 9,81; K 7,10%.
 Naden: H₂O 9,64 i 9,51; K 7,06 i 7,23%.

Acetiliranje dihidroelemolske kiseline.

2 g dihidroelemolske kiseline otope se u 10 ccm smjese istih dijelova piridina i anhidrida octene kiseline i ostavi da stoji

24 sata u tami. Nakon toga vremena se smjesa izlije u hladnu vodu. Kod toga se taloži svilasti i ljepivi talog, koji se odfiltruje i dobro sa hladnom vodom ispere. Produkt se u vakuumu iznad sumporne kiseline suši i prekrystalizuje do konstantnog tališta od $248,5^{\circ}$. Supstanca se otapa za hlada teško u ledenom octu i acetonu, dok je u metilnom i etilnom alkoholu nešto lakše topiva, a vrlo se lako topi u kloroformu. U vrućim otapalima otapa se mnogo lakše. Sušena u vakuumu kod 120° za vrijeme od 3 sata ne gubi supstanca ništa na težini. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

3,890 mg supstance daje 10,95 mg CO_2 i 3,72 mg H_2O .

3,575 " " " 10,03 " " " 3,45 " "

4,555 " " potrošilo je kod određivanja acetila po Pregl-Soltysu 0,90 ccm n/100 NaOH.

5,480 mg supstance potrošilo 1,10 ccm n/100 NaOH.

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_3 \cdot \text{COCH}_3$ (500,4). Izračunato: C 76,73; H 10,48; CH_3CO 8,60%.

Nađeno: C 76,77 i 76,52%; H 10,70 i 10,70%; CH_3CO 8,50 i 8,64%.

Određivanje specifične rotacije.

a) Aceton kao otapalo: $d=0,79404$; $p=1,078$; $l=100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,24^{\circ}; [\alpha]_D^{20} = -28,91^{\circ}.$$

b) Alkohol kao otapalo: $d=0,800$; $p=1,315$; $l=100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,36^{\circ}; [\alpha]_D^{20} = -34,22^{\circ}.$$

Saponifikacija acetilnog derivata dihidroelemolske kiseline.

1 g acetata dihidroelemolske kiseline otopi se u 30 ccm 5% alkoholne kalijeve lužine i kuha se 2 sata na vodenoj kupelji. Žutosmeđe obojena otopina se ohladi i izlije u 3% sumpornu kiselinu, od izlučenoga grubo pahuljastog taloga odfiltrira i sa vodom ispere do negativne reakcije na sumpornu kiselinu. Produkt se suši na uzduhu i prekrystalizuje iz acetona do konstantnog tališta od 238°C . Dobiveni produkt je identičan sa dihidroelemolskom kiselinom. Pokazuje iste obojadisane reakcije, iste je topivosti, a ima i vrlo sličnu specifičnu rotaciju. Ova posljednja je istina nešto različita od onih predašnjih no u ovom

slučaju je uzeta veća koncentracija, pa je vjerojatno i pogreška kod očitavanja manja. Za analizu je uzet produkt sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

4,283 mg supstance daje 12,35 mg CO₂ i 4,32 mg H₂O
 3,462 " " " 9,98 " " " 3,41 " " "

Titracija: 6,760 mg supstance otopi se u 10 ccm alkohola, koji je prethodno sa n/100 NaOH neutralizovan i uz fenolftalein potrošeno je za neutralizaciju 1,45 ccm n/100 NaOH; 5,321 mg supstance potrošilo je pod istim okolnostima 1,17 ccm n/100 NaOH.

C₃₀H₅₀O₈ (458,4). Izračunato: C 78,53; H 11,00; COOH 9,82%.
 Nađeno: C 78,66 i 78,62%; H 11,29 i 11,02%; COOH 9,65 i 9,90%.

Određivanje specifične rotacije.

a) Kloroform kao otapalo: d = 1,462; p = 2,33; l = 100 mm;

$$\alpha_D^{30} = -0,60^\circ; [\alpha]_D^{20} = -17,62^\circ.$$

b) Alkohol kao otapalo: d = 0,79995; p = 1,427; l = 100 mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,22^\circ; [\alpha]_D^{20} = -19,27^\circ.$$

Hidriranje acetilemolske kiseline.

1,8 g acetilemolske kiseline otopi se u 80 ccm ledenog octa i otopini doda 0,3 g paladium ugljena kao katalizatora. Hidriranje je vršeno kod ca. 80°, a trajalo je 14 sati. Ukupno je potrošeno 82 ccm vodika (za jedan dupli vez proračunato 74 ccm). Nakon završenog hidriranja se vruća otopina filtracijom oslobodi od paladijevog ugljena. Iz bezbojnog filtrata, nakon što se ovaj ohladi, kristalizuju dugačke tanke i bezbojne iglice, koje se tale nakon višekratnog prekrizalizovanja iz acetona kod 248,5° (nekorig.). Ovaj produkt se za hlada teško topi u ledenom octu i acetonu, nešto je lakše topiv u metilnom i etilnom alkoholu, a topi se lako u kloroformu. U vrućim otapalima se ova supstanca mnogo lakše otapa. Supstanca sušena u vakuumu kod 130° ne gubi ništa na težini. Za analize uzeta je supstanca koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,190 mg supstance daje 11,78 mg CO₂ i 4,00 mg H₂O
 3,961 " " " 11,13 " 3,73 " "
 4,505 " " " potrošilo je " kod određivanja acetila po Pregl-Soltysu 0,96 ccm n/100 NaOH.
 6,540 mg supstance potrošilo je 1,26 ccm n/100 NaOH.

$C_{80}H_{48}O_8$. $COCH_3$ (500,4). Isračunato: C 76,73; H 10,48; CH_3CO 8,60%.
Nađeno: C 76,78 i 76,64; H 10,69 i 10,54; CH_3CO 9,17 i 8,22%.

Određivanje specifične rotacije.

a) Aceton kao otapalo: $d = 0,7942$; $p = 1,118$; $l = 100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,25^\circ; [\alpha]_D^{20} = -28,16^\circ.$$

b) Alkohol kao otapalo: $d = 0,800$; $p = 1,653$; $l = 100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,47^\circ; [\alpha]_D^{20} = -35,54^\circ.$$

Saponifikacija hidrirane acetilemolske kiseline.

1 g hidrirane acetilemolske kiseline otopi se u 30 ccm 6% metilalkoholne KOH i kuha na vodenoj kupelji 2 sata. Malo smeđe obojadisana otopina se hladi i izlije u veliku količinu 3% sumporne kiseline. Pojavljuje se bijeli talog u formi grubih pahuljica koji se odfiltruje i sa vodom ispira do negativne reakcije na sumpornu kiselinu. Dobiveni produkt se na uzduhu suši i iz acetona prekrystalizuje do konstantnog tališta kod 238° . I ovaj je produkt identičan sa dihidroelemolskom kiselinom i pokazuje sasvim iste obojadisane reakcije, istu topivost kao i istu specifičnu rotaciju. Za analize uzet je produkt koji je sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

3,928 mg supstance daje 11,31 mg CO_2 i 3,93 mg H_2O
4,370 " " " 12,56 " " " 4,33 " " "

Titracija: 4,522 mg supstance otope se u 10 ccm alkohola koji je sa n/100 NaOH uz fenolftalein kao indikator neutralizovan i potrošeno je 1,00 ccm n/100 NaOH; 5,200 mg supstance potrošilo je pod istim okolnostima 1,16 ccm n/100 NaOH.

$C_{30}H_{50}O_8$ (458,4). Izračunato: C 78,53; H 11,00; $COOH$ 9,82%.
Nađeno: C 78,53 i 78,39%; H 11,20 i 11,05%; $COOH$ 9,95 i 10,04%.

Određivanje specifične rotacije.

a) Kloroform kao otapalo: $d = 1,460$; $p = 2,30$; $l = 100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,60^\circ; [\alpha]_D^{20} = -17,87^\circ.$$

b) Alkohol kao otapalo: $d = 0,800$; $p = 1,703$; $l = 100$ mm;

$$\alpha_D^{20} = -0,25^\circ; [\alpha]_D^{20} = -18,35^\circ.$$

Resumé.

Kod priređivanja dihidroelemolske kiseline uspelo je izolirati još jedan drugi produkt sa talištem kod 248°. Utvrđeno je da se kod toga drugog produkta radi o acetilnom derivatu dihidroelemolske kiseline. Saponifikacijom ukupnoga hidriranoga produkta uspelo je da se korisni dobitak na čistoj dihidroelemolskoj kiselini znatno povisi (od 20% na ca. 60%).

Priređena kalijeva sol dihidroelemolske kiseline sadrži 3 molekule kristalne vode i prema analizama odgovara formuli $C_{30}H_{49}O_8K \cdot 3 H_2O$.

Acetiliranje dihidroelemolske kiseline sa smjesom piridina i anhidrida octene kiseline daje acetilni produkt koji se tali kod 248,5°, a kristališe u dugim, tankim i bezbojnim iglicama. Analize ovoga produkta odgovaraju formuli $C_{30}H_{49}O_8 \cdot COCH_3$.

Saponifikacijom acetilnoga produkta dobiva se ponovno dihidroelemolska kiselina sa talištem kod 238°.

Hidriranjem acetilnog derivata elemolske kiseline dobiva se produkt koji se tali kod 248,5° i koji je identičan sa acetilnim produktom dihidroelemolske kiseline. I ovaj produkt daje hidrolizom dihidroelemolsku kiselinu sa talištem kod 238°.

Svi gore navedeni produkti skreću ravninu polarizacije lijevo.

Nasuprot navodima Ružičke i saradnika koji za dihidroelemolsku kiselinu daju talište kod 246—247° i čije analize odgovaraju staroj formuli za elemi kiselinu sa 27 C-atoma nalazimo mi uvijek za dihidroelemolsku kiselinu talište kod 238°, a i analize odgovaraju novo postavljenoj formuli za elemi kiselinu sa 30 C-atoma.

Zusammenfassung.

Dihydroelemolsäure und ihre Derivate.

von

Miloš Mladenović.

Bei der Darstellung der Dihydroelemolsäure gelingt es ausser dieser noch ein zweites kristallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 248° zu fassen. Dieses Produkt erwies sich als Acetylde-

riyat der Dihydroelemolsäure. Durch Verseifen des gesamten Hydrierungsgemisches gelingt es die Ausbeute an reiner Dihydroelemolsäure bedeutend zu erhöhen (von 20% auf etwa 60%).

Das dargestellte Kaliumsalz der Dihydroelemolsäure enthält 3 Moleküle Kristallwasser und entspricht der Formel $C_{30}H_{49}O_3K \cdot 3H_2O$.

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid — Pyridingemisch liefert das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 248,5°. Das Produkt kristallisiert in farblosen, feinen und langen Nadeln und die Analysen entsprechen der Formel $C_{30}H_{49}O_3 \cdot COCH_3$.

Durch Verseifung bekommt man die Dihydroelemolsäure vom Schmelzpunkt 238° zurück.

Die Hydrierung des Acetylderivates der Elemolsäure liefert auch ein Produkt welches bei 248,5° schmilzt und identisch ist mit dem Acetylderivat der Dihydroelemolsäure. Auch dieses Produkt gibt bei der Hydrolyse die Dihydroelemolsäure vom Schmelzpunkt 238°.

Alle oben erwähnten Produkte sind optisch aktiv und linksdrehend.

Entgegen den Angaben von Ružička und Mitarbeitern, die den Schmelzpunkt für die Dihydroelemolsäure bei 246—247° angeben und denen die Analysen auf die alte von Lieb und Schwarzl aufgestellte Formel mit 27 C-Atomen stimmen, finden wir den Schmelzpunkt immer bei 238°. Unsere Analysen stimmen alle auf die von Lieb und Mladenović neu aufgestellte Formel mit 30 C-Atomen.

Iz Medicinskog Kemijskog Instituta Univerziteta Kraljevine Jugoslavije u Zagrebu. Upravnik prof. Dr. Fran Bubanović.

Примљено 23 фебруара 1932.

Prilog studiju kinetike kod heterogenih sistema

od

Bože Težaka.

U mom ranijem radu ¹⁾ mogao sam konstatovati da količina barium-hlorida, koja je okludovana od taloga barium-sulfata, pada sa vremenom zadržavanja taloga u vreloj hlorovodičnoj otopini.

Ja sam protumačio okluziju kao pojavu adsorpcije stranih iona na površini primarnih čestica, koje nastaju kod taloženja, i —prema tome—možemo uzeti promenu količine okludovanih iona kao indikator sumarnih promena površine primarnih čestica. Kao glavnu karakteristiku za primarne čestice uzećemo njihov istaknuti koloidno-hemijski individualitet, dakle mogućnost peptizacije sekundarnih struktura na te čestice, ili pak stvaranje sličnih adsorpcionih filmova na površinama primarnih čestica, kao što su i na sekundarnim strukturama.

Umanjenje okluzije kod zadržavanja taloga u vrelom matičnom lugu možemo uzeti kao efekt rasta većih primarnih čestica na račun otapanja manjih. Ako u istinu postoji veza između rekristalizacije, okluzije i adsorpcione površine primarnih partikula, mogli bi da izrazimo kinetiku rekristalizacije na sledeći način.

Otapanje kristala predstavljeno je Nernst-Noyes-ovom formulom:

$$\frac{dc_t}{dt} = KS (c_\infty - c_t),$$

gde je c_t koncentracija otopine na supstanci, koja se otapa, u vremenu t ; S je površina čestica, koje se otapaju, i c_∞ koncentracija zasićenja, dakle koncentracija za $t = \infty$. Jednaku formulu imamo i kod rasta primarnih partikula (Odén ²⁾); samo će c_t značiti tada presićenje. Kada je dakle neka supstanca zastupana če-

¹⁾ U pripremi za publikaciju u Journal of the Chem. Soc., London.

²⁾ S. Odén, D. Werner, Arkiv för Kemi, Min. och Geol., 9, 32 (1928).

sticama raznih veličina u mediju, koji otapa tu supstancu, biće rekristalizacija predstavljena analogno izrazom:

$$-\frac{dS}{dt} = KS(S - S_{\infty}),$$

gde je S_{∞} površina čestica nakon $t = \infty$. To vredi, naravno, samo ako je topivost direktno proporcionalna površini. U našem slučaju, morali bi tada imati brzinu umanjenja površine, ili — po našem shvaćanju okluzije — takođe i brzinu umanjenja okluzije, izraženu tom formulom.

Očito, potpuno podudaranje kinetike rekristalizacije sa našim poslednjim izrazom ne možemo očekivati, jer imamo, u našem slučaju, komplikujući efekt disagregacije sekundarnih struktura. Ipak, videćemo najbolje upoređenjem naše formule sa eksperimentalnim podacima u koliko mogu razni komplikujući efekti da prekriju spomenute odnose.

Konstanta K je doduše određena u Nernst-Noyes-ovoj formuli kao $\frac{D}{\delta}$, gde je D koeficijent difuzije, a δ debljina adheriranog graničnog sloja, no mi ćemo, za naš primer, ostaviti K bez teoretski definovanog karaktera.

Eksperimentalni deo.

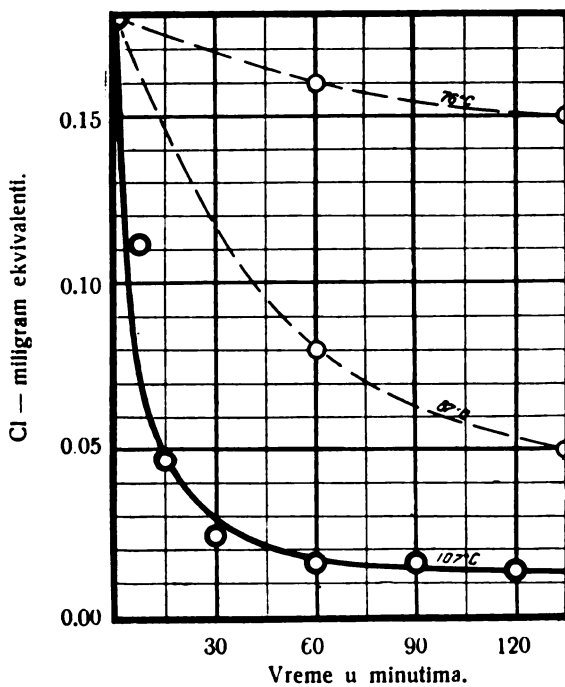
Da dobijemo potpunu sliku opadanja okluzije sa vremenom zadržavanja taloga u vrelom matičnom lugu, izvedena su sledeća određivanja. Vreloj, zakiseljenoj otopini barijum hlorida (50 ccm 5% otop. barijum hlorida i 10 ccm koncentrovane hlorovodične kiseline) bilo je dodano 25 ccm otopine natrium-sulfata (sadržaj na sulfat-ionu odgovara 0,4853 gr. barijum-sulfata). Otopina natrium-sulfata bila je dodana u jednom mlazu iz pipete, koja je imala prilično široki otvor za isticanje.

Neposredno posle taloženja, matični lug, koji je sadržavao stvoreni talog, bio je uzdržavan na temperaturi vrenja kroz vreme naznačeno apcisama slike 1 (krivulja 107°). Taj kontakt taloga sa vrelim matičnim lugom nazvaćemo, radi kratkoće, rekristalizacijom. Originalni volumen matičnog luga bio je uzdržavan pomoću povratnog hladila. Posle rekristalizacije talog je još ostao u matičnom lugu kroz vreme od 24 sata na temperaturi od 20°. Napo-

kon je bio talog, posle filtriranja i izapiranja vreloom vodom (do negativne reakcije na hlor-ion u filtratu), ispitan na sadržaj fiksnog hlora pomoću Hulett-ove¹⁾ metode.

Talog je naime bio usut u tubu od teško taljivog stakla, sušen kod 350°, i otopljen u vreloj, koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Oslobođena hlorovodična kiselina bi'a je uvedena u otopinu srebro nitrata pomoću struje čistog uzduha. Količina srebro nitrata, pre i posle absorpcije hlorovodika, bila je određena volumetrijski sa amonium-rodanid otopinom upotrebljujući kao indikator željezo-amonium-alaun.

Srednje vrednosti od po triju određivanja označene su krivičama u slici 1. Mi možemo iz te slike razabrati prilično brzo



Slika 1.

umanjivanje okludovanog hlora u našem talogu bariumsulfata, sa vremenom rekristalizacije.

Efekat rekristalizacije je jako ovisan o načinu pripravljanja

¹⁾ G. A. Hulett i L. H. Duschak, Z. anorg. Ch., **40**, 196 (1904).

taloga. Zbog toga je bilo potrebno osobito paziti, da bude taloženje, kod svakog posebnog određivanja, izvedeno na uvek jednaki način. Varirajući koncentracije i brzinu mešanja reakcionih komponenata menja se znatno početna i konačna količina okludovanog barijum-hlorida, a jednako i brzina umanjenja okluzije.

Da dobijemo neki pregled na uticaj temperature kod naše rekristalizacije, bilo je izvršeno taloženje kao kod primeraka krivulje 107°, samo posle taloženja, rekristalizacija je bila vršena u termostatu kod temperature od 87°. Za vreme stajanja u termostatu talog je bio umereno mešan. Krivulja označena sa 87° u slici 1 pokazuje dva određenja hlora u tako rekristalizovanom talogu. Konačno je izvedena rekristalizacija kod 76°; rezultati su pod jednakom oznakom i uneseni na sliku 1.

Ti rezultati o delovanju temperature na rekristalizaciju imaju za zadatak, da pokažu približni temperaturni efekat, i oni su samo polukvantitativnog karaktera. Za određenje tačne vrednosti temperaturnog koeficienta ovi rezultati daleko su nedostatni, jer je za to potreban, uz kontrolna određenja, mnogo potpuniji niz rezultata sve do $t = \infty$, a takođe morali bi imati i podatke o eventualnom utecaju brzine mešanja.

Diskusija.

Mi smo u uvodu primetili, da ćemo morati imati u kinetičkoj interpretaciji rekristalizacije primarnih čestica jednaki matematski oblik kao u poznatoj Nernst-Noyes-ovoj formuli.

Naša osnovna formula je prema tome dana izrazom:

$$-\frac{dS}{dt} = KS(S - S_{\infty})$$

Mesto vrednosti za površinu S i S_{∞} upotrebićemo veličinu okluzije, jer je adsorpcija hlor-iona, koja je uzrok okluziji, ovisna o koncentraciji hlor-iona u mediju rekristalizacije. Ta pak koncentracija se praktički skoro ne menja za vreme naše rekristalizacije. Mi imamo dakle ispunjen osnovni uslov da je adsorpcija upravo razmerna izloženoj površini primarnih čestica.

Da odredimo K razvićemo našu formulu:

$$-\frac{dS}{S(S - S_{\infty})} = Kdt$$

$$-\frac{dS}{S_{\infty}} \left(\frac{1}{S - S_{\infty}} - \frac{1}{S} \right) = K dt$$

$$-\frac{1}{S_{\infty}} [\ln (S_t - S_{\infty}) - \ln S_t] = Kt + \text{konst.}$$

Subtrakcijom formule za t_1 od formule za t_2 dobićemo:

$$\frac{1}{S_{\infty}} \ln \frac{S_{t_2} (S_{t_1} - S_{\infty})}{S_{t_1} (S_{t_2} - S_{\infty})} = K (t_2 - t_1)$$

i konačno:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{S_{\infty}} \ln \frac{S_{t_2} (S_{t_1} - S_{\infty})}{S_{t_1} (S_{t_2} - S_{\infty})}$$

Za određenu vrstu taloga morao bi biti K konstantan. U našem slučaju kod rezultata u blizini krivulje 107^0 iznosila bi srednja vrednost te konstante 1,2. K je proračunat uzimajući mesto vrednosti za S i S_{∞} veličinu okluzije hlor-iona u miligram ekvivalentina. Ako K izrazimo u odnosu na površinu (S_{∞} izražen sa proračunatom površinom koju prekrivaju nađene količine okludovanih hlor-iona uz pretpostavku monomolekularnog adsorpcionog sloja), vrednost bi mu bila oko 0,0000012. Taj poslednji broj sadržava i sve nesigurnosti izračunavanja površine iz adsorpcionih data (netačnost kod veličine atomnog, odnosno ionskog radija, verovatnost da je cela površina potpuno prekrivena adsorbovanim ionima, i dr.). Jako izvučena krivulja u slici 1 prikazuje nam mesta na kojima bi morali ležati rezultati, da je K upravo prvo spomenute vrednosti. Mi možemo videti da je podudaranje potpuno unutar eksperimentalnih pogrešaka. Samo u početnom stadiju nalazimo primetna odstupanja. Taj inicialni stadij rekristalizacije mogli bi protumačiti procesom disagregacije sekundarnih struktura u primarne čestice.

Za vrednost konstante K mogli bi još spomenuti, da mora biti ovisna ne samo o difuziji iona, veličini primarnih čestica i eventualnim komplikujućim efektima, kao što je stvaranje specifičnih adsorpcionih slojeva, već i o strukturi samih primarnih čestica. Primarne naime partikule našeg taloga mogu, ali ne moraju, biti predstavljene jednokristalima. One mogu nastati i kao produkt agregacije sitnijih individualnih čestica, na pr., kristalizacionih centara. Za značajku naših, promatranih primarnih čestica uzeli smo, ponavljamo, stvaranje sličnih adsorpcionih filмова na tim česticama, kao što su na površini mikroskopskih, sekundarnih struktura.

Sadržaj.

I. Prikazano je opadanje količine hlora, okludovanog od taloga barium-sulfata, sa vremenom kroz koje je talog bio u kontaktu sa vrelom, normalnom hlorovodičnom kiselinom.

II. Nađeno je podudaranje kinetike umanjenja okluzije sa formulom:

$$-\frac{dS}{dt} = KS(S - S_{\infty}),$$

gde je S okludovana količina hlora u vremenu t ; S_{∞} je hlorni sadržaj nakon $t = \infty$, a K konstanta. Odstupanje od te formule nalazi se u inicialnom stadiju.

III. Za tumačenje nalaza, izloženih u ovome radu, predpostavljeno je, da je umanjenje okluzije uzrokovano rekristalizacijom primarnih partikula.

Talog barium sulfata bio bi prema tome predstavljen sa mikroskopskim, sekundarnim strukturama, koje se raspadaju za vreme provedenih manipulacija u primarne čestice. Okludovane količine stranih iona stvarale bi, prema izloženom tumačenju, adsorpcioni sloj na površinama primarnih čestica.

Zusammenfassung.

I. Es wurde eine Verminderung des von Bariumsulfat okludierten Chlor Gehaltes mit der Zeit durch die der Niederschlag mit kochender Mutterlauge (deren Konzentration an HCl mit 1-n übereinstimmt) in kontakt war, konstatiert.

II. Es wurde gezeigt dass die Kinetik der Chlor-Abgabe mit der folgenden Formel übereinstimmt:

$$-\frac{dS}{dt} = KS(S - S_{\infty}),$$

wo S die Menge des vom Niederschlag okludierten Chlor in der Zeit t bedeutet; S_{∞} ist der Chlorgehalt für $t = \infty$, und K ist eine Konstante.

III. Um den oben erwähnten Vorgang zu erklären, wurde vorausgesetzt dass die Verminderung der Okklusion durch Rekristallisation der primären Partikeln des Niederschlages verursacht ist. In diesem Falle wäre der Niederschlag von mikroskopischen,

sekundären Agregaten zusammengesetzt, welche unter angewandeter Behandlung in primäre Partikeln dispergiert werden. Die vom Niederschlag okludierte Ionenmenge wird, in Einvernehmen mit der vorausgesetzten Erklärung, einen Adsorptionsfilm auf der Oberfläche der primären Partikeln bilden.

Es ist mir besonders angenehm Herrn Professor F.G. Donnan, F. R. S., für sein Interesse, seine Anregung und Kritik meine grösste Dankbarkeit auszusprechen.

The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry
University College, London.

Примљено 26 марта 1932.

Електрична спроводљивост савске и макишке воде

од

Панте С. Тутунџића.

Природне воде су бољи или лошији спроводници електричне струје према количини растворених соли и према њиховој природи. У већини природних вода — не узимајући минералне воде за сада у обзир, — налазе се растворене претежно соли магнезијума и калцијума поред малих количина алкалија, алуминијума и гвожђа, са угљеном, сумпорном и хлороводоничном киселином и силицијумовом киселином. Елиминишући мале количине органских материја и гасове који су под обичним притиском растворени у малим количинама и не утичу много на спроводљивост, главни преносиоци електричне струје кроз воду су горе побројане соли, односно њихови јони.

Теориска обрада електричне спроводљивости природних вода је изванредно тешка због тога, што природне воде претстављају растворе различитих соли у разним међусобним односима, тако да је једва могућно приближно одредити концентрацију јона и степен њихове слободе, који је условљен међусобним утицајем различитих јона. Kohlrausch је показао начин, којим је могућно са теориским образложењем доћи помоћу мерења електричне спроводљивости природних вода до вредности за целокупну количину растворених соли, без директног одређивања сувог остатка. Еквивалентна спроводљивост разних соли у разблажењу које одговара природним водама (око 1/100 нормално) има приближну вредност од 100. Концентрација једног раствора η , изражена бројем грам-еквивалената у 1 см једнака је специфичној спроводљивости тога раствора подељеној еквивалентном спроводљивошћу

$\eta = \frac{\chi}{\lambda}$, јер је $\lambda = \frac{\chi}{\eta}$, ако η претставља исто број грамек-

вивалената растворених у 1 сст дотичне воде. Према томе ће концентрација природних вода, изражена у милиграм-еквивалентима по 1 литру бити приближно претстављена специфичном спроводљивошћу помноженом са 10000.

$$\gamma = \frac{\chi \cdot 1000 \cdot 1000}{\chi} = \frac{\chi \cdot 1000 \cdot 1000}{100} = 10000 \chi$$

Еквивалентне тежине карбоната, сулфата и хлорида калцијума, магнезијума и алкалија који у главном сачињавају минералне састојке природних вода, крећу се просечно између 60 и 90. Kohlrausch узима као средњу вредност еквивалентне тежине мешавине горњих соли 75 и множењем електричне спроводљивости још са тим фактором добија рачунски приближно број милиграма соли у 1 литру воде. Од чистоће воде, концентрације и међусобног односа растворених соли зависиће тачност резултата који се добијају применом горњих израчунавања на природне воде.

У циљу проверавања тачности ових израчунавања по Kohlrausch-у извршен је велики број испитивања различитих природних вода¹⁾. Сви аутори који су се детаљно бавили тим испитивањима слажу се потпуно у томе да је електрична спроводљивост врло важна карактеристика природних вода, и да се из електричне спроводљивости помоћу емпиричких фактора испитаних вода — чија је бројна вредност близу Kohlrausch-овог броја 75 одн. 0,75 — могу са довољном тачношћу рачунски одредити количине растворених соли. Нарочито су интересантна испитивања Дорошевског и Дворжанчика²⁾ који су паралелним испитивањем природних вода и вештачких водених раствора, по угледу на Kohlrausch-а, добили за бројну вредност коефициента не 0,75 него 0,674, што су и потврдили радећи са водама и растворима чија је концентрација била 0,003—0,004 грамеквивалента, односно 200–300 mg сувог остатка, по 1 литру. Испитивањем вештачких раствора дошли су они, као и R. Weldert и K. v. Karaffa-Korbutt³⁾, до врло интересантних закључака да у присуству већих ко-

¹⁾ R. Weldert и K. v. Karaffa — Korbutt, Mitteilungen aus der königl. Landesanstalt für Wasserhygiene **18**, (1914) 139. Ту се налази наведен највећи део немачке, француске и руске литературе.

²⁾ Journal de la Société Physico-Chimique Russe à l'Université de St. Petersburg. Section de Chimie. T. XLV. 1913. № 7 p. 1489.

³⁾ L. c.

личина хлорида калијума и натријума има фактор знатно мању вредност од 0,75 и то 0,550—0,620 и да се са концентрацијом врло полако мења, док при већим количинама сулфата калцијума и магнезијума износи бројна вредност фактора око 0,88 и мења се са концентрацијом врло јако. Могућност израчунавања једног универзалног фактора је врло мала, баш због његове зависности не само од природе растворених соли, него и од њихове целокупне концентрације и парцијалне концентрације појединих сачинитеља. Ипак се на основу врло великог експерименталног материјала разних аутора може закључити да се бројна вредност фактора природних вода креће између 0,67 и 0,75 одн. 6,7 и 7,5, до максималних концентрација од 700—800 mg по 1 литру, чиме би био дат бар један доста ограничен интервал бројних вредности у коме се ти фактори крећу.

Експериментално нађени фактор за београдску пијаћу воду ($\sigma \times 10$ има вредност 6,7 и 7,1 у различитим периодима времена¹⁾ и одговара потпуно горњем интервалу вредности општих фактора за различите воде. Помоћу тих фактора добивене су вредности за суве остатке са делимично мањим грешкама од оних, које су поједини аутори имали за друге воде.

У циљу даљег упознавања електричне спроводљивости наших вода и њене зависности од концентрације, извршена су у два периода времена одређивања електричне спроводљивости и сувог остатка макишке воде не ветрене, као и ветрене и филтриране, савске воде и пијаће воде. Електрична спроводљивост је одређивана познатом Kohlrausch-овом методом на 18°, а суви остатак је одређиван испаравањем у кварцној шољи и сушењем на 105° до константне тежине. Фактор F је израчунаван на исти начин као и раније¹⁾.

Таблица 1. показује да се не може постићи велико слагање између електричне спроводљивости и сувог остатка код непречишћене макишке и савске воде и то из следећих разлога. Макишка бунарска вода садржи велику количину гвожђа у облику хидрокарбоната, који се на ваздуху разлаже и издваја нерастворни Fe(OH)_3 . Према томе није

¹⁾ П. С. Тутунџић, Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије књ. 2, 77, (1931).

ТАБЛИЦА 1.

Датум	Макишка вода.				Савска вода.				Пијаћа вода.			
	$\chi_{18} \times 10^6$	a_1	b_1	Грешка у %	$\chi_{18} \times 10^6$	a_2	b_2	Грешка у %	$\chi_{18} \times 10^6$	a_3	b_3	Грешка у %
24. II 1931.	794	562	532	-5,3	280	175	191	+9,1	540	370	368	-0,54
25. II	793	560	531	-5,1	267	176	182	+3,4	515	340	351	+3,2
26. II	787	566	528	-6,7	238	163	162	-0,61	605	426	413	-3,0
27. II	775	546	510	-6,5	240	163	164	+0,61	554	379	378	-0,26
28. II	793	530	531	+0,18	237	163	161	-1,2	550	375	375	0
2. III 1931.	789	538	528	-1,8	250	164	170	+3,6	474	322	322	0
3. III	792	551	530	-3,8	263	163	179	+9,8	509	344	346	+0,58
4. III	797	514	534	+3,8	262	177	178	+0,5	601	413	414	+0,24
5. III	790	520	529	+1,7	254	175	173	-1,1	582	413	397	-3,8
6. III	792	486	530	+9,0	249	160	169	+5,6	501	356	342	-3,9
7. III	790	513	529	-3,1	240	193	163	-15,5	504	350	344	-1,7
9. III	792	534	530	-0,74	259	188	176	-6,3	508	358	346	-3,3
10. III	789	483	528	+9,3	266	179	181	+1,1	498	337	339	+0,68
11. III	786	532	527	-0,94	260	198	177	-11,1	500	340	341	+0,29

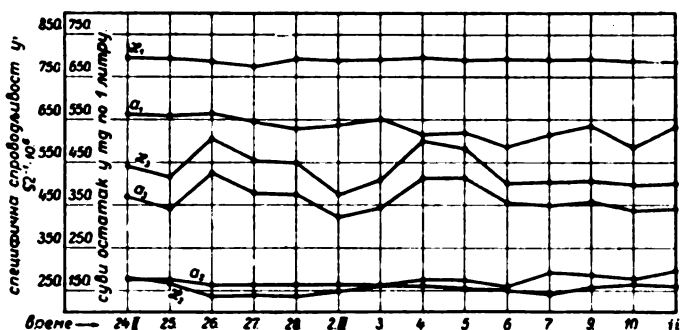
$\chi_{18} \times 10^6$ специфична спроводљивост.

a_1, a_2, a_3 експериментално нађени суви остаци у mg по 1 литру.

b_1, b_2, b_3 рачунски добивени суви остаци помоћу емпирички одређених фактора.

могућно имати потпуно непромењену воду за испитивање, јер се она у зависности од пута и времена рада и утицаја ваздуха стално мења, због чега наступају већа или мања безредна неслагања електричне спроводљивости и сувог остатка. Код савске воде пак наступа то неслагање поглавито због колоидално растворене иловаче, која се обично ни вишеструким филтрирањем не може уклонити. Колоидално растворена материја не утиче на саму спроводљивост (апстрахујући чисто механичко дејство на електродама, које се код разблажених колоида у овом случају не појављује), али се при одређивању сувог остатка сабира њена тежина са тежином растворене соли и тако изазива одступања од стварне вредности.

Као што слика 1. и таблица 1. очигледно показују постоји и код макишке и савске воде изразита зависност спрово-



Сл. 1. Промене специфичне спроводљивости непречишћене макишке (X_1), савске (X_2) и пијаће (X_3) воде и сувог остатка макишке (a_1), савске (a_2) и пијаће (a_3) воде у времену од 24.-II—11.-III 1931. г.

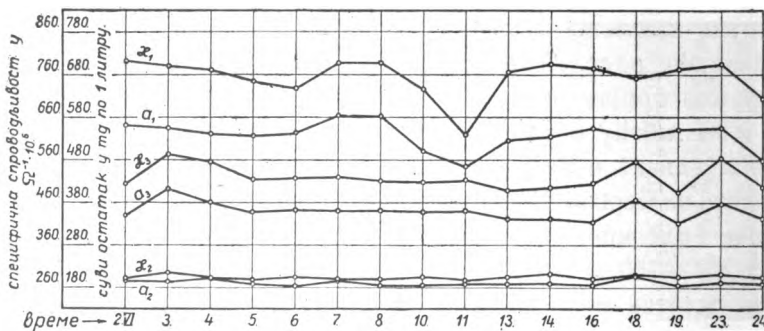
водљивости од сувог остатка, само што та зависност није потпуно правилна и увек константна, као што је то случај код пијаће воде. Збирни фактор F за непречишћену макишку воду има бројну вредност 6,7, за непречишћену савску воду 6,8 и за пијаћу воду 6,8. Сва три фактора су скоро међусобно једнака и слажу се са фактором за пијаћу воду из пролетњих мерења 1930. год.¹⁾ Електрична спроводљивост макишке воде кретала се између $775\text{--}794 \Omega^{-1} \times 10^6$, савске између $237\text{--}280 \Omega^{-1} \times 10^6$ и пијаће између $474\text{--}605 \Omega^{-1} \times 10^6$. Суви остатак макишке воде износио је од 483—566 mg. по 1 литру, савске од 160—198 mg. по 1 литру и пијаће од 322—426 mg. по 1 литру. Спроводљивост макишке и савске

¹⁾ П. С. Тутунџић I. с.

воде је варијала у доста уским границама, док је код пијаће воде разлика између најмање и највеће спроводљивости износила $131 \Omega^{-1} \times 10^6$. Варирања сувог остатка су знатно већа и неправилна због нехомогености вода. И поред тога што се код непречишћене макишке и савске воде не добијају онако задовољавајући резултати као са пијаћом водом, очигледно је да се и у овом случају метода електричне спроводљивости може успешно применити.

Да би се утврдио однос између електричне спроводљивости и сувог остатка на води која се не мења и да би се елиминисале грешке које потичу од нечистоће, извршена су у другом периоду рада испитивања на ветреној и филтрираној макишкој води, која је изгубила при томе највећи део раствореног гвожђа и постала у своме саставу константна, и на савској води, која је претходно ослобођена колоида и онда филтрирана. За коагулацију колоида савске воде употребљен је чисти алуминијум хидроксид који је справљен из чистог алуминијум-сулфата и амонијака и испиран врелом водом тако дуго, док филтрат није више показивао реакцију на SO_4^{2-} . Понављаним мућкањем са тако справљеним хидроксидом чишћена је савска вода врло брзо и потпуно од колоида. Паралелним мерењем спроводљивости некоагулиране и коагулиране воде утврђено је да се у води растварају тако мале количине алуминијум хидроксида, да се спроводљивост воде мења највише за $2 \times 10^6 \Omega^{-1}$, што лежи у границама грешке. Ради упоређења одређена је и у овом периоду времена електрична спроводљивост и суви остатак и пијаће воде.

Као што слика 2. и таблица 2. показују, добијају се код



Сл. 2. Промене специфичне спроводљивости пречишћене макишке (X_1), савске (X_2) и пијаће (X_3) воде и сувог остатка макишке (a_1), савске (a_2) и пијаће (a_3) воде у времену од 2.-VI—24.-VI 1931. г.

ТАБЛИЦА 2.

Датум	Макишка вода.				Савска вода.				Пијања вода.			
	$\chi_{18} \times 10^6$	a_1	b_1	Грешка у %	$\chi_{18} \times 10^6$	a_2	b_2	Грешка у %	$\chi_{18} \times 10^6$	a_3	b_3	Грешка у %
2. VI 1931	793	562	563	+0,17	281	196	188	-4,0	506	350	344	-1,7
3. VI	782	556	555	-0,17	296	196	197	+0,50	573	412	389	-5,5
4. VI	772	542	548	+1,1	281	202	188	-6,9	556	380	378	-0,52
5. VI	744	538	528	-1,8	279	188	186	-1,0	513	358	348	-2,7
6. VI	729	544	517	-4,9	285	183	190	+3,8	518	362	352	-2,7
7. VI	789	584	560	-4,1	281	196	188	-4,0	520	360	353	-1,9
8. VI	788	582	559	-3,9	280	184	187	+1,6	512	362	348	-3,8
10. VI	725	500	514	+2,8	285	186	190	+2,1	508	359	345	-3,8
11. VI	620	464	440	-5,1	277	188	185	-1,5	513	360	348	-3,3
13. VI	765	525	543	+3,4	284	188	190	+1,0	488	342	331	-3,2
14. VI	784	534	556	+4,1	291	190	194	+2,2	496	343	337	-1,7
16. VI	776	554	550	-0,72	280	186	187	+0,54	505	333	343	+3,0
18. VI	751	535	533	-0,37	291	206	194	-5,8	556	387	378	-2,3
19. VI	773	551	548	-0,54	284	184	190	+3,2	482	331	327	-1,2
23. VI	784	554	556	+0,36	292	192	195	+1,0	563	378	382	+1,0
24. VI	703	479	499	+4,1	284	188	190	+1,0	497	342	337	-1,4

$\chi_{18} \times 10^6$ специфична спроводљивост.

a_1, a_2, a_3 експериментално нађени суви остаци у mg по 1 литру.

b_1, b_2, b_3 рачунски добивени суви остаци помоћу емпирички одређених фактора.

пречишћене макишке и савске воде много боља слагања и сасвим јасно изражене зависности између спроводљивости и сувог остатка. Фактор савске и фактор пијаће воде задржали су скоро потпуно своју бројну вредност, док се фактор макишке воде знатно променио и добио бројну вредност 7,1. Електрична спроводљивост макишке воде варирала је од $620-793 \Omega^{-1} \times 10^6$, савске од $277-296 \Omega^{-1} \times 10^6$ и пијаће од $482-573 \Omega^{-1} \times 10^6$. Суви остатак макишке воде износио је од 464—584 mg. по 1 литру, савске од 183—206 mg. по 1 литру и пијаће од 331—412 mg. по 1 литру.

Испитивања пијаће, макишке и савске воде показала су да се емпирички нађени фактори за све три воде крећу у границама од 6,7—7,1 и да се налазе у интервалу вредности који су поставили ранији аутори за различите природне воде. Осим тога потврђује се и овим испитивањима, да је фактор који је Kohlrausch теориски утврдио сувише велики и да се не даје са довољном тачношћу применити на воде средњих концентрација, до 600 mg. сувог остатка по 1 литру воде.

Закључак.

Одређене су специфичне спроводљивости и суви остаци макишке, савске и пијаће воде у два периода времена, и то од 24-II — 11-III и од 2-VI — 24-VI 1931. год. У првом периоду времена одређивана је електрична спроводљивост и суви остаци непречишћене макишке и савске воде. Хидрокарбонат гвожђа који се налази у макишкој води распада се у току времена и издваја хидроксид гвожђа Fe(OH)_3 , а непречишћена савска вода се не може потпуно очистити од колоидално растворене иловаче ни вишеструким филтрирањем. Из тих разлога није могућно код непречишћених вода постићи врло правилну зависност између електричне спроводљивости и сувог остатка у оној мери, као код пијаће воде. Таблица 1 сл. 1. Емпирички одређени фактори имају следеће вредности: за макишку воду 6,7, за савску воду 6,8 и за пијаћу воду 6,8.

У другом периоду рада су испитиване ветрена и филтрирана макишка вода, која је на тај начин ослобођена највећег дела раствореног гвожђа, и савска вода која је претходно коагулирана са чистим алуминијум-хидроксидом и по-

том филтрирана. Пречишћене воде показују правилну пропорционалност између електричне спроводљивости и сувог остатка. Таблица 2. сл. 2. Фактори коагулиране савске воде и пијаће воде задржали су скоро потпуно своју првобитну вредност, а фактор ветрене макишке воде се повећао на 7,1.

Овим испитивањима је доказано да се метода електричне спроводљивости и у овим случајевима може врло добро применити за контролу и брзо одређивање сувог остатка.

Поред тога је показано и овим испитивањем је бројна вредност од 7,5 ($c \times 10$) теориског фактора по Kohlrausch-у сувише велика, и да се емпирички изведени фактори макишке, савске и пијаће воде крећу између 6,7 и 7,1 и налазе у интервалу бројних вредности који је утврђен од многих других аутора на различитим пробама вода.

Ова испитивања су омогућена предусретљивошћу Управника Београдског Водовода г. инж. Слободана Петровића, и г. инж. технол. Косте Васиљевића, на чему им и овом приликом захваљујем.

Београд. Завод за Физичку Хемију и Електрохемију. Технички Факултет Универзитета.

Zusammenfassung.

Es wurden die spezifischen Leitfähigkeiten und Trockenrückstände des Makisch - Wassers, des Sava - Flusswassers, sowie des Beograder Leitungswassers in zwei Arbeitsperioden bestimmt und zwar vom 24.-IX—11.-III und vom 2.-VI—24.-VI 1931. Es zeigte sich, wie erwartet, dass das Eisenhydrokarbonat im Makisch - Wasser, welches an der Luft allmählich das Eisenhydroxid abscheidet, und die kolloidal gelösten Stoffe im Sava - Flusswasser ungünstig auf eine gute Proportionalität zwischen den beiden bestimmten Grössen einwirken. (Abb. 1 und Tabelle 1). Die empirisch bestimmten Faktoren haben folgende Werte: für Makisch - Wasser 6,7, für Sava - Flusswasser 6,8 und für das Leitungswasser 6,8. In der zweiten Arbeitsperiode wurden das gelüftete und filtrierte Makisch - Wasser und das, mit reinem Aluminiumhydroxid koagulierte, Sava - Flusswasser untersucht und dabei sehr gute Proportionalität, wie bei dem Leitungswasser, erzielt (Abb. 2 und Tabelle 2). Die Faktoren des koagulierten

Sava-Flusswassers und des Leitungswassers behielten beinahe ihre ursprünglichen Zahlenwerte, nur der Faktor des gelüfteten Makisch-Wassers wurde grösser und erreichte den Wert von 7,1.

Durch diese Bestimmungen wurde der Beweis geführt, dass die Methode der elektrischen Leitfähigkeit auch in diesem Falle sehr gute Anwendung für die Kontrolle und schnelle Bestimmung der Trockenrückstände haben kann.

Es wurde ausserdem gezeigt, dass der von Kohlrausch theoretisch abgeleitete Wert des Faktors von 7,5 ($c \times 10$) viel zu hoch ist und dass sich die empirisch abgeleiteten Faktoren zwischen 6,7 und 7,1 bewegen und gerade in dem Intervall der Zahlenwerte befinden, welche von vielen anderen Autoren an verschiedenen Wasserproben ermittelt wurden.

Beograd. Institut für Physikalische — und Elektrochemie. Technische Fakultät der Universität.

Примљено 2 априла 1932.

Kemijska analiza Kraljevog vrela u Boračovi kod Slatine Radenci.

od

Stanka S. Miholića.

Nakon što je druga mlađa faza orogenog procesa u istočnim Alpama u srednjem miocenu bila u glavnom završena¹⁾, uslijedile su tokom pliocena dislokacije više lokalnog karaktera naročito u području, u kome se alpski i dinarski gorski sistem dodiruju. Jedna takva pliocenska dislokacija na južnom podnožju Boča i Donata poklapa se sa ranijom kredinom dislokacijom²⁾, koju možemo da pratimo od Šoštanja i Velenja pa sve do Žetala istočno od Rogatca³⁾ i koja odgovara prvom orogenom paroksizmu u istočnim Alpama. Onaj dio dislokacije, koji leži na podnožju Boča i poznat je pod imenom donatove linije, proučili su potanko *Doelter*⁴⁾, pa zatim *Heritsch*⁵⁾, *Kieslinger*⁶⁾ i *Winkler*⁷⁾. U novije doba pokazao je *A. Spitz*⁸⁾, da se na donatovu liniju prema sjeverozapadu nadovezuje druga pliocenska transverzalna dislokacija poznata pod imenom lavantske dislokacije. Na preglednoj karti *Winklerovoj*⁹⁾ vidi se jasno, da se zapadno od Boča mlađa pliocenska (lavantska) i starija kredina dislokacija razilaze, jer dok prva skreće prema sjeverozapadu, pridržaje druga prvobitni pravac od istoka prema zapadu. Sjeverno od Ravne Gore utvrdio je *Gorjanović-Kramberger*¹⁰⁾ dis-

1) Léon W. Colet, The Structure of the Alps. London 1927. Str. 235 i 238.

2) Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **50**, 1913, 94.

3) F. Teller, Erläuterungen zur geol. Karte der österr. ungar. Monarchie. Blatt: Pragerhof-Wind. Feistritz. Wien 1899. Str. 56.

4) Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **27**, 1890, 281.

5) Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **50**, 1913, 84.

6) Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **78**, 1928, 499.

7) Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **80**, 1930, 351.

8) Verhandlungen der Geologischen Staatsanstalt, **1919**, Nr. 9.

9) Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **78**, 1928, Tabla X.

10) Geologijska prijedlogna karta Hrvatske i Slavonije. Sv. 1. Vinica. Zagreb 1902. Str. 10.

lokaciju, koja je direktan nastavak gore spomenute donatove linije. Ta dislokacija skreće sve više prema sjeveroistoku i gubi se sjeveroistočno od Ormoža pod diluvijalnim šljunkom murske doline.

Duž lavantske i donatove linije javlja se red kiselica ¹⁾, od kojih bi spomenuo samo: St. Leonhard, Preblau, Weissenbach, Tolstovršku Slatinu, Rimski Vrelec, kiselice u Gaberniku, Kostrivnici i Rogaškoj Slatini. Dalje prema sjeveru u dolini Mure proteže se prostrano područje kiselica, od kojih spominjem Slatinu Radenci, Sulzegg-Sauerbrunn, Gleichenberg, Kalsdorf i Hengsberg. Po prof. A. *Tornquistu* ²⁾ na tom su području miocenski i pliocenski slojevi uzdignuti uslijed intruzije jednog vjerojatno bazaltnog lakolita. Djelovanjem juvenilnog ugljikovog dvokisa, koji postepeno iz magne izlazi, na vodu temeljnicu nastaju kiselice tog područja.

Prigodom sistematskih istraživanja kiselica u Gaberniku ³⁾ i Kostrivnici ⁴⁾, koja su poduzeta g. 1928—1930., posvećena je naročita pažnja postanku tamošnjih kiselica. Na to je pitanje već ranije obraćena pažnja, pa je većina autora pripisivala postanak tih kiselica ekshalaciji juvenilnog ugljikovog dvokisa kao zadnjeg simptoma nekoć postojale vulkanske djelatnosti u tom području. Samo H. v. *Höfer* ⁵⁾ tumačio je postanak tih kiselica djelovanjem sumporne kiseline nastale oksidacijom pirita sadržanog u miocenskim laporima na karbonate. Moja istraživanja govore više u prilog *Höferovog* mišljenja, ali izgleda vjerojatnije, da pojavu stvorbe ugljikovog dvokisa valja lokalizirati u karbonskim škriļjevcima, a ne miocenskim laporima. Kad su g. 1931. istraživanja protegnuta dalje prema sjeveru na kiselice Slatine Radenci, nabačeno je i ovdje pitanje o postanku tih kiselica. Odgovor na to pitanje nailazi međutim u ovom području na daleko veće teškoće, jer vrela izviru u diluvijalnom šljunku, pa su prema tome dublji slojevi, u kojima nam stvorbu ugljikovog dvokisa valja tražiti, nepristupačni. Pošto se geološkim metodama pitanje postanka tih kiselica za sada ne može da riješi, trebalo je posegnuti za geokemijskom metodom.

¹⁾ Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **78**, 1928, Tabla X.

²⁾ Pismeno saopćenje.

³⁾ Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије, **2**, 1931, 33.

⁴⁾ Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије, **1**, 1930, 25.

⁵⁾ Dr. Julius Glax, Rohitsch-Sauerbrunn während der Saison 1875 in sozialer, ökonomischer, physikalisch-chemischer und medizinischer Beziehung. Graz 1876. Str. 24.

Na pitanje, da li se u konkretnom slučaju radi o juvenilnoj ili vadoznoj vodi, a isto vrijedi u nešto manje određenoj mjeri i za plinove, može da nam odgovori točna kemijska analiza, koja se obazire i na elemente, koji dolaze rjeđe ili samo u minimalnim količinama. Već je *A. Gauthier*¹⁾ upozorio na to, da juvenilne vode redovno sadržavaju male količine teških kovina (magmatička metalizacija). Istraživanja pojava metalizacije u istočnim Alpama po *A. Tornquist-u*²⁾ pokazala su, da među rudačama i mineralnim vodama često postoje izvjesne genetičke veze, jer se obje pojave mogu da dovedu u vezu sa magmom u dubini. Čitav niz rudača nastao je hidrotermalnim putem. Pošto pojedina nalazišta prema geološkoj periodu, kojoj pripadaju, pokazuju kvalitativno različit sastav³⁾, može se iz prisutstva izvjesnih teških metala u rudači da odredi, kojoj geološkoj periodu dotično nalazište pripada. U slučaju dakle, da u sastav kiselica Slatine Radenci ulaze elementi juvenilnog porijekla, mogli bi očekivati prisutnost olova i cinka u mineralnoj vodi, pošto se u konkretnom slučaju radi o fenomenu nastalom u tercijarno doba.

Franceski geolozi⁴⁾ upozorili su na razliku između paleozojske (variscijske) magmatičke metalizacije zapadnog dijela franceskog centralnog gorja i miocenske olovne i cinčane magmatičke metalizacije istočnog ruba tog masiva. U vezi s tim interesantno je zabilježiti, da je *J. Bardet*⁵⁾ u većini franceskih mineralnih voda, koje poglavito ističu iz paleozojskih pukotina, našao kositar, dok se cinak javlja daleko rjeđe.

Osim ove magmatičke metalizacije postoji i biogena metalizacija mineralnih voda. Novija su istraživanja naime pokazala, da živi organizmi iz veoma razrjeđenih otopina mogu da primu razne tvari i da ih u svojim organima nagomilaju (biogena koncentracija)⁶⁾. Ova je pojava zapažena za sad kod joda, bakra i vanadija. Jod dolazi poglavito u žlijezdi štitnjači, a u manjoj količini i u drugim organima vertebrata. Relativno bogate su na jodu morske životinje svih vrsta⁷⁾. Bakar dolazi kod artropoda i

¹⁾ Comptes Rendus, **150**, 1910, 436.

²⁾ Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft in Wien, **21**, 1928.

³⁾ Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien, Mathem. naturw. Klasse. Abt. I. **139**, 1930, 291; Ibid. **140**, 1931, 219.

⁴⁾ L. de Launay, Géologie de la France. Paris 1921. Str. 146 i 157.

⁵⁾ Comptes Rendus, **157**, 1913, 224.

⁶⁾ W. Vernadsky, La Géochimie, Paris 1924. Str. 295.

⁷⁾ G. Lunde, K. Closs, H. Haaland i S. O. Madsen, Jodinholdet i norsk fisk og fiskeprodukter. Bergen 1928.

moluska konstantno i u relativno znatnim količinama organski vezan kao bakreni porfirin (hemocianin)¹⁾, te kod tih životinja igra istu ulogu, koju željezni porfirin (hemoglobin) igra kod vertebrata. Vanadij zauzima analogan položaj u krvnom pigmentu ascidija²⁾. Bituminizacijom tih organizama bez pristupa zraka prelazi u njima sadržani jod kao jodid i jodat u vodenu otopinu, vanadij organski vezan u bitumen, dok bakar ostaje kao bakreni sulfid zajedno sa željeznim sulfidom u netopivoj formi u slojevima i stvara tako naslage bakrenog škrljevcu. Bogatstvo petrolejskih voda na jodu zapaženo je već zarana, dok je znatna količina vanadija, koja je katšto sadržana u pepelu sirove nafte, tek u novije vrijeme postala predmetom detaljnog proučavanja³⁾. Mi danas možemo da u tom pravcu učinimo još korak dalje. Pošto je ukupna količina žive materije na zemlji funkcija sunčane energije i prema tome konstantna kroz sve geološke periode (izuzev možda arhaikum i rani paleozoikum)⁴⁾, pa se samo razmjer pojedinih vrsta mijenjao tokom geološke prošlosti, morat ćemo biogenu koncentraciju bakra da očekujemo baš u onim geološkim periodama, u kojima su rodovi artropoda i moluska dosegli naročito raširenje (perm, trias)⁵⁾. Slično vrijedi i za vanadij. Jod nasuprot dolazi u nalazištima nafte najrazličitijih geoloških perioda, što odgovara velikom rasprostranjenju njegovom u svim životinskim i bilinskim vrstama, a djelomice i okolnosti, što jod sa nezasićenim organskim spojevima stvara adicione komplekse, poradi čega čak i mrtva organska materija posjeduje svojstvo, da može da koncentriše jod, kako je to pokazao *Fellenberg*⁶⁾ svojim pokusima. Uzgred htio bi da spomenem, da se biogena koncentracija vrši u oksidativnom mediju (površni sloj mora, gdje kisik igra glavnu ulogu u organskoj izmjeni tvari), dok se biogena metalizacija odvija u reduktivnom mediju (mulj na morskom dnu, gdje sumpor igra glavnu ulogu u organskoj tvarnoj izmjeni).

¹⁾ O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 11. A. München 1926. Str. 241.

²⁾ Comptes Rendus, **190**, 1930, 220.

³⁾ Arhiv za hemiju i farmaciju, **4**, 1930, 86; Industrial and Engineering Chemistry, **23**, 1931, 1151.

⁴⁾ В. Вернадский, Очерки геохимии. Москва 1927. Стр. 194 i W. Vernadsky, La Biosphère. Paris 1929. Str. 25. Istu je misao izrazio već ranije Buffon. Cf. Buffon, Oeuvres complètes. Sv. I. Paris 1867. Str. 436.

⁵⁾ W. Vernadsky, La Biosphère. Str. 186.

⁶⁾ Th. von Fellenberg, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München 1926. Str. 331.

Poradi toga sadržavat će vadozne vode, koje su kroz dulje vremena stajale u dodiru sa sedimentima bogatim na organskoj materiji, produkte biogene metalizacije, specijalno jod. Na drugom sam mjestu prikazao¹⁾, da su sve koncentracije joda gotovo bez razlike biogenog porijekla. S toga ćemo razloga iz svakog većeg sadržaja na jodu moći da zaključimo, da je uslijedila biogena metalizacija. Pošto hlor i brom stalno prate jod u prirodi, to ćemo iz omjera J:Cl moći da zaključimo, da li je došlo do koncentracije joda. U morskoj vodi iznosi omjer J:Cl 1:494.454, dok se kod petrolejskih voda diže na 1:997 do 1:319, a kod čilske salitre na 1:564 do 1:28.

Od vrela u području Slatine Radenci istražio sam najprije *Kraljevo vrelo* u Boračovi. Okolina sela Boračova obiluje kiselicama. Postoje tri vodonosna sloja: prvi u dubini od 8—11 m, drugi u dubini od 13—16 m, a treći u dubini od 28—34 m. Prvi vodonosni sloj sastoji se iz šljunka, drugi iz krupnog pijeska, treći iz sitnog pijeska. Pored Kraljevog vrela važno je *Gizelino vrelo*. Prvobitno bušeno je to vrelo u blizini Radenskog potoka (Gizela I.)²⁾. Pošto se predpostavljalo, da bušotina nije pogodila pravu žilu, poduzeta su daljna bušenja u pravcu Kraljevog vrela (Gizela II. i III.). U neposrednoj blizini tih vrela nalaze se *Stefanijino vrelo* i *Radec-koga vrelo*. Tik uz potok dolazi *Zemljičeva slatina*. S druge strane Radenskog potoka nalazi se *Higiea-vrelo*, koje se nekoć eksploatiralo, ali se danas više ne upotrebljava. Osim toga valja spomenuti južno sela Boračove željezovito *Elzino vrelo*. Starije analize svih tih vrela prikazuje Tabela I. (Vidi str. 48).

1. Kraljevo vrelo. Analiza Prof. Dra. Godeffroya iz g. 1885. (Prof. Dr. A. F. Reibenschuh, Die Thermen und Mineralquellen Steiermarks. Graz 1889. Str. 26).

2. Kraljevo vrelo Analiza Drž. kmet. kem. zavoda u Mariboru iz g. 1925. (Originalna analiza u rukopisu).

3. Gizelino vrelo I. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh a iz g. 1884. (Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 21, 1884, 178).

4. Gizelino vrelo I. Analiza C. kr. općega zavoda za istraživanje životnih namirnica u Grazu iz g. 1936. (Originalna analiza u rukopisu).

5. Gizelino vrelo II. Analiza Prof. Dra. Prausnitz-a iz g. 1885.

¹⁾ Rad XI. godišnjeg skupa Jugoslovenskog lekarskog društva. Beograd 1929. Str. 75.

²⁾ Dr. Josef Höhn, Bad Radein in Steiermark und seine Quellen. 3. A. Wien 1914. Str. 60.

TABELA I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na	33.40	30.65	27.72	22.55	20.69	26.87	30.45	25.61	32.35	21.32	3.64	4.00	23.41	1.00
K		3.29	3.86	5.27	8.24	3.37	0.52	7.93		3.61	1.46	1.10	3.84	
Li	0.01	0.01	0.03			0.07	0.02	0.04		0.01		0.04	0.04	
NH ₄												0.05		
Ca	4.95	4.90	6.53	8.73	7.97	6.62	6.50	3.64	4.84	10.72	19.97	19.22	8.59	23.43
Mg	1.87	1.83	2.32	3.60	3.28	2.46	2.38	3.79	1.74	3.17	5.16	6.69	3.28	10.21
Mn						0.34						0.12		
Cl	3.95	3.42	2.88	1.79	1.63	3.24	3.07	1.71	3.59	1.79	0.70	1.15	2.14	0.48
J								0.02						
SO ₄	8.31	8.46	5.32	3.00	6.95	5.62	5.62	2.64	7.88	3.45	1.42	2.40	3.93	1.09
CO ₃	47.25	46.40	49.40	52.31	48.83	48.54	49.94	51.77	45.98	51.75	50.11	51.15	51.04	61.04
PO ₄	0.04			0.15			0.03		0.29			0.10		0.13
SiO ₂	0.03	0.67	1.57	2.12	1.92	2.24	1.14	2.51	2.89	3.32	12.53	10.52	2.79	1.97
Al ₂ O ₃	0.02	0.12		0.08	0.14		0.02	0.26	0.16		1.13	0.45		0.07
Fe ₂ O ₃	0.17	0.24	0.37	0.40	0.35	0.63	0.31	0.08	0.28	0.86	3.88	3.01	0.94	0.58
Salinitet (u 1000 dije- lova vode)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Slobod. CO ₂ :	3.729	4.001	2.038	2.000	2.187	2.246	2.500	1.999	3.464	1.232	0.4768	0.3376	1.555	0.6082
Temperat.:	1.751	3.714	2.319	2.315	2.315	3.548	2.481	2.948	1.882	1.724	2.066	2.533	2.467	1.801
	14.2°	12.25°	12.5°	13.6°		11.9°	11.4°	11.9°		12.5°	11.4°	12.°	12.1°	

(Dr. Josef Höhn, Bad Radein in Steiermark und seine Quellen. 3. A. Wien 1914. Str. 61).

6. Gizelino vrelo II. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a iz g. 1900. (Originalna analiza u rukopisu).

7. Gizelino vrelo II. Analiza C. kr. općeg zavoda za istraživanje životnih namirnica u Grazu iz g. 1904. (Originalna analiza u rukopisu).

8. Gizelino vrelo III. Analiza Prof. Dra. Ad. Jolles-a iz g. 1910. (Dr. J. Höhn, Loc. cit. Str. 61).

9. Stefanijsko vrelo. Analiza Prof. Dra. Godeffroj-a iz g. 1885. (Prof. Dr. A. F. Reibenschuh, Loc. cit. Str. 26).

10. Radeckoga vrelo. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a iz g. 1884. (Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 21, 1884, 172).

11. Zemljičeva slatina. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-s iz g. 1892. (Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 29, 1892. 268).

12. Zemljičeva slatina. Analiza C. kr. općeg zavoda za istraživanje životnih namirnica u Wien u iz g. 1912. (Originalna analiza u rukopisu).

13. Higiea-vrelo. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a iz g. 1885. (Prof. Dr. A. E. Reibenschuh, Loc. cit. Str. 25).

14. Elzino vrelo. Analiza Prof. Dra. Godeffroj-a iz g. 1885. (Prof. Dr. A. F. Reibenschuh, Loc. cit. Str. 44).

Kraljevo vrelo izgrađeno je kao bunar 8.83 m dubok i 3.50 m. širok. Na dnu bunara na'azi se bušotina. Ukupna dužina svih tih naprava iznaša 16 m. Prema tome daje Kraljevo vrelo vodu iz drugog vodonosnog sloja. Temperatura vode mjerena na dnu bunara 21. septembra 1931. iznašala je 12.4°C. Istog dana uzet je i uzorak vode za analizu. Voda je bistra, bez mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije alkalične (lakmus). Kemijski sastav prikazuje analiza na str. 50.

Usporedimo li dosadanje analize Kraljevog vrela iz g. 1885. (Tabela I, 1) i 1925. (Tabela I, 2) razabiremo, da je vrelo kroz gotovo pedeset godina sačuvalo potpuno konstantan sastav. Tek je količina sulfata neznatno manja prema ranijim analizama. Po svom kemijskom sastavu voda ide u red mješovitih (alkalično-muriatično saliničnih) kiselica. Prema internacionalnoj klasifikaciji¹⁾ vodu karakterizuje sastav: **natrij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = 138; Na 49,7; Ca 9,5; Mg 5,9; Cl 3,6; SO₄ 5,2; HCO₃ 60,0. Reakcija alkalična. Po *Knettovoj* klasifikaciji²⁾

¹⁾ International Register of Spas and Medicinal Waters. London 1931. Str. 4.

²⁾ Österreichisches Bäderbuch. Wien 1928. Str. 62.

A N A L I Z A

Kraljevog vrela u Boračovi kod Slatine Rađenci.

Spec. težina: 1.00507 (kod 0°/0°C). Temperatura: 12.4°C			
1 kg vode sadržaje			Preračunano u postotcima krute tvari:
j o n a:	grama:	milimola:	
Kationa:			
Natrija (Na ⁺)	1.144	49.74	Na 30.38
Kalija (K ⁺)	0.1378	3.524	K 3.661
Litija (Li ⁺)	0.001231	0.1774	Li 0.0327
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.1909	4.764	Ca 5.071
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0.07181	2.953	Mg 1.907
Stroncija (Sr ⁺⁺)	0.002226	0.01951	Sr 0.0591
Barija (Ba ⁺⁺)	0.0000040	0.00003	Ba 0.0001
Mangana (Mn ⁺⁺)	0.0007329	0.01334	Mn 0.0195
Cinka (Zn ⁺⁺)	0.0000593	0.00091	Zn 0.0016
Olova (Pb ⁺⁺)	0.0000102	0.00005	Pb 0.0003
			Cl 3.408
			Br 0.0187
			J 0.0047
			SO ₄ 6.654
			CO ₃ 47.85
			NO ₃ 0.0592
			SiO ₂ 0.6271
			TiO ₂ 0.0003
			Al ₂ O ₃ 0.0238
			Fe ₂ O ₃ 0.2169
Aniona:			
Hlorida (Cl ⁻)	0.1283	3.619	
Bromida (Br ⁻)	0.000705	0.00882	
Joda (J ⁻)	0.000177	0.00140	
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0.2505	2.608	
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	3.664	60.06	
Nitrata (NO ₃ ['])	0.002228	0.03593	
			68.94
Koloidalno otopljenih oksida:			
Kretničnog oksida (SiO ₂)	0.02361	0.3915	
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.000010	0.00012	
Alumin. oksida (Al ₂ O ₃)	0.000897	0.00878	
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.008166	0.05114	
			68.94
Ukupno			100.00
Hidrokarbonati preračunani u karbonate			3.765
Isparni preostatak			3.783
Sulfatna kontrola:			
Računom			4.892
Nađeno analizom			4.898
Slobodan ugljikov dioksid (CO ₂)			3.091

spada voda među *natronove vode* tipa



U pogledu geneze mineralne vode možemo u vezi s onim, što je ranije rečeno, iz same kemijske analize da stvorimo neke zaključke. Poredba analize Kraljevog vrela u Boračovi sa analizama kiselica u Gaberniku i Kostrivnici pokazuje, da omjer J:Cl iznaša kod Aleksandrovog vrela u Gaberniku 1:402, kod Marijinog vrela u Gaberniku 1:602, kod Josipovog vrela u Gaberniku 1:1246, kod Ignacovog vrela u Kostrivnici 1:146, kod Kraljevog vrela u Kostrivnici 1:231, a kod Kraljevog vrela u Boračovi 1:724. U svim slučajevima taj omjer odgovara omjeru u petrolejskim vodama, što sve upućuje na to, da se u konkretnom slučaju radi o biogenoj metalizaciji. S druge strane sadržaj na litiju u Kraljevom vrelu u Boračovi više je nego dva puta veći, nego li je srednja vrijednost za vrela u Gaberniku i Kostrivnici. Osim toga sadržaje voda Kraljevog vrela u Boračovi zamjetljive količine olova i cinka, što upućuje na bar djelomičnu magmatičku metalizaciju. Radi toga moramo da zaključimo, da u sastav mineralne vode Kraljevog vrela u Boračovi ulaze i elementi biogene metalizacije i elementi magmatičke metalizacije, pa da je prema tome ta mineralna voda mješovitog porijekla.

Konačno neka mi bude dozvoljeno, da i na ovom mjestu zahvalim g. Prof. *Aleksandru Tornquistu* u Grazu i g. Prof. *Karlu Hinterlechneru* u Ljubljani, koji su rukopis prije štampanja pročitati i na neke me nedostatke upozorili.

Hemijsko odeljenje, Centralni higijenski zavod, Beograd.

Zusammenfassung.

Chemische Analyse der Königsquelle in Boračova bei Slatina Radenci.

von

Dr. Stanko S. Miholić.

Nach der alpinen Faltung, die in den Ostalpen ihr zweites Maximum im mittleren Oligozän erreichte und im Miozän im Grossen und Ganzen abgeschlossen war, fanden zwischen dem

Dravezug, der die Wurzeln der Tyroliden (Silvretta-Oetztal Nappe) darstellt¹⁾ einerseits und dem zu den Dinariden gehörigen Savezug andererseits lokale Verschiebungen im Pliozän statt. Diese Bruchlinie koinzidiert am Fuss des Wotsch und Donat mit einer mittelmiozänen (vor-gosauischen) Störungslinie²⁾, die sich von Šoštanj (Schönstein) und Velenje (Wöllan) im Westen bis über Žetale (Schiltern) im Osten verfolgen lässt, dem nördlicher gelegenen Bachernrande vollkommen parallel verläuft und der ersten ostalpinen Faltung entspricht³⁾. Der am Südfusse des Wotsch liegende Abschnitt, der unter dem Namen der Donatibruchlinie bekannt ist, wurde von *Doelter*⁴⁾ und später von *Heritsch*⁵⁾, *Kieslinger*⁶⁾ und *Winkler*⁷⁾ genauer untersucht. Durch neuere Forschungen von *A. Spitz*⁸⁾, wurde im Westen ein Zusammenhang der Donatiline mit einer miozänen Querstörung in den östlichen Zentralalpen (Lavanttaler Bruch) festgestellt. Auf der Uebersichtsskizze der östlichen Savefalten von *Winkler*⁹⁾ ist der divergierende Verlauf des jüngeren Lavanttaler und des älteren Šoštanj-Velenjer Bruches im Westen des Wotsch klar ersichtlich. Im Osten konnte *Gorjanović-Kramberger*¹⁰⁾ eine Fortsetzung der Störung nördlich der Ravna Gora feststellen. Die Störung, die im Wotschgebiete eine W-O Richtung innehatte, geht immer mehr in eine SW-NO Richtung über um nordöstlich von Ormož (Friedau) unter den Diluvialschottern des Murtales zu verschwinden.

Längs der Lavanttaler Störungslinie und ihrer östlichen Verlängerung in der Donatiline entspringt eine Reihe von Säuerlingen¹¹⁾ von denen ich nur diejenigen von St. Leonhard, Preblau-Weissenbach, Tolstovrška Slatina (Fettengupf), Rimski Vrelec (Köttlach), die Quellen von Gabernik, Kostivnica (Kostreinitz) und Rogaška Slatina (Rohitsch-Sauerbrunn) erwähnen möchte.

Weiter nördlich dehnt sich längs des Murtales ein umfassendes Mineralquellengebiet, auf dem die Säuerlinge von Slatina Radenci (Radeiner-Sauerbrunn) und von Sulzegg Sauerbrunn, Gleichenberg, Kalsdorf und Hengsberg liegen. Nach Prof. *A. Tornquist*¹²⁾ entspricht dieses Gebiet einer leichten Aufaltung der miozänen

¹⁾ Léon W. Collet, The Structure of the Alps. London 1927. S. 235 und 238.

²⁾ Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **50**, 1913, 94.

³⁾ F. Teller, Erläuterungen zur geol. Karte der österr. ungar. Monarchie. Blatt: Pragerhof-Wind. Feistritz. Wien 1899, S. 56.

⁴⁾ Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **27**, 1890, 281.

⁵⁾ Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, **50**, 1913, 84.

⁶⁾ Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **78**, 1928, 499.

⁷⁾ Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **80**, 1930, 351.

⁸⁾ Verhandlungen der Geologischen Staatsanstalt, **1919**, Nr. 9.

⁹⁾ Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **78**, 1928, Tafel X.

¹⁰⁾ Geologijska prijedlogna karta Hrvatske i Slavonije, Sv. 1, Vinica, Zagreb. 1902 str. 10.

¹¹⁾ Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, **78**, 1928, Tafel X.

¹²⁾ Schriftliche Mitteilung.

und pliozänen Sedimente, die wohl durch das leichte Aufsteigen eines vermutlich aus Basalt bestehenden Lakolithen bewirkt wurde. Das durch die Entgasung des Magmas frei gewordene Kohlendioxyd führt dann zur Entstehung der Sauerlinge.

Während der in den Jahren 1928—1930 unternommenen systematischen Untersuchung der Sauerlinge von Gabernik und Kostrivnica ¹⁾ wurde der Frage der Entstehung der dortigen Sauerlinge eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Diese Frage wurde schon von früheren Autoren angeschnitten und von der Mehrzahl der Forscher auf Exhalationen juveniler Kohlensäure als eines letzten Abklingens früherer vulkanischer Tätigkeit zurückgeführt. Nur *H. v. Höfer* ²⁾ nahm an, dass die Kohlensäure der Sauerlinge als eine Folge der Einwirkung von Schwefelsäure die durch Oxydation von Pyrit in miozänen Mergeln gebildet wurde, auf Karbonatgesteine entstand. Die Untersuchungen des Verfassers sprechen zu Gunsten der von *Höfer* ausgesprochenen Ansicht, doch erscheint es wahrscheinlich, dass nicht miozäne Mergel, sondern karbonische Schiefer bei der Bildung der Kohlensäure eine Rolle spielen. Als dann im Jahre 1931 die Untersuchungen weiter nördlich auf die Sauerlinge von Slatina Radenci ausgedehnt wurden, und auch hier die Frage über die Entstehung der Sauerlinge aufgeworfen wurde, ergaben sich bedeutende Schwierigkeiten, da die Quellen aus diluvialem Schotter entspringen und somit das Ursprungsgestein unzugänglich ist. Da die geologischen Methoden somit zurzeit versagen musste zu rein chemischen Methoden gegriffen werden.

Die Frage, ob sich in einem konkreten Falle um ein juveniles oder vadoses Wasser handelt, kann oft durch eine genaue chemische Analyse, die auch die in geringen Mengen vorkommenden Elemente berücksichtigt, gelöst werden. Schon *A. Gauthier* ³⁾ wies darauf hin, dass sich juvenile Wasser durch einen Gehalt an Schwermetallen auszeichnen (magmatische Vererzung). Die Untersuchungen über die ostalpinen Vererzungsvorgänge durch *A. Tornquist* haben zu der Auffassung geführt ⁴⁾, dass zwischen Mineralquellen und Minerallagerstätten oft gewisse genetische Beziehungen bestehen, indem beide Erscheinungen auf Ausserungen von in der Tiefe gelegenen Magmenkörpern zurückzuführen sind und dass die Mineralfüllungen gewisser Lagerstätten aus Absätzen der juvenilen Thermalwasser entstanden sind. Da die verschiedenen Erzlagerstätten je nach der geologischen Periode,

¹⁾ Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie, **1**, 1930, 25; **2**, 1931, 33.

²⁾ Dr. Julius Glax, Rohitsch-Sauerbrunn während der Saison 1875 in sozialer, ökonomischer, physikalisch-chemischer und medizinischer Beziehung. Graz 1876, S. 24.

³⁾ Comptes Rendus, **150**, 1910, 436.

⁴⁾ Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft in Wien, **21**, 1928.

der sie gehören, einen qualitativ verschiedenen Erzgehalt zeigen ¹⁾, würde sich umgekehrt aus der Anwesenheit bestimmter Schwermetalle auf die Zugehörigkeit der Erzlagerstätte zu einer bestimmten geologischen Periode schliessen lassen. Wenn also die Sauerlinge von Slatina Radenci einen (wenigstens teilweisen) juvenilen Ursprung haben würden, wäre die Anwesenheit von Blei und Zink im Mineralwasser zu erwarten, da es sich in diesem Falle um eine terziäre Störung handelt.

Von französischen Forschern ²⁾ wurde der Gegensatz zwischen der jungpaläozoischen (variszischen) magmatischen Zinnvererzung der Westhälfte des französischen Zentralplateaus und der miozänen magmatischen Blei-Zink-Vererzung der Ostzone des Massivs hervorgehoben. Tatsächlich wurde von *J. Bardet* ³⁾ in den meisten französischen Mineralquellen, die hauptsächlich den paläozoischen Spalten entspringen, Zinn gefunden, während Zink minder häufig getroffen wurde.

Ausser dieser magmatischen Vererzung kommt bei Mineralwassern auch eine biogene Vererzung vor. Neuere Forschungen haben nämlich ergeben, dass Lebewesen die Fähigkeit haben, aus äusserst verdünnten Lösungen gewisse Stoffe aufzuspeichern (biogene Konzentration) ⁴⁾. Diese Erscheinung wurde bis jetzt besonders bei Jod, Kupfer und Vanadium festgestellt. Jod kommt hauptsächlich in der Schilddrüse, in kleineren Mengen aber auch in den übrigen Organen der Landtiere vor. Relativ reich sind an Jod Meerestiere aller Klassen ⁵⁾. Kupfer wird bei Arthropoden und Mollusken reichlich und konstant gefunden, bei denen es in organischer Bindung als Kupfer-Porphyrin (Hämopyrin) ⁶⁾ die Stelle der Eisen-Porphyrins (Hämoglobins) vertritt. Vanadium spielt dieselbe Rolle im Blutfarbstoff der Ascidien ⁷⁾. Werden solche Lebewesen nach dem Absterben durch Luftabschluss bituminisiert, so übergeht das Jod als Jodid und Jodat in wässrige Lösung, Vanadium wird (wohl in organischer Bindung) vom Bitumen festgehalten, während das Kupfer als Schwefelkupfer in unlöslicher Form in den Schichten verbleibt und zur Bildung von Kupferschiefer Veranlassung giebt. Der Reichtum von Erdölwassern an Jod wurde schon frühzeitig bemerkt, während das Vorkommen von Vanadium in der Erdölflasche in der neuesten Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden ist ⁸⁾.

¹⁾ Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien, Mathem. naturw. Klasse, Abt. I, **139**, 1930, 291; **140**, 1931, 219.

²⁾ L. de Launay, Géologie de la France. Paris 1921, S. 146 und 157.

³⁾ Comptes Rendus, **157**, 1913, 224.

⁴⁾ W. Vernadsky, La Géochimie, Paris 1924, S. 295.

⁵⁾ G. Lunde, K. Closs, H. Haaland und S. O. Madsen, Jodinhaltet i norsk fisk og fiskeprodukter, Bergen 1928.

⁶⁾ O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 11. A. München 1926, S. 241.

⁷⁾ Comptes Rendus, **190**, 1930, 220.

⁸⁾ Arhiv za hemiju i farmaciju, **4**, 1930, 86; Industrial and Engineering Chemistry, **23**, 1931, 1151.

Wir sind heute in der Lage, in dieser Richtung noch einen Schritt weiter zu tun. Da die Gesamtmenge lebender Materie auf der Erde als eine Funktion der Sonnenstrahlung in allen geologischen Perioden (mit Ausnahme vielleicht der archaischen und frühpaläozoischen) im Grossen und Ganzen konstant war¹⁾ und nur die prozentuelle Verteilung auf verschiedene Abteilungen des Tier und Pflanzenreiches im Laufe der Zeiten sich änderte, so sind biogene Konzentrationen von Kupfer besonders in permischen und triadischen Schichten zu erwarten²⁾. Dasselbe scheint der Fall auch mit Vanadium zu sein. Jod hingegen kommt in Erdölagerstätten der verschiedensten geologischen Perioden vor, was seiner allgemeinen Verbreitung in den Lebewesen entspricht und teilweise eine Folge der Eigentümlichkeit des Jods ist, mit ungesättigten organischen Verbindungen Additionskomplexe zu bilden, aus welchem Grunde selbst toter organischer Materie noch die Fähigkeit einer Jodkonzentration innewohnt, wie es die Versuche von *Fellenberg*³⁾ klar gezeigt haben. Nebenbei soll hervorgehoben werden, dass die biogene Aufspeicherung der Elemente hauptsächlich im oxydativen Medium stattfindet (obere Meeresschichten mit Sauerstoffmetabolismus), die biogene Erzbildung dagegen nur im reduktiven Medium (Bodenbildungen und Tiefseeschlamm mit Schwefelmetabolismus) von sich geht.

Demzufolge werden vadoses Wasser, die auf einem längeren Lauf oder durch längere Zeit mit organischer Materie enthaltenen Sedimenten in Berührung gewesen sind, Produkte der biogenen Vererzung insbesondere Jod enthalten. Da, wie der Verfasser an anderer Stelle zeigte⁴⁾, Jodkonzentrationen fast ausnahmslos biogenen Ursprungs sind, werden wir umgekehrt aus einer Jodanreicherung im Wasser auf eine erfolgte biogene Vererzung schliessen können. Nachdem nun Chlor und Brom ständige Begleiter des Jods in der Natur sind, können wir aus dem Mengenverhältniss J:Cl auf eine etwa stattgefundene Jodkonzentration schliessen. Die Verhältnisszahl J:Cl beträgt für das Meerwasser 1:494 454 und steigt bei Erdölwasser auf 1:997 bis 1:319, beim Chilesalpeter auf 1:464 bis 1:28.

Von den Quellen bei Slatina Radenci wurde als erste die Königsquelle in Boračova (Woritschau) bei Slatina Radenci untersucht. Die Ergebnisse der Analyse sind auf S. 50 tabellarisch dargestellt.

Vergleichen wir nun die Analyse der Königsquelle von Bo-

¹⁾ W. Vernadsky, Abriss der Geochemie, (Russisch) Moskau 1927, S. 194. und W. Vernadsky, La Biosphère, Paris 1929, S. 25. Dieser Gedanke wurde schon früher von Buffon ausgesprochen. Vgl. Buffon, Oeuvres complètes. Bd. I. Paris 1867. S. 436.

²⁾ W. Vernadsky, La Biosphère. S. 186.

³⁾ Th. von Fellenberg, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München 1926. S. 331.

⁴⁾ Jahresberichte des Jugoslaw. Mediz. Ver. 11, 1929, 75; Vgl. Chemisches Zentralblatt, 1930, II, 420.

račova mit den Analysen der Sauerlinge in Gabernik und Kostrivnica, so finden wir, das die Verhältnisszahl J:Cl bei der Alexanderquelle in Gabernik 1:402, bei der Marienquelle in Gabernik 1:602, bei der Josephsquelle in Gabernik 1:1246, bei der Ignazquelle in Kostrivnica 1:146, bei der Königsquelle in Kostrivnica 1:231 und bei der Königsquelle in Boračova 1:724 beträgt, also in allen Fällen von derselben Grössenordnung wie bei den Erdölwassern ist, woraus auf eine biogene Vererzung geschlossen werden kann. Andererseits beträgt der Lithiumgehalt der Königsquelle in Boračova mehr als das Doppelte des Mittelwertes der Quellen in Gabernik und Kostrivnica. Ausserdem sind in der Königsquelle in Boračova merkliche Mengen von Blei und Zink gefunden worden, die auf eine wenigstens teilweise magmatische Vererzung hindeuten würden. Demzufolge wäre für den Sauerling in Boračova eine gemischte Entstehungsweise anzunehmen. Die Untersuchungen im Gebiete von Slatina Radenci werden fortgesetzt.

Примљено 29 марта 1932.

БИБЛИОГРАФИЈА.

Привреда угља у Краљевини Југославији од др. Павла Јовановића.

У издању „Рударског и топионичког гласника“ изашла је књига г. др. Јовановића под горњим насловом. Тиме је наша привредна литература обогаћена делом за којим се осећала велика потреба. Г. Јовановић је изнео велики број анализа наших најважнијих угљева износећи податке о сваком руднику понаособ. У уводу књиге дао је писац формуле и извесна рачунска објашњења на којима почивају изнешени резултати. Неке од изнешених формула захтевају корекцију о чему хоћемо говорити овом приликом. Полазимо од истог примера наведеног у уводу књиге.

Угљен из рудника Велење има следећи састав:

хигроскопна вода	16,48%
пепео	11,11%
сагорљиве материје	72,41%
калоријска моћ горња	4561 К.
калоријска моћ доња	4300 „

Ови се резултати односе на угљен сух на ваздуху. За практичне сврхе је потребно анализу свести на оригиналан угљен то јест на угљен, са грубом влагом какав практично долази у ложиште парних котлова. Наведени угљен има грубу влагу 33,33% што значи да оригиналан угљен има 33,33 одсто така воде и 66,67% угља суhog на ваздуху. Питамо се сада колико пепела има оригиналан угљен. Резултат нам следи из простог правила тројног:

$$x: 11,11 = 66,67: 100; \quad x = 11,11 \cdot \frac{66,67}{100} = 7,41\%$$

Овај однос можемо изразити формулом: $P_1 = P \cdot \frac{100 - V}{100}$,

где значе у %: P_1 = садржај пепела у оригиналном угљу,
 P = садржај пепела у угљу сухом на ваздуху,
 V = груба влага у оригиналном угљу.

Ова формула важи и за прерачунавање, на оригинални угљен, свих осталих састојака. Тако ће бити хигроскопне воде:

$$x = 16,48 \cdot \frac{66,67}{100} = 10,99\%$$

Сагорљивих материја у оригиналном угљу биће:

$$x = 72,41 \cdot \frac{66,67}{100} = 48,27\%$$

Доња калоријска моћ угљена биће:

$$x = 4300 \cdot \frac{66,67}{100} - \frac{33,33}{100} \cdot 600 = 2667 \text{ К.}$$

Према томе анализа оригиналног угља изгледаће:

груба влага	33,33
хигроскопна влага	10,99
укупна влага	44,32%
пепео	7,41%
сагорљиве материје	48,27%
доња калоријска вредност	2667 K.

Као што видимо укупна влага у оригиналном угљу изнаша $33,33 + 10,99 = 44,32\%$ или изражено општом формулом:

$$H_1 = V + H \cdot \frac{100 - V}{100} \quad \text{или} \quad H_1 = V + H - \frac{V \cdot H}{100},$$

где значе у %: H_1 = укупна влага у оригиналном угљу,

V = груба влага у оригиналном угљу,

H = садржај хигроскопне воде у угљу сухом на ваздуху.

Дакле укупна влага у оригиналном угљу је равна грубој влази у оригиналном угљу у процентима + хигроскопна вода у угљу сухом на ваздуху у процентима мање стоти део производа између ових двеју влага.

Г. др. Јовановић је у својим рачунима узимао да је укупна влага равна збиру грубе и хигроскопне влаге, према томе узимао је за укупну влагу много веће вредности. Свакако да и резултати добивени на тој подлози одступају од праве вредности. По др. Јовановићу укупна влага изнаша:

$$33,33 + 16,48 = 49,81\%, \text{ а пепео } 6,67\%.$$

Ако по његовој формули израчунамо и сагорљиве материје онда добијамо сагорљиве материје $= 72,41 \cdot \frac{100 - 49,81}{100 - 16,48} = 43,51\%$.

Према томе анализа оригиналног угљена би изгледала овако:

укупна влага	49,81%	а треба	44,32%
пепео	6,67%	"	7,41%
сагорљиве материје	43,51%	"	48,27%

Видимо да је по рачуну г. др. Јовановића било више укупне влаге а мање пепела и сагорљивих материја. Исти је случај и са доњом калоријском вредношћу. Он је израчунао 2345 K., док у ствари има 2667 K. Г. Јовановић је дакле нашао 322 K. мање или за 12% је добио мању доњу калоријску вредност.

Даље г. др. Јовановић не помиње нигде конституиону воду то јест воду која настаје сагоревањем водоника у угљену, и не даје нам никаквих објашњења како је из горње калоријске вредности рачунао доњу. Као недостатак код изнешених резултата је потпуно осуство елементарне анализе без које се не да ни замислити детаљно просуђивање горива. Вредност једног горива резултира из два чиниоца из калоријске вредности и температуре која се са дотичним горивом да постићи. На пример бензин има већу калоријску вредност од бензола али је зато овај као гориво бољи од бензина.

Поред свега тога рад г. др. Јовановића заслужује пуну похвалу и ми се надамо да ће ове наше примедбе дати још јачег подстрека аутору да настави мучан и тежак, али зато веома плоносан посао на испитивању наших домаћих горива.

Инж. Мирко Марковић.

Списак

чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије на дан 31. априла 1932.

1. Андрић Мирко, инж. Београд.
2. Анђелковић-Драгићевић, инж., Хем. Лабор. Управе Држ. Моноп., Кнез Михајлова, Београд.
3. Анђелковић Радмила, инж., Хем. Лабор. Ген. Дир. Држ. Железн., Стари Монопол 7, Београд.
4. Аранђеловић-Мишић Милица, дип. фарм., Краља Фердинанда 9, Београд.
5. Арсенијевић Миро, инж., Ген. Дир. Царина, Мин. Финанс., Милоша Великог, Београд.
6. Арсинова Љубица, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Железница, Стари Монопол 7, Београд.
7. Атанацковић Љубица, проф. Друга Жен. Гимн., Краљице Наталије 31, Београд.
8. Бајдалаков Виктор, дип. хем., Пољопр. Станица Топчидер—Београд.
9. Бајић Даница, проф. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
10. Белински Никола, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Стари Монопол 7, Београд.
11. Бељајев Никола, инж., Маршала Пилсудског 49-а, Београд.
12. Берић Милена, инж., Хем., Лаб. Царинарнице на Сави, Карађорђева ул., Београд.
13. Бертелс Андрија, дип. хем., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
14. Бесарић Риста, др. инж., Војна Академија, Београд.
15. Благојевић Богдан, инж., Студеничка 41, Београд.
16. Божовић Јован, инж., фабрика пива и квасца Косовљанин, Јагодина.
17. Борисављевић Петар, дипл. хем., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин. Милоша Великог, Београд.
18. Боснић Анте, проф., Виноградска ул. 31, Београд—Земун.
19. Брунети Владимир, проф. Унив, Косовска 14, Београд.
20. Бубановић Фран, проф. Унив., Медец. Хем. Завод, Шалата, Загреб.
21. Бујас Фрањо, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железн., Стари Монопол 7, Београд.
22. Бујас-Јанковић Станка, дипл. хем., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Жел., Стари Монопол 7, Београд.
23. Бајић Божидар, др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
24. Валдман Јован, дип. хем. О. Х. Л., Југовића ул. 1, Београд.
25. Васиљевић Коста, инж., Београдски Водовод, Беле воде, Београд.
26. Влајинац Гојко, инж., Крунска ул. 63, Београд.
27. укадиновић Милутин, инж., Х. Л. Дир. Држ. Желез. Стари Монопол 7, Београд.
28. Вукобратовић Петар, инж., Ливница Браник, Александрова ул. 150, Београд.
29. Вулић Персида, проф., Шајкашка 22, Београд.
30. Гајић Стеван, инж., Југовића ул. 12, Крушевац.
31. Главаш Андрија, инж., Београд.
32. Греговић Душан, др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
33. Гусев Мартириј, дип. хем. Арт. Тех. Зав. Крагујевац.
34. Демајо Аврам, инж., Држ. Кож. Шк., Високо-Сарајево.

35. Драговић Лепосава, инж., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
36. Дреновац Светолнк, дипл. хем., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
37. Дрозин Алексије, дипл. хем., Суплент Гимн. Подгорица.
38. Друека Олга, дипл. хем., Арт. Техн. Завод, Крагујевац.
39. Ђаја Иван, проф. Унив., др. Физиолошки Завод Унив-та, Краљев Трг, Београд.
40. Ђаја Сениша, др., Булевар Ослобођења, Београд.
41. Ђорђевић Милан, проф., Друга Мушка Гимн., Београд.
42. Ђорић Јелена, др. инж., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
43. Живадиновић Радивоје, др., Јованова 28, Београд.
44. Живковић Јелена, проф., Главашева 13, Београд.
45. Живковић Миодраг, Хем. Лаб. Мин. Војске и Морн., Милоша Великог, Београд.
46. Живковић Петар, др., Душанова 104, Београд.
47. Зега Каролина, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарнице на Сави, Карађорђева ул., Београд.
48. Зупанец Рада, инж., Хигијенски Завод — Бања Лука.
49. Ивковић Властимир, инж., Техн. Фак., Београд.
50. Ивковић Вукосава, дипл. хем., Х. Л. Дир. Држ. Ж. Стари Монопол 7, Београд.
51. Илић Александар, инж., Лукавец (Босна), Фабрика Соде.
52. Илић Александар, инж., Лаб. Мин. Саобраћаја — Ниш.
53. Илић Стеван, дипл. хем., Selection Trust, Косовска Митровица.
54. Илић Милан, инж., Палата Академије Наука, Београд.
55. Инђић Марко, инж., Дринчићева ул., Београд.
56. Исаковић Душан, инж., Х. Л. Дир. Држ. Ж., Стари Монопол 7, Београд.
57. Јакшић Јелица, проф., 3. Жен. Гимн., Босанска 32, Београд.
58. Јањушевић Зора, инж., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
59. Јенић Чедомир, инж., Обилићево — Крушевац.
60. Јовановић Божидар, инж., Х. Л. Д. Држ. Ж. Стари Монопол 7, Београд.
61. Јовановић Боровоје, инж., Фабрика Шећера, Чукарица, Београд.
62. Јовановић Драгољуб, проф. Ун., Институт за Радиологију, Мед. фак., Булевар Ослобођења 16, Београд.
63. Јовановић Милан, инж., Курсулина ул. 31. Београд.
64. Јовановић Павле, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
65. Јовановић Светозар, дипл. хем., Хемиски Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
66. Јоха Карло, инж., Београдска Текстил. Индустрија, Кнез Милет., Београд.
67. Јуришић - Маршићевић Љубица, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева, Београд.
68. Кабилијо Данило, инж., Одељење Порезе, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
69. Казањецки Никола, Хигијенски Завод, Скопље.
70. Кановић Миодраг, инж., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
71. Караиван Николај, инж., Обилићево—Крушевац.
72. Каракушевић Ђорђе, инж., Хигијенски Завод, Нови Сад.
73. Кениг Дезидер, др., Хигијенски Завод, Скопље
74. Ковач Дезидер, инж., Косовска ул. 37, Београд.
75. Ковачевић Илија, инж., Фабр. Шећера, Чукарица, Београд.
76. Којић Слободан, инж., Фабр. Шећера, Чукарица, Београд.
77. Колар Драгутин, инж., Фабр. Шећера, Чукарица, Београд.
78. Конфино Самуило, инж., Кр. Петра ул. 1., Београд.
79. Костић Александар, инж., Сарајево.
80. Костић Марица, дипл.-хем., Женска Гимн., Скопље.
81. Крањец Марко, инж., Цар. Хем. Лабор., Скопље.

82. Кунст Бланка, инж., Хигијенски Завод, Ниш.
83. Ладањ Дионисије, инж., Брианова ул. 7, Београд.
84. Лалић Милорад, инж., Тополска ул. 5, Београд.
85. Лебедев Сергеје, дипл. хем., Хем. Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
86. Леко Александар, проф. Унив., Варшавска 21, Београд.
87. Леко Марко, проф. др., Васина 9, Београд.
88. Лисовски Михаило, инж., Краља Милутина 39, Београд.
89. Лозанић Сима, проф. др., Хем. Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
90. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг, Београд.
91. Лукић Емилија, дипл. хем., Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
92. Мајсторовић Милутин, хемичар. Хем. Лаб. Управе Држ. Монопола, Кнез
Михајлова, Београд.
93. Мајсторовић Рака, дипл. хем., Директор Фабр. Шекера, Чукарица,
Београд.
94. Максимовић Тома, инж. Обилићево-Крушевац.
95. Макуц Олга, др., Гундулићева 31, Загреб.
96. Макуц Јосип, проф., Гундулићева 31, Загреб.
97. Марјановић Божидар, инж., Ковница А. Д. Београд—Сењак.
98. Марковски Јевгеније, инж., Хем. Лаб. Управе Држ. Мон., Жоржа Кле-
мансоа, Београд.
99. Матавуљ Петар, проф. Унив., Хем. Инстит. Медн. факул. Булевар
Ослобођења 16, Београд.
100. Медн-Милошевић Никосава, дипл. хем., Држ. Хем. Лабораторија, Краља
Милутина 25, Београд.
101. Микијељ Ђуро, суплент, Трг. Академија, Скопје.
102. Мишкић Јосип, др., Мед.-Хемијски Завод, Шалата, Загреб.
103. Митровић Велибор, инж., Кнез Данилова 15-1, Београд.
104. Митровић Јубиша, инж., Selection Trust, Митровица.
105. Михајловић Бисенија, инж., Држ. Хем. Лаборатор., Краља Милутина 25,
Београд.
106. Мићовић В. М., др. Хем. Лаб. Унив., Краљев Трг, Београд.
107. Михолић Станко, др., Држ. Хем. Лабор., Краља Милутина 25, Београд.
108. Мицић-Лебедев Зорка, дипл. хем., Држ. Хем. Лабор., Краља Милутина 25,
Београд.
109. Младеновић Милош, др. Мед.-Хем. Завод, Шалата, Загреб.
110. Младеновић Милутин, инж., Задарска ул. 6, Београд.
111. Мокрањац Момчило, др., О. Хем. Лаб., Југовића ул. 1, Београд.
112. Најгебауер Виктор, инж., Пољопр. Станица, Топчидер, Београд.
113. Николајевић Војислав, инж., Хем. Лабор. Команде Ваздухопловства,
Петроварадин.
114. Николајевић Ђорђе, инж., Рајићева 16, Београд.
115. Николајевић Иванка, инж., Општинска Хем. Лабор., Југовићева 1,
Београд.
116. Николајевић Ружа, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железница, Стари
Монопол 7, Београд.
117. Николајевић Стеван, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железница, Стари
Монопол 7, Београд.
118. Николић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог,
Београд.
119. Николић Мирослав, дипл. хем., Хем. Лаб. Управе Држ. Монопола, Кнез
Михајлова ул., Београд.
120. Николић Предраг, инж., Фабрика Тканина, Параћин.
121. Николић Радомир, др., Обилићево, Крушевац.
122. Николић Стеван, др., Крунска ул., 81, Београд.
123. Николић Миодраг, инж., Драже Павловића ул. 5, Београд.
124. Нинић Ниша, инж., Хем. Лабор. Ген. Дир. Држ. Железница, Стари
Монопол 7, Београд.
125. Олејников Фјодор, инж., Лаб. Мин. Грађ., Београд.
126. Павлетић Кајетан, инж., Обилићево—Крушевац.
127. Павлица Душан, инж., Цеље. Цинкарна,

128. Павловић Милош, инж., Selection Trust, Митровица.
129. Пауновић Милојко, инж., Барутана Обилићево, Крушевац.
130. Пејчић Драгомир, инж., Маршал Пилсудски ул. 49, Београд.
131. Петровић Божић, др., Ситничка 11, Београд.
132. Петровић Ђорђе, инж., Обилићево – Крушевац.
133. Пешић Бранко, др., Агр. Хем. Инст., Крунска 77, Београд.
134. Пинтер Томислав, др., Мед. Хем. Завод, Шалата, Загреб.
135. Подбрежник Фран, др., Приштинска ул. 44, Београд.
136. Поповић Александар, дипл. хем. Цар. Хем. Лаб. Скопље.
137. Поповић Атанасије, инж., Дринчићева 22а-II, Београд.
138. Поповић Коста, Београд.
139. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд.
140. Прикић Брана, инж., Фабрика вун. тканина К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
141. Прикић Душан, инж., Фабрика вун. тканина К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
142. Протић Драгиња, инж., Управа за Заштиту Индустр. свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
143. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.
144. Протић Лазар, инж., Ген. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
145. Пушин Никола, проф. Ун., Молерова ул. 54, Београд.
146. Пушкарев Никола, инж., Хем. Лаб. Мин. Војске и Морн., Милоша Великог, Београд.
147. Радојевић Оливера, инж., Карнеџијева ул. 7, Београд.
148. Радоњић Љубинка, инж., Хем. Лаб. Управе Држ. Монопола, Кнез Михајлова, Београд.
149. Рајтер Иван, проф. др., Клаићева 11 В, Загреб.
150. Ракар Златко, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Ж., Стари Монопол 7, Београд.
151. Ранчић Правдољуб, инж., Лаб. Мин. Грађ, Београд.
152. Решовска Једвига, др., Хем. Лаб., Дир. Држ. Жел., Стари Монопол 7, Београд.
153. Риковски Илија, др., Хем. Инст. Мед. Фак., Булевар Ослобођења 16, Београд.
154. Ружић Стеван, др., Крунска 74, Београд.
155. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.
156. Седелиновић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
157. Симић Милош, инж., Екон. Одељ. Ген. Дир. Држ. Железн., Призренска 4, Београд.
158. Соколовић Адам, проф., Сред. Техн. Школа, Загреб.
159. Сонцов Сергије, инж., Хем. Лаб. Ген. Дир. Држ. Железн., Стари Монопол 7, Београд.
160. Станковић Даница, дипл. хем., Одељење Пореза Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
161. Станојевић Аца, проф., ул. Капетан Завишића (Предграђе Краљице Марије), Београд.
162. Станојевић Јулка, дипл. хем., Управа за Зашт. Индустр. Свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
163. Станојевић Љубица, др., Капетан Мишина 13, Београд.
164. Станојевић-Николић Даринка, инж., Барутана Обилићево, Крушевац.
165. Стојановић Озрен, др., „Изис“, Загребачка ул., Београд.
166. Стојиљковић Миливоје, проф. Унив., Физ.-Хем. Зав. Унив. Краљев Трг, Београд.
167. Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића ул. 1, Београд.
168. Тодоровић Милан, дип.-хем. Обилићево-Крушевац.
169. Тодоровић Миољуб, дипл. хем., Ген. Дир. Царина Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
170. Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8, Београд.

171. Томић С. Душан, проф. Унив., Румунска ул. 8. Београд.
172. Трајш Едо, Standard Oil Co, Палата Академије Наука, Београд.
173. Трамер Ернест, инж. Хигијенски Завод, Сплит.
174. Тутунџић Паита, др. инж., Козјачка 27. Сењак, Београд.
175. Урошевић Драгутин, инж., Ген. Дир. Царина Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
176. Хајдуковић Радослав, инж., Маршала Пилсудског ул. 49-а, Београд.
177. Хасанагић Омер, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарнице на Сави, Карађорђева, Београд.
178. Хаџиналић Сафет, инж., Обилићево, Крушевац.
179. Хоровић Александар, Др., Загреб.
180. Христић Павле, инж., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
181. Цветковић Живојин, инж., Обилићево, Крушевац.
182. Цекић Александар, инж., Обилићево, Крушевац.
183. Шапкић Алексије, инж., Водоводна 20, Загреб.
184. Шварц Оскар, инж., Вилина Вода 39, Фабрика Асфалта, Београд.
185. Шенборн Адалберт, инж., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
186. Шифер Александар, др., Палата Риунионе, Београд.
187. Шљивин-Радовановић Јелена, др., Косовска 19, Београд.
188. Шљивин Сретен, др. Физ. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.
189. Шокорац Драгутин, инж., пуковник, Опитно Одељ. Војн. Техн. Завода, Крагујевац.
190. Шчербаков Алексије, проф. др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25. Београд.
191. Шчербаков Никола, инж., Арт. Техн. Завод, Крагујевац.

Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу: проф. **Н. Пушкин**, Кр. Александра ул. 73, 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. 73, Tehn. Fakul., Beograd¹

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* 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 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.

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

**Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602**

добавља научну литературу и часописе на свим
језицима

— Ново изашла дела —

на пољу хемије, хемиске технологије, физике и
технике има увек на стоваришту.

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

**Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602**

Одговорни уредник Проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

**Типографија „Славија“ — Бранкова ул. 20.
1932**

R6544

Поштарина плаћена у готову

Књига 3.

1932

Свеска 2.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

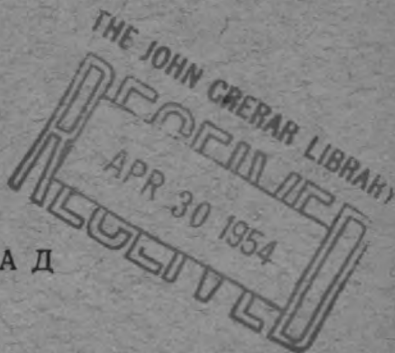
Краљевине Југославије

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
1932



*„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. Преплата
за нечланове износи годишње 250 динара.*

*Штампање ове свеске омогућено је благодаречи материјалној
помоћи фонда Луке Ћеловића-Требњица.*

САДРЖАЈ:

	Стр
Н. А. Пушкин и И. И. Риковски: Једињења карбамида и уретана са киселинама и фенолима	65
Владимир Пастељ: О употреби дестиловане воде као електролита у фотогалванским елементима са акти- вираним електродама	75
Александар Леко и Гојко Влајинац: О 2-(α - и β -пири- дил)-бензимидазолима (прво саопштење)	85
Stanko S. Miholić: Kemijsko istraživanje termalnih vrela Samoborske gore	91
Олга Ј. Друецка: Повећање хигроскопности калијум- хлората у присуству најмањих трагова калијум-хло- рида	105
Панта С. Тутунџић: Еволуција теорије електролитичке дисоцијације	109
Извештај Хемиског Друштва Краљевине Југославије	125

Редакциони Одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 3.

1932.

Свеска 2.

Једињења карбамида и уретана са киселинама и фенолима

од

Н. А. Пушина и И. И. Риковског.

А) Системи са карбамидом.

Код описа базних особина карбамида обично се говори, да он у једињењима са киселинама делује као једновалентна база и поред тога, што не садржи само једну већ две амидогрупе. Овакав случај имамо код његових једињења са азотном киселином, оксалном киселином као и са многим другим киселинама. Покушава се, да се објасни узрок овој појави на тај начин, што су базне особине једне амидогрупе компензиране близином електронегативне (?) карбонил-групе. Међутим сем горе наведених једињења, карбамид даје читав један низ једињења са киселинама, у којима делује као двовалентна база. Таква једињења даје и са оксалном киселином, затим малеинском, малонском¹⁾ и цијансирћетном²⁾ киселином, док са фенолом, резорцином и хидрохиноном³⁾ даје само једињења другог типа. Намеће се питање, од чега зависи састав соли карбамида. Одговор на питање донекле даје овај рад, у коме су помоћу методе термиске анализе израђени дијаграми стања бинарних система који се састоје из карбамида или уретана с једне стране и сирћетне киселине и њених хлорних деривата с друге стране. Одређене су криве расхлађења, а где је могуће било и трајање кристализације на температури потпуног счвршавања. Сем тога, ради контроле, одређена је и температура на којој се потпуно топи свака поједина мешавина.

У следећим табелама значе: t_1 — температура испадања првих кристала из мешавине; t_2 — температура еутектичке

¹⁾ Beilstein, 4 Aufl., Bd. III, S. 55. ²⁾ Baum, Ber. Deutsch. ch. Ges. 41, 525 (1908). ³⁾ Puschin und König, Monatshefte, 49, 75 (1928).

односно прелазне кристализације; z — трајање еутектичке односно прелазне кристализације за 1 гр. супстанце, изражено у минутима.

1. Карбамид — сирћетна киселина.

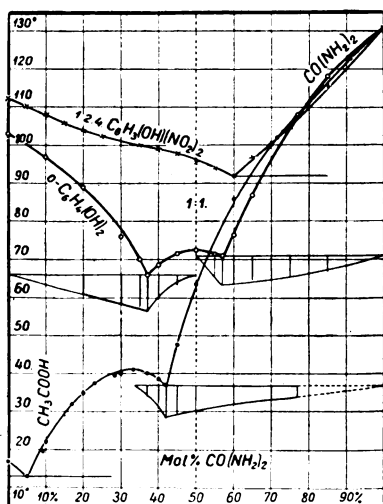
По Matignon-у ⁴⁾, компоненте дају једно еквимолекулско једињење. По Baum-у ⁵⁾ не ствара се никакво једињење. Креманн ⁶⁾, који је са својим ученицима израдио дијаграм стања овог система, даје једињењу следећи састав: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$. Наши резултати, који су приказани у табели 1 и слици 1, потврђују Креманове резултате.

ТАБЕЛА 1.

Карбамид — Сирћетна киселина.

Мол % карбамида	0	5	9	10	17	20	23	28,5	30	33,3	
t ₁ . . .	17	13	19,5	22	32	35	37,5	39,5	40	41	
t ₂ . . .	—	13	12	12,5	11,5	11	9	0	—	—	
Мол % карбамида	37	40	42	45	50	60	71,5	77	83	91	100
t ₁ . . .	40	38,5	37	47,5	63,5	86	102	108	114	123	131
t ₂ . . .	34	36,5	37	36,5	36	33,5	26	18,5	—	—	—
z . . .	1,2	2,2	3,4	3,0	2,6	2,1	—	1,2	—	—	—

Као што се из слике 1 види, дијаграм стања система



Сл. 1.

карбамид — сирћетна киселина састоји се из три гране. На средњој налази се један максимум који одговара концентрацији од 33,3 мол % карбамида. Обе гране са стране одвојене су од средње двома еутектичким тачкама, којима одговарају координате: а) 42 мол % карбамида и 37°, б) 5 мол % карбамида и 13°. Средња грана указује на стварање једног једињења, чији је састав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$. Оно се топи на 41°, безбојно је, хигроскопно и лако се раствара у води.

⁴⁾ Matignon, Bull. Soc. Chim. (3), 11, 575 (1894). ⁵⁾ Baum, l c. ⁶⁾ Kreman, Weber und Zechner, Monatshefte 46, 201 (1925).

2. Карбамид — Монохлорсирћетна киселина.

По Ваут-у монохлорсирћетна киселина даје једињења са метил- и диметил-карбамидом, али не са самим карбамидом. Bateman и Hoel⁷⁾ добили су испаравањем алкохолног раствора карбамида и монохлорсирћетне киселине једно еквимолекулско (?) једињење.

У табели 2 и сл. 2 наведени су резултати које смо добили помоћу термиске анализе.

Т А Б Е Л А 2.

Карбамид — Монохлорсирћетна киселина.

Мол % карбамида	0	10	15	20	25	28	30	32	33,3	35	37
t ₁ . . .	61	54	48,5	42,5	34	35,5	36,2	36,5	37	36,5	35,5
t ₂ . . .	—	22	33,5	32,5	34	—	—	—	—	—	—
z . . .	—	1,1	1,8	2,3	3,6	—	—	—	—	—	—
Мол % карбамида	40	43	45	47	50	55	60	70	80	90	100
t ₁ . . .	34	36,5	38	39	40	54	70	93	107	118	131
t ₂ . . .	34	—	—	—	40	39	37,5	—	—	—	—
z . . .	3,0	—	—	—	2,8	2,5	2,1	—	—	—	—

Дијаграм стања овог система састоји се из четири гране. Грана са стране АВ је од средње гране ВС одвојена еутектичком тачком В, којој одговарају координате: 25 мол % карбамида и 34°. Грана са стране ЕН је одвојена од гране ДЕ прелазном тачком Е, која лежи на 40° и 50 мол % обеју компоненти. Грана ВС има један отворен максимум, који одговара концентрацији од 33,3 мол % карбамида и указује на стварање једињења $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$. Оно се топи на 37° без распадања.

Да би се утврдио састав и другог једињења, које је окарактерисано граном DE, одређено је трајање кристализације неколико мешавина на прелазној температури (40°). Као што се из табеле 2 и сл. 2 (Eba) види, максимум трајања кристализације одговара концентрацији од 50 мол % карбамида. Из овога се може закључити, да компоненте, сем горе поменутог једињења, стварају још једно—еквимолекулског састава — које је изнад 40° нестабилно и при топљењу се распада.

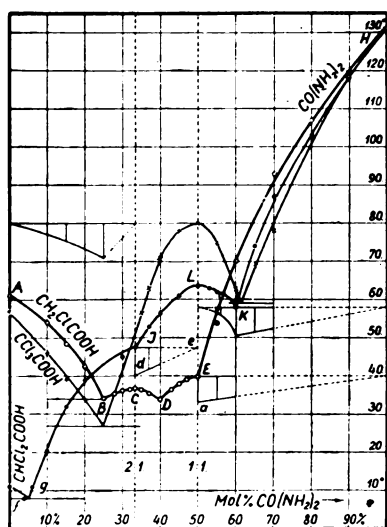
⁷⁾ Bateman und Hoel, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2520 (1914).

3. Карбамид — Дихлорсирћетна киселина.

ТАБЕЛА 3.

Мол % карбамида	0	4	6	10	15	20	30	33,3	37	40	
t ₁ . . .	11	8	11	20,5	32	39	45	47,5	53	56,5	
t ₂ . . .	—	8	7,5	6	4	4	—	47,5	47	45	
z . . .	—	—	—	—	—	—	—	3,1	2,4	1,6	
Мол % карбамида	45	50	53	55	56	60	65	70	80	90	100
t ₁ . . .	61	63,5	63	62	61	58	74	87	103	117	131
t ₂ . . .	—	—	—	49	52	58	58	54	—	—	—
z . . .	—	—	—	0,3	0,8	3,0	2,7	2,4	—	—	—

Дијаграм стања (таб. 3, сл. 2) састоји се из четири гране. Обе гране са стране одвојене су од обеју средњих



Сл. 2.

грана еутектичким тачкама, од којих једна лежи на 58° и 60 мол %, друга на 8° и 5 мол % карбамида. Максимум L на грани JLK лежи тачно код 50 мол % обеју компонената и указује на то да се образовало једно еквимолекулско једињење које се топи на $63,5^\circ$. На температури $47,5^\circ$ кристали овог еквимолекулског једињења прелазе у интервалу L—J у једињење другог састава које је окарактерисано граном JG. Да би се састав овог последњег једињења утврдио, одређено је трајање кристализације на прелазној температури ($47,5^\circ$).

Максимум се показао код концентрације од 33,3 мол % карбамида, из чега се може закључити да друго једињење има састав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$. Ово је једињење мање стабилно од еквимолекулског, јер се топи на $47,5^\circ$ уз распадање.

4. Карбамид — Трихлорсирћетна киселина.

Овај су систем испитали Пушин и Кениг⁸⁾. Они су доказали, да трихлорсирћетна киселина са карбамидом даје само једно добро дефинисано једињење еквимолекулског састава.

⁸⁾ N. Puschin und D. König, l. c.

5. Карбамид — Бренцкатехин.

ТАБЕЛА 4.

Мол % карбамида	0	10	20	30	35	37	40	45
t_1 . . .	103	97	89	76	70	66	68,5	71,5
t_2 . . .	—	—	54	61	66	66	62	62
z . . .	—	—	2,0	3,1	3,5	3,8	2,2	1,2
Мол % карбамида	50	55	57	60	65	75	85	100
t_1 . . .	72,5	71,5	71	76,5	87	105	118	131
t_2 . . .	—	71	71	71	67,5	62,5	49	—
z . . .	—	2,2	3,2	3,0	2,6	2,2	1,7	—

Дијаграм стања система карбамид-бренцкатехин (сл. 1) састоји се из три гране. Средња грана показује максимум код концентрације од 50 мол % обе компоненте, што указује на стварање једног еквимолекулског једињења. Оно се топи на 72,5°. Средња грана је од обеју грана са стране одвојена двома еутектичким тачкама, којима одговарају следеће координате: а) 57 мол % карбамида и 71°; б) 37 мол % карбамида и 66°.

Горе описани дијаграм стања показује врло велику сличност са системима карбамид-резорцин и карбамид-хидрохинон⁹⁾. Према томе карбамид образује са сва три диоксибензола еквимолекулска једињења, у којима он игра улогу двовалентне базе.

6. Карбамид — 1, 2, 4-Динитрофенол.

ТАБЕЛА 5.

Мол % карбамида	0	5	10	15	20	25	35	40	45
t_1 . . .	112	110	108	106	104	102,5	100	99	97
Мол % карбамида	50	55	60	65	70	75	85	100	
t_1 . . .	95,5	94	92	97	100,5	105	115,5	131	
t_2 . . .	—	—	92	91	90	89	89	—	

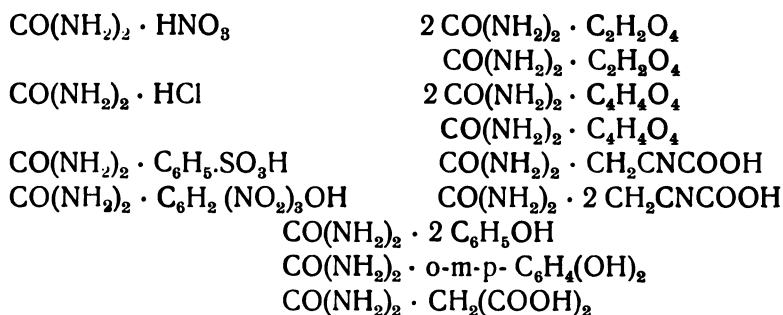
Као што се из табеле 5 и сл. 1 види, карбамид не даје са 1, 2, 4 — динитрофенолом никакво једињење. Две гране у дијаграму стања секу се у еутектичкој тачци при концентрацији од 60 мол % карбамида и на температури 92°. У интервалу од 60—100 мол % карбамида јасно је изражена еутектичка кристализација. У осталом делу дијаграма, т. ј. у интервалу 0—60 мол % карбамида и поред свег труда није

⁹⁾ N. Puschin und D. König, l. c.

могла бити констатована еутектичка кристализација ни у једној од 10 испитаних мешавина. Криве охлађења указују на то да се у овом интервалу стварају чврсти раствори. Према томе се карбамид раствара у 1, 2, 4—динитрофенолу не само у течном већ и кристалном стању, и то у последњем до 60 мол^о%, док се 1, 2, 4—динитрофенол у карбамиду раствара само у течном стању.

Ако међусобно упоредимо једињења, које образује карбамид са сирћетном киселином и њеним хлорним дериватима, то ћемо видети да се карбамид понаша као једно — и као двовалентна база. Са јаком трихлорсирћетном киселином карбамид даје само једно једињење и то еквимолекулског типа; у овом случају он игра улогу једновалентне базе. И са слабом сирћетном киселином даје карбамид исто тако само једно једињење, али у овом случају функционише као двовалентна база. Међутим, између обеју горе поменутих киселина, по јачини, леже моно — и дихлорсирћетна киселина, са којима карбамид даје по два једињења. Притом ствара јача дихлорсирћетна киселина стабилније једињење (које се топи без распадања) еквимолекулског типа, а где се карбамид једновалентно понаша; а од двају једињења слабије монохлорсирћетне киселине са карбамидом, једињење састава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ понаша се као стабилније, али овде се карбамид понаша као двовалентна база.

И код других соли карбамида примећује се иста појава. У једињењима са јаким киселинама карбамид се понаша у главном као једновалентна база, док са slabим као двовалентна база. Са киселинама средње јачине може карбамид да ствара једињења оба типа. На пример:



Док једињење са фенолом има састав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, дотле је једињење са јачим тринитрофенолом, па чак и са м- и п-нитрофенолом еквимолекулског састава, што се потпуно слаже са горе наведеним.

Добија се утисак, као да је један молекул јаке киселине потпуно довољан да засити базне особине обеју амидогрупа у карбамиду, док за исте сврхе потребна су два молекула једне слабе киселине. Врло је вероватно да се слично карбамиду понашају и друге слабе двовалентне базе, а исто тако, *mutatis mutandis*, слабе двобазне киселине.

Интересантна је појава да у низу једињења карбамида са сирћетном, моно-, ди- и трихлорсирћетном киселином, са повећавањем јачине киселине, расте и температура топљења једињења, независно од температуре топљења саме киселине, док једињења са два мола киселине топе се на температурама, које су близу једна другој, као што се из следеће табеле види:

Супстанца	Температура топљења		
	чисте киселине	еквимолекулског једињења	једињења са два мола киселине
Сирћетна киселина	16°	—	41°
Монохлорсирћетна кисел.	61	40°	37
Дихлорсирћетна киселина	11	63,5	47,5
Трихлорсирћетна киселина	57	80	—

В) Системи са уретаном

ТАБЕЛА 6.

Уретан — Сирћетна киселина

Мол % уретана	0	10	20	30	35	40	50	65	80	100
$t_1 \dots$	17	10	+ 0,5	— 9	—15	— 8	+ 6	20,5	35	48,5
$t_2 \dots$	—	—23	—19	—17	—15	—15	—16	—18	—21	—

ТАБЕЛА 7.

Уретан — Монохлорсирћетна киселина

Мол % уретана	0	10	20	30	40	45	50	55
$t_1 \dots$	61,5	54	46	35	21,5	23,0	24,0	23,0
$t_2 \dots$	—	16	17,5	19	21,5	20	—	13
Мол % уретана	60	65	67	70	80	90	100	
$t_1 \dots$	22,0	19,5	18,5	22	33	41	48,5	
$t_2 \dots$	18,5	18,5	18,5	18,5	17	14	—	

ТАБЕЛА 8.

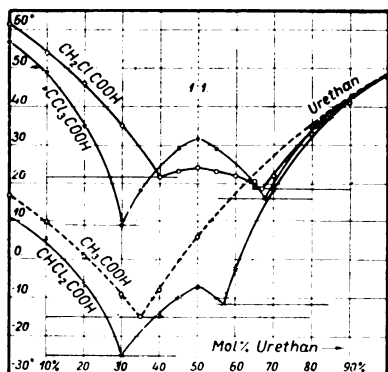
Уретан — Дихлорсирћетна киселина

Мол % уретана	0	10	20	30	40	45	50
$t_1 \dots$	11	+ 5,5	- 6	-25	-14,5	-10	- 7
$t_2 \dots$	—	-32	-26	-25	-30	-32	—
Мол % уретана	55	57	60	70	85	100	
$t_1 \dots$	-10	-11,5	- 2,5	+18,5	37,5	48,5	
$t_2 \dots$	-13	-11,5	-11,5	-11,5	-15	—	

ТАБЕЛА 9.

Уретан — Трихлорсирћетна киселина

Мол % уретана	0	10	20	30	35	45	50
$t_1 \dots$	57	49	35	9	18	29	31,5
$t_2 \dots$	—	5	8,5	9	9	—	—
Мол % уретана	55	65	68	70	80	90	100
$t_1 \dots$	29	19	16	19	34,5	42	48,5
$t_2 \dots$	10	16	—	16	10	—	—



Сл. 3.

Систем уретан — сирћетна киселина састоји се из две гране, које се секу у еутектичкој тачци, којој одговарају координате од 35 мол % уретана и -15° . Са сирћетном киселином не даје уретан нити какво одређено једињење нити чврсти раствор.

Дијаграми система, који су састављени из уретана и моно-, ди- и трихлорсирћетне киселине, врло су слични један

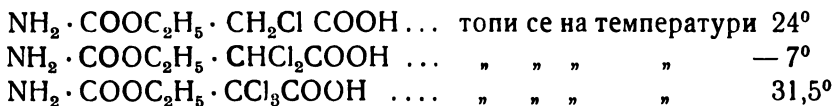
другом. Сваки се састоји од по три гране, од којих је средња грана двама еутектичким тачкама одвојена од грана са стране. Еутектичким тачкама одговарају координате:

1. У систему уретан — монохлорсирћетна киселина: а) 67 мол % уретана и $18,5^\circ$; б) 40 мол % уретана и $21,5^\circ$.

2. У систему уретан — дихлорсирћетна киселина: а) 57 мол % уретана и $-11,5^\circ$; б) 30 мол % уретана и -25° .

3. У систему уретан — трихлорсирћетна киселина: а) 67 мол % уретана и 18° ; б) 30 мол % уретана и 9° .

Средња грана у сва три система је окарактерисана присуством једнога максимума, који указује на то, да су настала следећа еквимолекулска једињења:



Максимум, који одговара једињењу уретана са монохлорсирћетном киселином је више облог карактера, док је код дихлорсирћетне киселине више стрм, да би код трихлорсирћетне киселине дошао до највећег изражаја. Из овога се може закључити да стабилност једињења, која уретан ствара са хлорним дериватима сирћетне киселине, расте са бројем Cl-атома у молекулу хлорног деривата.

Пошто уретан у своме саставу садржи само једну амидогрупу, то се он понаша као једна врло слаба једновалентна база, тако да са слабом сирћетном киселином не даје у опште никакво једињење.

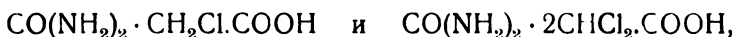
Извод.

Помоћу методе термиске анализе испитани су дијаграми стања система, који се с једне стране састоје из карбамида и уретана, а са друге стране из сирћетне киселине, моно-и дихлорсирћетне киселине, бреницкатехина и 1, 2, 4-динитрофенола.

1. Карбамид даје следећа стабилна једињења са сирћетном киселином, њеним хлорним дериватима и бреницкатехином:



сем тога два нестабилна једињења:



оба последња код топљења се распадају.

2. Са 1, 2, 4-динитрофенолом карбамид не ствара никакво једињење, али даје чврсте растворе са максималном концентрацијом од 60 мол % карбамида.

3. У једињењима са јаким киселинама карбамид се понаша као једновалентна база, са slabим киселинама — као двовалентна, а са киселинама средње јачине могућа су једињења оба типа.

4. Уретан не даје никакво једињење са сирћетном киселином, док са моно-, ди- и трихлорсирћетном киселином ствара једињења еквимолекулског типа.

5. У низу: сирћетна, моно-, ди- и трихлорсирћетна киселина расте стабилност еквимолекулског једињења са карбамидом или уретаном, повећањем броја Cl-атома у молекулу киселине.

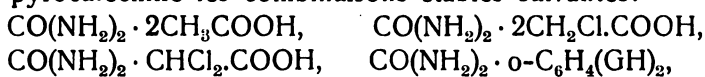
Résumé.

Les combinaisons de l'urée et de l'uréthane avec les acides et les phénols.

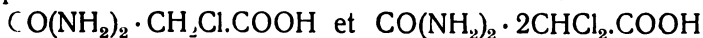
par N. A. Pouchine et J. J. Rikovski.

En se servant de la méthode d'analyse thermique les auteurs ont étudié les diagrammes de l'état des systèmes formés d'une part par l'urée et l'uréthane, et d'autre part par l'acide acétique, acide mono- et dichloracétique, pyrocatéchine et 1, 2, 4-dinitrophénol.

1) L'urée a donné avec l'acide acétique, ses dérivés chlorés et la pyrocatéchine les combinaisons stables suivantes:



et à part cela encore deux combinaisons instables:



Ces deux derniers corps se décomposent à la température de fusion.

2) Avec 1, 2, 4-dinitrophénol l'urée ne forme aucune combinaison chimique, mais on obtient des solutions solides avec la concentration maximale de 60 mol. % de l'urée.

3) Dans les combinaisons avec les acides forts l'urée se comporte comme base mono-valent; avec les acides faibles comme base bi-valent, et avec les acides de force moyenne il y a la possibilité de formation de combinaisons des deux types.

4) L'uréthane ne donne aucune combinaison avec l'acide acétique, tandis que avec l'acide mono-, di-, et trichloracétique il se forme des combinaisons du type équimoléculaire.

5) La stabilité des combinaisons de l'acide mono-, di- et trichloracétique avec l'urée et l'uréthane augmente avec l'accroissement du nombre des atomes Cl dans la molécule de l'acide considéré.

Примљено 15 августа 1932.

О употреби дестиловане воде као електролита у фотогалванским елементима са активираним електродама

ОД

Владимира Пастеља.

У експериментима, које сам извршио, мене су нарочито интересовали фотогалвански елементи са активираним електродама и са електролитом, који је неосетљив хемиски према светлости. Како је већ дата општа карактеристика Бекереловог ефекта у једном од претходних бројева Гласника¹⁾, ја се нећу задржавати на овом питању.

Метода мерења.

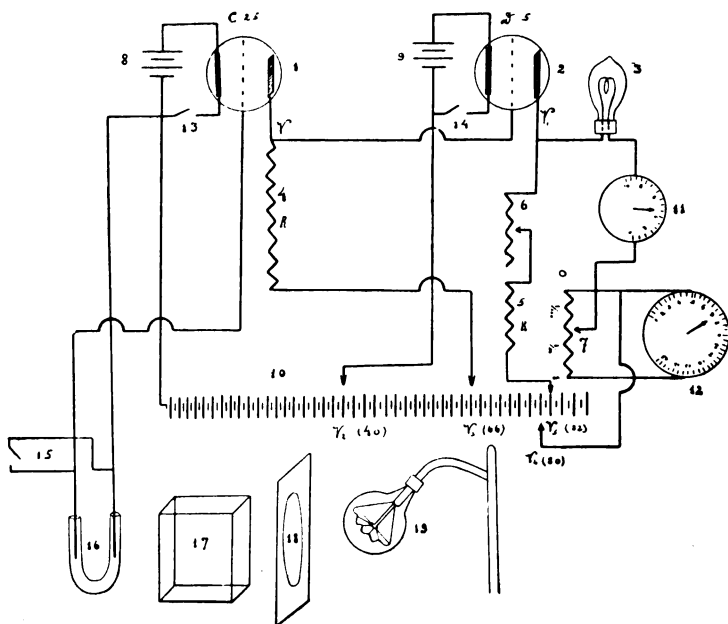
Као апарат за мерење е. м. силе ја сам употребио волтметар-амплификатор. Волтметар-амплификатор омогућава мерење 10^{-4} волта помоћу анодне струје, чија је јачина један микроампер, док је брзина, са којом се ефекат манифестује на апарату за мерење (микроамперметру) мања од хиљадитог дела секунде.

Не улазећи у све конструктивне подробности волтметар-амплификатора, које се могу наћи у одговарајућој литератури, ја сматрам да неће бити сувишно, ако изнесем главне принципе функционисања и константе апарата, који сам употребио за моје експерименте. Распоред његових делова, као и справе, неопходне за изазивање е. м. силе претставља слика 1.

Саставни делови су:

1. Лампа са три електроде Fotos C. 25 са унутрашњим отпором $\rho = 10^5 \Omega$. Њену карактеристику претставља крива „с“ на слици 2. Четири подеока на апсциси изражавају напон од једног волта. Бројеви, који су забележени са леве

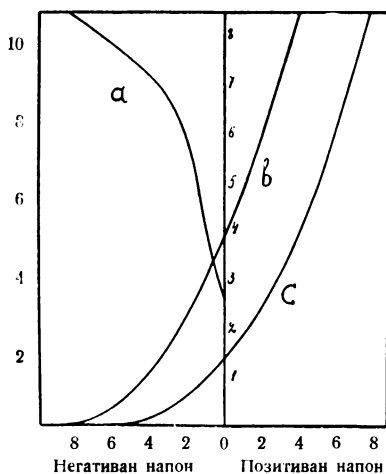
¹⁾ С. Шљивић, Гласник Хем. Др. Кр. Југосл 2, 129, (1931).



Сл. 1.

стране слике, односе се на ову криву и одговарају јачини струје од 10^{-4} ампера.

2. Лампа са три електроде Fotos D. 5. Њена карактеристика је дата кривом „b“ на слици 2. Један подеок на апсиси изражава један волт, један подеок на ординати 10^{-8} ампера.



Сл. 2.

3. Електрична сијалица, која служи за осигуравање.

4. Отпор R ($3 \cdot 10^5 \Omega$), који одржава аноду прве лампе на потенцијалу V (40 волти), кад је решетка на потенцијалу 0.

Ако се обележи јачина струје анодног кола прве лампе са J , онда је потенцијал анодне плоче $V = V_3 - J \cdot R$.

5. Отпор R ($754,71 \Omega$), који одржава аноду лампе D. 5

на потенцијалу V_1 (80 волти). Овај отпор је изабран тако да $R_1 J_1 = 2$ волта, где је J_1 јачина анодне струје амплификатора. Ако се веже помоћу овог отпора тачка на потенцијалу V_2 (82 волта) батерије акумулатора са анодом, она услед пада потенцијала има напон V_1 (80 волти). У томе случају кроз коло микроамперметра не може да прође струја, кад је он везан између тачке V_4 (80 волти) и аноде, што би се десило иначе услед разлике потенцијала између тачака V_4 и V_1 . Тиме се микроамперметар одржава на нули.

Међутим, сваки приштај струје dJ_1 , изазван променом е. м. силе фотогалванског елемента, пролази кроз коло микроамперметра услед велике разлике између отпора кола микроамперметра и кола у коме се налази реостат.

6. Пошто услед температурских промена и других околности могу наступити промене у изабраним константама, услед чега се ремети равнотежа читавог система, ја сам додао овој конструкцији један фини реостат са променљивим отпором, који омогућава корекције у поменутим случајевима и тиме довођење микроамперметра на нулу.

7. Шунт, који допушта варирање осетљивости микроамперметра у односу $1 : \frac{1}{10} : \frac{1}{100}$.

8, 9, 10. Батерије акумулатора

11. Милиамперметар, који контролише функционисање амплификатора пре него што се уведе у коло микроамперметар.

12. Микроамперметар.

13. 14, 15. Прекидачи.

16. Фотогалвански елемент.

17. Суд са водом дужине 7 см. ради апсорбовања топлотних зракова.

18. Застор за прекидање снопа зракова.

19. Електрична сијалица јачине од 50 свећа. Њено отстојање од осветљене електроде износи 24 см.

Под претпоставком да су узети праволинијски делови карактеристика триодних лампи (у нашем случају рејон нуле) разлике електромоторних сила, које се мере, сразмерне су са јачином струје, која се чита на микроамперметру. Према томе, мерење е. м. силе врши се електрометриским путем.

Пошто је сваки подеок на микроамперметру подељен на десет делова, могуће је читање 10^{-7} ампера, што одговара

е. м. сили од 10^{-5} волта. Употребљени шунт омогућава нам варирање осетљивости микроамперметра у односу $1 : 1/10 : 1/100$.

Према томе границе мерења на микроамперметру имају размак од 10^{-7} до 10^{-8} ампера, узимајући у обзир да се 10 делова на скали микроамперметра могу узети као јединица. Одавде амплитуда е. м. силе, која се може испитивати, налази се између 10^{-1} и 10^{-5} волти.

Из карактеристике употребљеног за експерименте амплификатора „а“, на сл. 2., следује да $1,825 \cdot 10^{-8}$ ампера одговарају е. м. сили од 10^{-4} волти. Овде је један волт изражен са 10 подеока на апсциси, 10^{-8} ампера са једним подеоком на ординати.

Према томе ради претварања јачине анодне струје у испитивану е. м. силу, прву треба поделити коефицијентом $1,825 \cdot 10^{-2}$.

У случају, ако нам није стало до апсолутних величина електромоторне силе, ово претварање није потребно.

Негативни пол фотогалванског елемента веже се за решетку прве лампе. Њен потенцијал, који је био до сада на нули, смањује се. Из формуле $dJ = \frac{K}{\rho + R} dU$, где је dJ промена струје анодног кола, K коефицијент амплификације, dU промена напона решетки, $\rho = \frac{dV}{dJ}$ ефективни отпор између анодне плоче и катодe и R спољни отпор, види се да ово повлачи смањивање анодне струје.

Из формуле $V = V_s - R \cdot J$ следује да се у овом случају V повећава. Ово повећавање потенцијала dV преноси се на решетку друге лампе, услед чега се J_1 повећава за dJ_1 . Ова струја се упућује кроз микроамперметар, где се врши њено мерење.

Експериментални део.

У својим испитивањима Бекереловог ефекта ја сам се послужио испочетка конструкцијом актинометра Rigollot-a¹⁾. То је један стаклени цилиндар, у коме су утврђене електроде

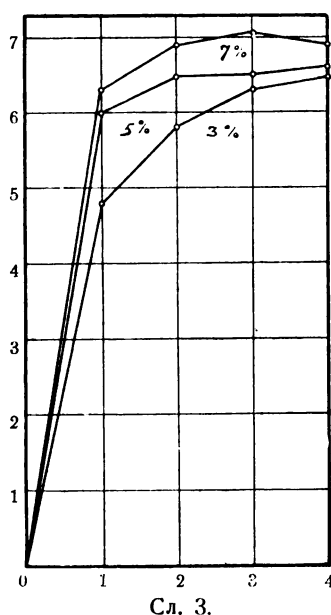
¹⁾ Rigollot, Recherches experimentales sur quelques actinomètres électro-chimiques. Thèse. Lyon. 1897, p. 12 et 13.

у облику плоча. Оне су премазане лаком, изузев једног малог дела на спољној страни једне од њих, која је изложена дејству светлости. Ток ефекта, посматран помоћу овакве справе, није довољно прецизан. Ја претпостављам да електрода која није осветљена, није потпуно заштићена од светлости одбијене од зидова суда. Са друге стране, електролит после неколико дана добија мирис алкохола, што говори у прилог тога да и лак може утицати на ток процеса.

Из ових разлога ја сам употребио U цев (16 на сл. 1)¹⁾. Ова цев има дијаметар 1,6 см., а њени вертикални делови удаљени су 1,6 см. Док је једна цев осветљена у току експеримента, друга је заклоњена и тиме је потпуно заштићена од рефлектоване светлости. Употребљене електроде од оксида бакра имале су дужину 5,5 см. и пречник 1,5 мм. Оне су биле утврђене помоћу месинганих стезалица на подупирачима од ебонита и нису биле премазане никаквом материјом. Електроде су спојене међусобно помоћу прекидача (15 на сл. 1). При његовом затварању напон решетке се одржава на нули, кад је то неопходно за контролу функционисања амплификатора, а исто тако за уништавање паразитне е. м. силе²⁾. када она чини сметње мерењима. У циљу да се постигне равномерно осветљавање електрода, ја нисам пројектовао светлост помоћу сочива, него сам осветљавао директном светлошћу електричне сијалице. Електроде су активирани по методи Rigollot-a³⁾. Добро очишћене електроде од електролитичког бакра загревају се на месинганој плочи, која их штити од директног дејства пламена. Искуство је показало да је активирање успешније, ако се загревање врши на слабом пламену, и то у мраку.

При избору електролита ја сам се зауставио на NaCl, који би, као што изгледа, требао да одговара свима неопходним условима, али при тражењу одговарајуће концентрације констатовао сам да се не опажа строга правилност у току процеса (Табела I сл. 3).

¹⁾ Слични апарат употребљавали су A. Grumbach (Comptes Rendus t. CLXVI, p. 88, 1923) и S. Schlivitch (Thèse, Contribution à l'étude des piles photovoltaïques p. 12). ²⁾ S. Schlivitch, Contribution à l'étude des piles photovoltaïques. Thèse. Nancy. 1926, p. 15. ³⁾ Rigollot, Recherches expérimentales sur quelques actinomètres électrochimiques. Thèse. Lyon, 1897, p. 12—13.



ТАБЕЛА I.

Јачина струје при концентрацији:

t	3%	5%	7%
0'	0	0	0
1'	4,8	6	6,3
2'	5,8	6,45	6,9
3'	6,3	6,5	7,05
4'	6,45	6,6	6,9

Бројеви на апсциси одговарају времену у минутима, бројеви на ординатној осци изражавају 10^{-5} ампера.

Није довољна исто тако стабилност е. м. силе, која опада нагло и брзо у току експеримента. Ово ја доводим у везу са том чињеницом да је раствор после неколико дана експериментисања показивао присуство талога, што говори у прилог тога да NaCl хемиски делује на електроде. Како промене концентрације NaCl нису имале знатног утицаја на величину е. м. силе, интересно је било покушати да се изведе оглед у чистом растварачу (Табела II, сл. 4).

ТАБЕЛА II.

К р и в а I.

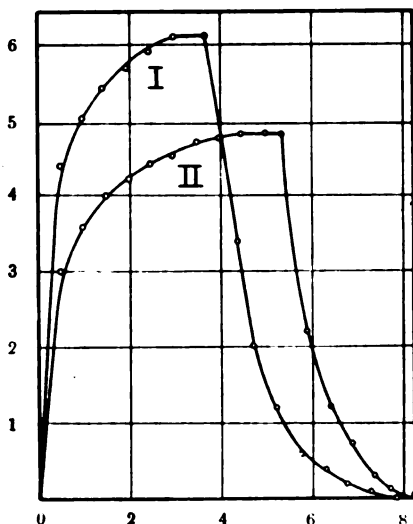
Осветљење		М р а к	
t	i	t	i
0	0	16'40"	3,4
30"	4,4	17'	2
1'	5,05	17'30"	1,2
1'30"	5,45	18'	0,6
2'	5,7	18'30"	0,4
2'30"	5,9	19'	0,2
3'	6,1	19'30"	0,1
		20'	0

К р и в а II.

Осветљење		М р а к	
t	i	t	i
0	0	13'30"	2,2
30"	3	14'	1,2
1'	3,6	14'30"	0,7
1'30"	4	15'	0,3
2'	4,2	15'30"	0,15
2'30"	4,4	16'	0
3'	4,5		
3'30"	4,7		
4'	4,75		
4'30"	4,8		

У огледу, који одговара кривој II, светлост је заклоњена у 13'. Време које је протекло од 4'30'' до 13' одговара посматраном максимуму, који је изражен на сл. 4 хоризонталом, чија је дужина скраћена. У огледу који је претстављен кривом I, осветљење траје до 16'30''. Овде посматраном максимуму одговара размак времена од 3' до 16'30''.

Начин обележавања је исти као у табели I и на сл. 3.



Сл. 4.

Из ових кривих, које нам показују необичну правилност у току процеса при употреби дестиловане воде, види се да дестилована вода може послужити при испитивањима Бекереловог ефекта као добар електролит који не смањује величину *e. m.* силе и који под извесним условима огледа може са успехом заменити све друге електролите. Док глицерин показује исте особине, као и дестилована вода, у бензолу се ефекат апсолутно не опажа.

Брзина процеса, која се развија у почетку сразмерно са временом осветљења, постепено се смањује и најзад наступа стационарно стање. Ово је максимум *e. m.* силе, који се може постићи под датим условима. У једном од експеримената максимум је остао без икакве промене 30' 50'', што сведочи о великој стабилности *e. m.* силе. При прекидању осветљења *e. m. c.* нагло се смањује, показујући затим исти ток, као и при осветљењу, али у обрнутом реду, што указује на то да је процес реверсибилан. Што се тиче зависности *e. m.* силе од интензитета осветљења, резултат се слаже у границама могуће погрешке са оним, који је добио Rigollot¹⁾, употребљавајући растворе соли. Он је утврдио сразмерност *e. m.* силе са интензитетом осветљења. Док је Rigollot мењао интензи-

¹⁾ Rigollot, Recherches expérimentales sur quelques actinomètres électro-chimiques. Thèse. Lyon 1897. p. 22—23.

тет осветљења, мењајући отстојање светлосног извора, ја сам употребио различито експониране фотографске плоче као филтре неједнаке прозирности. Заслужује особиту пажњу велика стабилност е. м. силе при употреби дестиловане воде. Заиста, она другог дана нагло опада, али затим остаје дуго времена без знатних промена. Тако при једном испитивању почетна е. м. с. $1,48 \cdot 10^{-2}$ волта нагло се смањила другог дана на $0,82 \cdot 10^{-2}$ волта, а затим при поступном смањивању она је постала кроз недељу дана $0,66 \cdot 10^{-2}$ волта.

Као што је познато, бакар при оксидацији помоћу индиректног пламена поступно мења своју боју. Ја сам употребљавао оксид затворено љубичасте боје. Врло је интересно приметити да се ова боја мења при употреби поменутог оксида као позитивне електроде у фотогалванском елементу.

Исто се опажа при осветљавању оксида бакра овог ступња оксидације, ако се он уопште замочи у воду, док у сувом стању не може се опазити промена његове боје. Ово говори у прилог тога да јонове воде имају овде неког удела. Како осветљена електрода има улогу позитивног пола, може се претпоставити да су то јонове OH' . Према томе, читав процес се своди на једну фотохемиску реакцију, која је реверсибилна, што се да закључити из облика кривих, и упоредо са којом се развијају е. м. силе. Дубље ући у хемизам, који се одиграва на осветљеној електроди, ми за сада не можемо, јер немамо тачних података о хемиском саставу, који одговара различитим ниансама оксида бакра.

Извод.

Испитивање Бекереловог ефекта помоћу волтметар-амплификатора даје веома повољне резултате. NaCl употребљен као електролит у фотогалванском елементу са електродама од оксидираног бакра не даје е. м. силу довољне стабилности, што се може објаснити утицајем јонана Na' и Cl' на електроде. Елемент са дестилованом водом, употребљеном као електролит, даје е. м. силе врло стабилне а ток њиховог развијања је веома правилан.

Е. м. с. достиже извесан максимум, који зависи од ступња активирања електрода и од интензитета осветљења. Про-

цес је реверсибилан. Боја позитивне електроде мења се под утицајем светлости. Тумачење процеса се своди на једну реверсибилну фотохемиску реакцију, у којој битну улогу играју јонов OH' .

Résumé.

Sur l'emploi de l'eau distillée dans les cellules photovoltaïques avec des électrodes sensibilisées.

par Vladimir Pastel.

Le voltmètre amplificateur est apparu comme un appareil présentant de grands avantages pour les recherches dans le domaine de l'effet Becquerel. Chlorure de sodium employé comme électrolyte dans la cellule photo-voltaïque avec des électrodes de cuivre oxydé ne donne pas de résultats suffisamment distincts (table I, Fig 3). On observe que la force électromotrice ne montre pas la stabilité nécessaire ce qu'on peut expliquer par la réaction des ions de NaCl sur des électrodes. La formation d'un précipité qui apparaît au bout de quelque temps donne une indication en faveur de cette hypothèse. Comme la variation de la concentration de NaCl n'influe pas beaucoup sur la grandeur de la force électromotrice, c'est peut-être l'eau qui joue le rôle essentiel dans le développement de l'effet. L'expérience a démontré, qu'avec l'eau distillée pure la force électromotrice ne diminue pas. Elle a la stabilité parfaite et le cours de l'effet est très régulier (Table II, Fig. 4). Ces propriétés nous indiquent la possibilité de remplacer par de l'eau distillée d'autres électrolytes dans certaines conditions de l'expérience. La force électromotrice, qui augmente d'abord très rapidement en montrant sa proportionalité avec la durée du temps, atteint un certain maximum qui dépend du degré de sensibilisation des électrodes et de l'intensité de la lumière. Dans l'obscurité la force électromotrice diminue en montrant le même cours que dans l'éclairement, mais dans l'ordre inverse. C'est à dire l'effet est réversible. Tandis que la glycérine montre les mêmes propriétés que l'eau distillée, le benzène ne donne aucun résultat. L'électrode positive de cuivre oxydé jusqu'à la couleur violette, change de couleur sous l'influence de la lumière. En général, le cuivre oxydé jusqu'à ce degré, change de couleur sous l'influence de la lumière

projetée, s'il est trempé dans l'eau, tandis que la lumière n'influe pas sur cet oxyde quand il est sec. Il est à supposer que nous sommes ici en présence d'une réaction photochimique. Comme c'est l'électrode positive dans la cellule photovoltaïque qui change de couleur, probablement ce sont des ions OH' qui entrent en jeu en provoquant la réaction réversible, qui est la cause de la force électromotrice. Comme nous ne disposons pas de connaissances plus approfondies sur la nature du cuivre oxydé jusqu'aux diverses nuances, nous ne pouvons pas à présent pénétrer plus avant dans la processus chimique des électrodes éclairées.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus profonde à M. J. Thovert, professeur de Physique Générale à l'université de Lyon pour les conseils précieux qu'il m'a donnés pendant mes recherches expérimentals et pour la bienveillance avec laquelle il a bien voulu mettre à ma disposition le matériel nécessaire à mes travaux.

Примљено 2 септембра 1932 г.

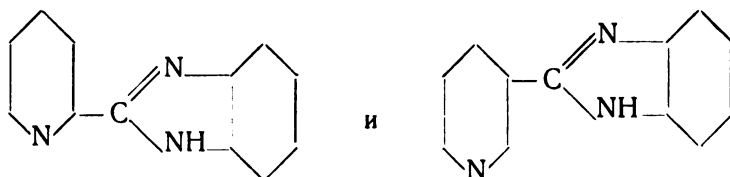
О 2-(α - и β -пиридил)-бензимидазолима

(Прво саопштење)

ОД

Александра Леко и Гојка Влајинца.

Ради детаљнијег одређивања конституционе формуле кондензационог продукта између хинолинске киселине и о-фенилен-диамина, Леко и Ивковић¹⁾ извршили су кондензацију како пиколинске, тако и никотинске киселине са о-фенилен-диамином и добили одговарајуће имидазоле:



Ови имидазоли нису као такви били ближе испитани и стога смо сад предузели да извршимо упоредни преглед ова два имидазола, јер нам изгледа да ово упоређивање може дати интересантне податке о утицају пиридинског прстена на имидазолов прстен.

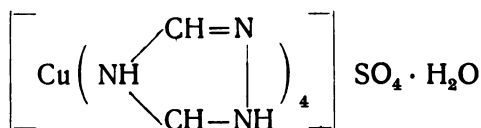
Као што је познато, у имидазоловом прстену има два атома азота, који показују нешто различите хемиске карактере. Док се азотовом атому, који је све три валенце утрошио на прстенасто везивање, приписују базне особине, дотле се водоник, који је везан за други азотов атом, понаша у не-

¹⁾ Гласник Хем. Др. Краљ. Југ. 1, 3, (1930).

колико као водоник какве киселине и према томе не сматра се група $-NH-$ као група секундарног амина.

Већ дејством амонијачног раствора нитрата сребра на алкохолни раствор имидазола добијају се одговарајуће среброве соли. Тако су Bamberger и Lorenzen ¹⁾ испитали у том погледу већи број имидазола.

Док су наша два имидазола по понашању према нитрату сребра показали нормалне особине и дали одговарајуће соли, дотле се они у понашању према хлориду бакра међу собом осетно разликују. Тако је 2-(α -пиридил)-бензимидазол дао производ, чији састав одговара формули $(C_{12}H_9N_3)CuCl_2$, док је β -једињење дало производ другог састава, наиме $(C_{12}H_9N_3)_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$. У оба једињења хлор се налази у јоногеном стању и таложи се квантитативно из раствора закишељеног азотном киселином помоћу нитрата сребра. То смо утврдили на тај начин што смо одредили хлор како потпуним сагоревањем са хромном киселином по методи Baubigny и Chavanne ²⁾, тако и непосредним таложењем с нитратом сребра. У оба случаја добивени су за хлор исти резултати. Интересантно је да је филтрат од таложења с нитратом сребра код α -имидазола обојен бојом карактеристичном за бакрове јоне, док је код β -једињења филтрат безбојан. Из овог можемо закључити да је у β -једињењу бакар вероватно комплексно везан и према томе ово једињење било би сличног састава као једињења извесних других имидазола са солима бакра ³⁾, као на пр.



Молекул воде у овом нашем једињењу постојан је и на 140° још остаје у молекулу једињења. Дужим загревањем на 150° настаје већ разлагање самог једињења.

¹⁾ Liebigs Ann 2³, 280 (1893) ²⁾ Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie, 2. Aufl. I. Bd. стр. 61. ³⁾ D. R. P 531297, Chem. Zentralblatt 1931. II, 2757.

Експериментални дво.

Среброва со 2-(α -пиридил)-бензимидазола.

2 гр. 2-(α -пиридил) бензимидазола растворена су у 100 ксм. 96%-ног алкохола и додато је 5 ксм. конц. амонијака. С друге стране 2 гр. нитрата сребра растворена су у 10 ксм. воде и додато 90 ксм. 96%-ног алкохола. Овај раствор додат је на обичној температури раствору имидазола, при чему се издваја бео пахуљичаст талог, који је процеђен, испран амонијачним алкохолом и сушен на 100°. Добивено 2,92 гр. што одговара искоришћењу од 94%.

0,1604 гр. даје		0,0572 гр. Ag.	
За $C_{12}H_8N_3Ag$		израчунато	нађено
	Ag	35,73%	35,66%

Среброва со 2-(β -пиридил)-бензимидазола.

Ова је со добивена на потпуно исти начин као и со 2-(α -пиридил)-бензимидазола. Искоришћење је исто тако 94%.

0,1562 гр. даје		0,0556 гр. Ag.	
За $C_{12}H_8N_3Ag$		израчунато	нађено
	Ag	35,73%	35,59%

2-(α -пиридил)-бензимидазол + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Загрејаном 2% ном алкохолном раствору хлорида бакра (1 гр. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, про anal. у 50 ксм. алкохола) додат је загрејан раствор 2-(α -пиридил)-бензимидазола (1 гр. имидазола у 50 ксм. 96%-ног алкохола). Издвајају се одмах кристали, који су процеђени, испрани алкохолом и сушени на 100°. Добивено 1,5 гр. што одговара 92% теориског искоришћења.

Бакар је одређиван на тај начин што је одмерена количина једињења овлажена концентрисаном сумпорном киселином и пажљиво сагорена на пламену, при чему бакар прелази у CuO . Хлор је одређен на тај начин што је супстанца растворена у разблаженој азотној киселини и хлор таложен нитратом сребра.

0,1590 гр. супстанце даје	0,0383 гр. CuO;	
0,2004 гр.	0,0483	
0,2039 гр.	0,1755	AgCl;
0,2031 гр.	0,1748	
3a (C ₁₂ H ₉ N ₃)CuCl ₂	израчунато	нађено
Cu	19,29%	19,24%; 19,26%;
Cl	21,52%	21,30%; 21,29%.

2-(β-пиридил)-бензимидазол + CuCl₂ · 2H₂O.

У врућ полупроцентни раствор хлорида бакра (0,5 гр. CuCl₂ · 2H₂O у 100 ксм. 96%-ног алкохола) додат је врућ полупроцентни раствор 2-(β-пиридил)-бензимидазола. Кратко време раствор остаје бистар, али се убрзо издвајају кристали који под микроскопом изгледају као ситне иглице скупљене у лопте. Добивено је 0,7 гр. што одговара 96% теориског искоришћења.

Да би се добили лепо развијени кристали овога једињења морају се узети разблаженији раствори (0,5%-ни као што је горе наведено). Са 2% ним растворима увек смо добивали беле емулзије које су се врло тешко цедиле.

Бакар је одређиван као и код α-једињења. Хлор је одређиван као код α-једињења, а и по методи Baubigny-Chavanpe. Само се нисмо служили прописаном апаратуром већ смо употребљавали Бунзенов апарат за одређивање пероксида⁵⁾. На оба ова начина добијени резултати слажу се међусобно.

0,1880 гр. дају	0,0268 гр. CuO;	
0,1526	0,0219	CuO;
0,1738	0,0246	CuO.
0,2020	0,1029	AgCl; } сагоревањем са CrO ₃ и накнад-
0,2979	0,1507	AgCl; } ним таложењем.
0,2018	0,1033	AgCl; } таложењем са нитратом сребра.
0,2027	0,1043	AgCl. }
3a (C ₁₂ H ₉ N ₃) ₂ CuCl ₂ · 2H ₂ O	израчунато	нађено
Cu	11,34%	11,38%; 11,46%; 11,31%
Cl	12,65%	12,60%; 12,51%; 12,66%
		12,73%.

Да бисмо видели како су везани молекули воде у једињењу, изложили смо једињење постепеном загревању. После

⁵⁾ Treadwell, Lehrb. analyt. Chem. Bd. II, 1927. стр. 565.

тродневног загревања на 105° једињење је изгубило само $0,30\%$ од своје тежине, а после даља два дана загревања на 120° свега $0,42\%$. Јаче распадање почиње на 140° када губитак износи $2,22\%$, да се после пет дана попне на $3,76\%$. На 150° настаје губитак који се од $6,70\%$ пење после шест дана загревања на $12,20\%$, што већ у велико надмашује број теориски израчунат.

Хлорид бакра, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на 105° испушта квантитативно кристалну воду.

Кратак извод.

2-(α - и β -пиридил)-бензимидазоли понашају се према амонијачном раствору нитрата сребра нормално и граде одговарајуће среброве соли.

Са хлоридом бакра α -једињење гради со: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{CuCl}_2$, а β једињење пак $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zusammenfassung.

A. Lecco und G. Wlãnatz.

Ueber 2-(α - und β -Pyridyl)-benzimidazole.

Es wurden die Silbersalze der beiden Imidazole dargestellt.

Mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man Verbindungen verschiedener Zusammensetzung. Die α -Verbindung gibt $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{CuCl}_2$, und die β -Verbindung $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Примљено 15 септембра 1932 г.

Kemijsko istraživanje termalnih vrela Samoborske gore.

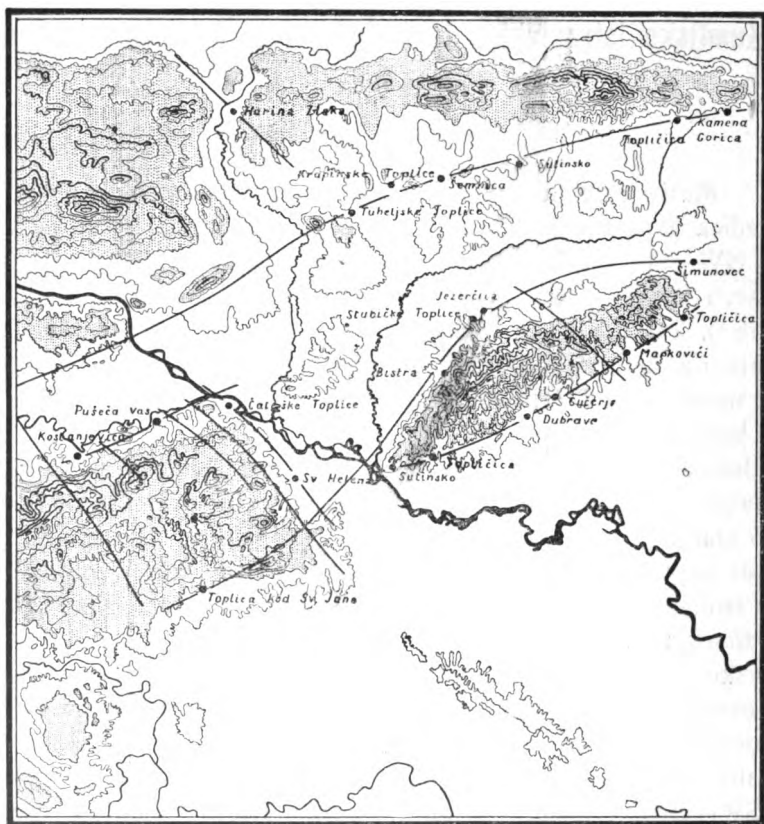
od

Stanka S. Miholića.

Masiv Samoborske gore ima romboidalan oblik, koji je posljedica ukrštavanja dvaju sistema bora i pukotina: jedan u pravcu NW—SE, koji odgovara dinarskom gorskom skupu, drugi u pravcu WSW—ENE, koji odgovara starom masivu Zagrebačke gore¹⁾). Zasluga je *D. Gorjanović-Krambergera*, da je prvi upozorio na starinski karakter zagrebačkog masiva. *L. De Launay* taj masiv smatra primarnim (arhajskim) elementom i stavlja ga uz bok sardinsko-korzičkom masivu s jedne strane, a tračko-makedonskom s druge²⁾), dok bi istovremena baltička ploča predstavljala nezavisan elemenat³⁾). Zagrebački bi masiv prema tome bio stariji od lofotida, kaledonida i hercinida. *C. Diener* i *F. Kossmat* naprotiv smatraju Zagrebačku goru nastavkom centralne zone istočnih Alpa i prema tome sastavnim dijelom alpida⁴⁾). *F. Heritsch* i *F. Seidl* ističu⁵⁾), da se WSW—ENE pružanje Samoborske i Zagrebačke gore javilo tek kasno i to istovremeno sa miocenskom stvorbom kostanjevičkog zaliva jednim tektonskim procesom, koji se svojim smjerom od alpskog smjera tek neznatno udaljuje, dok *A. Tornquist* drži⁶⁾), da pružanje u pravcu WSW—ENE pripada starijoj tektonici, koja je djelomice prekretacejska, a djelomice pripada starom tercijaru, pa da tek mlada tektonika (miocenska i pliocenska) pokazuju pružanje u smjeru dinarskom.

¹⁾ Rad Jugoslavenske akademije, 120, 1894, 58. ²⁾ *L. De Launay*, La Science géologique. 3-e édition. Paris 1922. Str. 428, 432 i tabla III. ³⁾ Cf. *B. Ruedemann*, Existence and Configuration of Precambrian Continents. New York State Museum Bull. 239, 240. Albany 1922. ⁴⁾ Mitteilungen der Erdbeben-Kommission der Akademie der Wissenschaften in Wien. Neue Folge. 55. 1919, 113. ⁵⁾ Ibid., Str. 110. ⁶⁾ Mitteilungen 52, 1918, 77 i 78.

Tri stranice tog romboida označene su tektonskim pukotinama, dok se četvrta prislanja na kraški plateau. S SE strane pruža se pukotina Sv. Nedelja — Sv. Jana, koja se s druge strane Save nastavlja u južnoj termalnoj liniji Hrvatskog Zagorja i koja teče NW-podnožjem Zagrebačke gore (Vidi sl. 1.). *D. Gorjanović-Kramberger* drži, da se ta pukotina pruža dalje prema Va-



Sl. 1. Termalna vrela Samoborske gore.

Mjerilo 1 : 700.000. Izohipse na 100 m. Teren iznad 300 m. označen je tamnije.

raždinskim Toplicama¹⁾, dok se meni čini, da ona dalje na sjever skreće više u pravcu prema istoku i prema tome zadržaje pravac pružanja Zagrebačke gore. *D. Gorjanović-Kramberger* sma-

¹⁾ Rad, 120, 1894, 66.

tra tu pukotinu vrlo starom¹⁾. Najmlade erupcije duž te pukotine zbile su se u tercijaru. Teren SE od te pukotine spustio se početkom tercijara u dubinu. Jednako se u tercijaru spustio i teren između Samobora, Sv. Nedelje, Podsuseda i Jablanovca duž pukotine, koja sa gornjom pukotinom zatvara kut od ca. 120°. Istodobno se duž te pukotine uzdigao NW rub Zagrebačke gore te SE rub Samoborske gore²⁾). Tako je u tercijaru rastavljena Samoborska gora od Zagrebačke, s kojom je ranije činila cjelinu. Ova druga pukotina pripada dinarskom sistemu. Sjeverno i južno zapažamo niz paralelnih pukotina, od kojih sjeverno spominjem pukotinu kod Planine, koja u Zagrebačkoj gori dijeli slemenski masiv od zelinskoga³⁾ i koja je ishodište brojnih potresa⁴⁾, pa pukotinu, na kojoj leži terma Harina Zlaka. Južno linije Sv. Nedelja — Čatež nalazi se pukotina Malence — Mrzla Voda, koju *F. Heritsch* i *F. Seidl* smatraju strukturnom linijom prvoga reda⁵⁾ i koja po *A. Tornquistu* seže do SE ruba Samoborske gore⁶⁾, gdje se kod mjesta Okič javlja jasna dislokacija u smjeru NW—SE⁷⁾. Dalje dolaze linije: Grdanjci — Pirošica, na koju je upozorio *D. Gorjanović Kramberger*⁸⁾ i čiju opstojnost potvrdiše kasnije bar djelomice i *F. Heritsch* i *F. Seidl*⁹⁾, Prušna Vas — Slivje¹⁰⁾, pa linija, koja gorsko rebro između Kostanjevice i St. Jerneja dijeli u dvije pole¹¹⁾ i koja čini se siječe čitavu Samoborsku goru, jer joj u produženju nalazimo po *D. Gorjanović-Krambergeru* opisanu dislokaciju NW od Krašića.

Sjeverozapadna strana Samoborske gore obilježena je opet tektonskom pukotinom, koja predstavlja SE među kostanjevičkog zaliva. Na toj liniji leže terme Kostanjevice i Pušća Vas, a u produženju njenom terme u Čateškim Toplicama i Toplici kod Novog Mesta¹²⁾. Prema NW omeđen je kostanjevički zaliv tektonskom pukotinom, koja po *D. Gorjanović-Krambergeru* prelazi u sjevernu zagorsku termalnu liniju¹³⁾. (Vidi sl. 1.). I ta linija odgovara smjeru pružanja zagrebačkog masiva, pa je neovisna od alpskog smjera W—O, koji se primjerice očituje u gorskoj kosi Ivančice i u donatovoj tektonskoj pukotini, na kojoj leže

¹⁾ Ibid, Str. 60. ²⁾ Ibid, Str. 64. ³⁾ Ibid, Str. 65. ⁴⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 117. ⁵⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 115. ⁶⁾ Mitteilungen, 52, 1918, 88. ⁷⁾ Mitteilungen, 52, 1918, 100. ⁸⁾ Rad, 120, 1894, 10. ⁹⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 38. ¹⁰⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 109. ¹¹⁾ Ibid. ¹²⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 108. ¹³⁾ Rad, 120, 1894, 65.

kiselica Gabernika, Kostrivnice i Rogaške Slatine¹⁾. I SE i NW međa kostanjevičkog zaliva vrlo su aktivne seizmičke linije²⁾.

Na tektonskim pukotinama, koje označuju granice Samoborske gore, javljaju se na više mjesta termalna vrela, od kojih su u ovoj publikaciji potanje obrađene *Toplice kod Sv. Jane, Sv. Helena i Čateške Toplice*.

1. **Toplica kod Sv. Jane.** Vrelo leži na 45° 42' 45" sjev. širine i 15° 34' 23" ist. dužine od Greenwicha. (Cf. specijalnu kartu 1 : 75.000 br. 5755). Visina nad morem mjerena kompenziranom aneroid hipsometrom iznaša 250 m.

Prve vijesti o vrelu potječu iz XVIII. stoljeća, kad su vrelo u dosta znatnom broju posjećivali seljaci. *J. B. La Langue*, koji je vrelo istražio g. 1773. kaže, da je gospoštija slavetička (grofovi Oršić) držala u kupelji stalnog brijacha poglavito za to, da seljacima meće rogove za puštanje krvi³⁾. Za vrelo veli: „Voda u vrelu bistra je kao kristal, ne daje taloga, mlačna je i miriše po sumporovodiku. Šteta je samo, da mu pritječe strana hladna voda i tako vrelo rashlađuje. Kupelj je zapuštena i bez krova, a služe se njome seljaci“⁴⁾. *H. J. von Crantz*, koji je vodu analizirao, našao je 0,4339 g. isparnog preostataka u 1 kg. vode. To su jedini podaci, koje o vrelu kroz gotovo stotinu i dvadeset godina u literaturi nalazimo. Svi ostali autori samo su citirali *La Langue* i *Crantza*. *E. J. Koch* kaže⁵⁾: „U Slavetiću između Zagreba i Karlovca nalazi se toplo sumporno vrelo, čija je voda bezbojna i bistra, ali se rashlađuje prilivom hladne slatke vode“. Dalje postaju vijesti o vrelu još neodređenije. Već *A. v. Hårdtl*⁶⁾ spominje to vrelo na tri različita mjesta: 1. „Sv. Jana. Selo u planini. Nije utvrđeno, da li se kupalište Toplica nalazi u samom selu ili mu samo pripada“. 2. „*Toplica — Sv. Jana*. Navodno jedno toplo vrelo sa kupalištem“. 3. „*Slavetić*. Neodređeno mjesto, koje bi imalo da leži između Zagreba i Karlovca i u kome se navodno nalazi toplo zbog pritoka obične vode oslabljeno sumporno vrelo“. Još g. 1894. kaže anonimni autor članka „Vo-

¹⁾ Гласник Хем. Друштва Краљ. Југославије, 3, 1932, 43. ²⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 121. ³⁾ J. B. La Langue, Tractatus de aquis medicatis regnorum Croatiae et Slavoniae. Zagreb 1777. Str. 11. ⁴⁾ H. J. von Crantz, Die Gesundbrunnen der Oesterreichischen Monarchie. Wien 1777. Str. 119. ⁵⁾ E. J. Koch, Die Mineralquellen des gesammten Oesterreichischen Kaiserstaates. 2. A. Wien 1845. Str. 420. ⁶⁾ Dr. A. v. Hårdtl, Die Heilquellen und Kurorte des Oesterreichischen Kaiserstaates. Wien 1862. Str. 12.

ANALIZA A.

Toplica kod Sv. Jane.

Spec. težina: 1.00015 (kod 0°/0°C) Temperatura: 24.6°C				
1 kg. vode sadrži				Preračunano u postotcima krute tvari:
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				
Natrija (Na')	0,002628	0,114	0,114	Na 0,85
Kalija (K')	0,001799	0,046	0,046	K 0,58
Kalcija (Ca')	0,06642	1,658	3,315	Ca 21,41
Magnezija (Mg')	0,03333	1,371	2,741	Mg 10,74
			6,216	Cl 0,94
				SO ₄ 3,50
Aniona:				
Hlora (Cl'')	0,002918	0,082	0,082	CO ₃ 57,13
Sulfata (SO ₄ '')	0,01087	0,113	0,226	SiO ₂ 4,47
Hidrokarbonata (HCO ₃ '')	0,3605	5,908	5,908	Al ₂ O ₃ 0,28
			6,216	Fe ₂ O ₃ 0,10
Koloidalno otopljenih oksida:				100,00
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0,01386	0,230		
Alumin. oksida (Al ₂ O ₃)	0,000871	0,009		
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,000300	0,002		
				Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Ukupno:	0,4935	9,533		0,3103
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	0,3103			
Isparni preostatak:	0,3198			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	0,4178			
Nadeno analizom:	0,4177			

de rudnice u Hrvatskoj i Slavoniji* 1): Glede tih toplica malo tko zna, da su postojale i da uopće u zabitnom seocu Slavetiću ima

1) Liječnički Vjesnik, 16, 1894, 93.

kakve rudne vode. Bilo bi od interesa slavetičko vrelo potanje analizirati i ispitati, ne bi li se što većega pothvatiti dalo. Sada je nekadašnja ta kupelj posve napuštena¹⁾. Prvi originalni izvještaj poslije *La Langua* dao je o vrelu *D. Gorjanović-Kramberger*, koji je predjel istraživao g. 1892¹⁾). Njegov izvještaj glasi: „Voda je tog vrela bistra, bez teka i mirisa, te mjeri 25°C. Vrelo je otvoreno, pak je basenom jednostavna oveća, krupno ošljunčena jama“. Kad sam g. 1925. prvi put bio na vrelu, našao sam ga točno u istom stanju, u kojem ga je opisao *D. Gorjanović-Kramberger*: Kod zadnjeg mlina na desnoj strani potoka Toplice nalazi se pod obronkom brda prirodni bazen okrugla oblika otprilike 7 m promjera, na najdubljem mjestu oko 50 cm dubok. Dno bazena pokriveno je šljunkom. U tom bazenu izvire voda. Sa dna bazena dižu se mjehurići plinova. Temperatura vode u vrelu mjerena 14. maja 1925. iznašala je 24.6°C. Tek u ljeti g. 1932. pristupilo se uređenju bazena. Bazen ograden je betonskom ogradom i niveau vode u njemu podignut za ca. 1 m, pa sad imade oblik nepravilnog šesterokuta ca 12 m dugačkog i 10 m širokog. Uz bazen podignute su dvije kabine za svlačenje. Dno bazena pokrito je što sitnijim, što krupnijim šljunkom. Kod izlaska iz bazena temperatura vode mjerena 9. augusta 1932. iznašala je 25.2°C., dok je na najtoplijem mjestu (kod južnog ruba) iznašala 25.4°C.

Voda je bistra, bez boje, bez mirisa i bez okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je 14. maja 1925. Sastav vode prikazuje Analiza A. (na str. 95).

Prema internacionalnoj klasifikaciji ²⁾ vodu kemijski karakterizuje sastav: **kalcij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = 12,6; Ca 3,3; Mg 2,7; HCO₃ 5,9. Reakcija: alkalična. Po Kenetovoj klasifikaciji ³⁾ voda spada među *apnene vode tipa* 0,49 (6,2) **K_{58,8}m_{44,1}**.

2. **Sv. Helena**. Vrelo leži na 45°49'7" sjev. širine i 15°42'41" ist. dužine od Greenwicha. Visina nad morem 143 m. (Ct. specijalnu kartu 1 : 75.000 br. 5655).

Vrelo počelo se upotrebljavati u prvoj polovini XIX. stoljeća, ali se u balneološkoj literaturi vrlo rijetko spominje. *A. v. Härdtl*

¹⁾ Rad, 120, 1894, 80. ²⁾ International Register of Spas and Medicinal Waters. London 1931. Str. 4. ³⁾ Oesterreichisches Bäderbuch. Wien 1928. Str. 62.

veli za vrelo¹⁾: „U selu Sv. Helena ima navodno jedno toplo vrelo, koje je doskoro gotovo presuši o. Ima i kupalište“. *D. Gorjanović-Kramberger*, koji je vrelo istražio g. 1892, kaže²⁾: „Toplice Sv. Helena imaju mlačnu do 25°C toplu vodu, koja ponešto zaudara po sumporovodiku“. *V. Vouk* istražio je g. 1917. mikrofluoru svetohelenske terme, za koju veli³⁾: „Sjeverozapadno od Samobora ispod brijega Stražnika izvire na pukotini Samobor-Bregana toplo vrelo sa temperaturom od kojih 25°C. Voda zaudara znatno po sumporovodiku“. Ja sam vrelo istraživao g. 1924, i 1932. i našao u plitkoj močvarnoj uvali okruženoj omorikama, bukvama i vrbama dva četverouglasta betonirana vrela ogradena željeznom ogradom. Veće vrelo dugačko je 170 cm, široko 165 cm a duboko 275 cm. Temperatura vode u većem vrelu bila je 16. septembra 1924. 25,7°C., a 10. augusta 1932. 25,6°C. Manje vrelo dugačko je 140 cm, široko 120 cm, a duboko 75 cm. Temperatura vode u manjem vrelu bila je 10. augusta 1932. 25,8°C. Iz vrela dižu se mjehurići plinova, a u okolini osjeća se slab zadah po sumporovodiku. Vrela obraštena su po stijenama sumpornim bakterijama i cijanoficejama. Iz vrela otiče voda sama u kupke i u veliki u najnovije vrijeme izgrađeni otvoreni betonirani bazen.

Voda je bistra, bez boje, slabog mirisa po sumporovodiku, bez okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Papir nakvašen olovnim acetatom ostaje nepromijenjen. Prema tome sadržaje voda sumporovodika samo u slabim tragovima. Voda za analizu uzeta je 16. septembra 1924. iz većeg vrela. Sastav vode prikazuje Analiza B. (na str. 98).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizuje sastav: **kalcij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = **23,9**: Ca 5,03; Na 3,64; Mg 3,06; HCO₃ 6,41; SO₄ 3,66. Reakcija: alkalična. Po Kenettovoj klasifikaciji voda spada među *vapnene vode* tipa 0,89(11,9) **K**_{42,1} **g**_{30,5} **d**_{15,6} **m**_{10,1}.

3. Čateške Toplice. Vrelo leži na 45°53'33" sjev. širine i 15°37'45" ist. dužine od Greenwicha. (Cf. specijalnu kartu 1:75,000 br. 5655) u aluvijalnoj ravnici rijeke Save uz cestu, koja se kod Prilipa odvaja od državnog drumu i vodi u mjesto Mostec na Savi. Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid-hipsometrom iznaša 140 m.

¹⁾ A. v. Härdtl, Loc. cit. Str. 334. ²⁾ Rad, 120, 1894, 80. ³⁾ Prirodoslovna istraživanja Hrvatske i Slavonije. Sv. 14. Zagreb 1919. Str. 138.

ANALIZA B.

S v. H e l e n a.

1 kg vode sadrži:				Preračunano u postocima krute tvari:	
jona:	grama:	milimola:	milivala:		
Kationa:					
Natrija (Na ⁺)	0,08366	3,637	3,637	Na	12,09
Kalija (K ⁺)	0,007976	0,204	0,204	K	1,15
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0,1007	2,514	5,027	Ca	14,55
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0,03723	1,531	3,062	Mg	5,38
			11,930	Cl	9,51
Aniona:				SO ₄	25,40
Hlora (Cl ['])	0,06580	1,856	1,856	CO ₃	27,80
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0,1758	1,830	3,660	SiO ₂	4,01
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	0,3913	6,414	6,414	Al ₂ O ₃	0,08
			11,930	Fe ₂ O ₃	0,03
Koloidalno otopljenih oksida:					100,00
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0,02776	0,460			
Aluminijev. oksida (Al ₂ O ₃)	0,000556	0,005			
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,000175	0,001			
Ukupno:	0,8910	18,451		Salinitet (u 1000 dijelova vode)	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	0,6921				0,6921
Isparni preostatak:	0,7067				
Sulfatna kontrola:					
Računom:	0,8311				
Nađeno analizom:	0,8357				

Vrelo otkriveno je g. 1802. u starom koritu rijeke Save, pa se već u prvoj polovini XIX. stoljeća počelo u ograničenoj mjeri upotrebljavati. *Dr. E. Osann* kaže za nj¹⁾: „Malo je poznato i slabo se upotrebljava mineralno vrelo u Čatežu na desnoj obali

¹⁾ Dr. E. Osann, *Physikalisch-medicinische Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europas*. 2. A. Bd. II, Berlin. 1841. Str. 225.

Save. Voda mu je bistra, bez mirisa i okusa i vrlo mekana. Temperatura iznosi 24—35°C.* Sredinom XIX. stoljeća već je kupelj opustjela. A. v. Härdtl spominje dva vrela u Čatežu i veli¹⁾: „a) Staro vrelo, 23—25°C; b) Novo vrelo, mlako. Ima jedno kupatilo, koje je zapušteno i već godinama propada Drugo kupatilo ponovno je zatvoreno g. 1857.“ Tek u drugoj polovini XIX. stoljeća počela se terma lokalno opet više upotrebljavati. G. 1860. sagrađeno je novo kupatilo. Početkom XX. stoljeća iznašala je temperatura vrela 40—52°C, kupatilo imalo je jedan bazen i 10 kabina sa 25 što limenih, što drvenih kada²⁾. Uređenje kupatila bilo je dosta primitivno i nije se mnogo promijenilo do u najnovije doba. Prvu analizu termalnog vrela izveo je g. 1922. D. Stroh al u Kr. kemijsko analitičkom zavodu u Zagrebu. On je 21. decembra 1922. mjerio temperaturu vrela i našao da iznosi 34,5°C. Prema njegovoj analizi³⁾ sadržaje 1 kg vode u gramima: Na 0,00827, Ca 0,05727, Mg 0,02503, Cl 0,00532, SO₄ 0,04046, HCO₃ 0,2614, SiO₂ 0,02466, TiO₂ 0,00036, Fe₂O₃ 0,00047, Mn₂O₄ 0,00008, ukupno 0,4233, hidrokarbonati preračunani u karbonate 0,2905, isparni preostatak 0,2910. Kad sam g. 1924. bio prvi put u Čatežu, našao sam okrugli opekom obzidani bunar sa promjerom od 80 cm i dubinom od 320 cm. Vodostaj vode bio je 16. septembra 1924. 200 cm ispod razine tla, a temperatura vode u bunaru 47,1°C. Iz bunara crpla se voda ručnom sisaljkom direktno u kade. U najnovije se doba kupalište mnogo izmjenilo. Bunar je natkrit, a nad njim sagrađen otvoren osmerostrani drveni paviljon. Iz bunara crpe se sada voda motornom sisaljkom u betonski rezervoar, koji se nalazi u visini od ca. 2,5 m nad površinom tla. Iz rezervoara otiče voda sama u novo moderno kupatilo. Temperatura vode mjerena 10. augusta 1932. iznašala je 41,0°C. Kako se iz svih podataka u literaturi, a jednako i iz mojih vlastitih mjerenja vidi, variira temperatura vode u širokim granicama, dok se usprkos znatne razlike u temperaturi vode u bunaru u vrijeme, kad je voda za analizu uzeta (34,5°C prema 47,1°C), podaci analize D. Strohala i moje prilično dobro podudaraju, pa je prema tome sastav vode u glavnome ostao isti. Prema tvrdnji žitelja u mjestu, temperatura je vode viša, kad je vodostaj rijeke Save visok.

Voda je bistra, bez boje, bez mirisa i bez okusa, reakcije

¹⁾ A. v. Härdtl, Loc. cit. Str. 413. ²⁾ Oesterreichisches Bäderbuch. Wien 1914. Str. 536. ³⁾ Originalna analiza u rukopisu. Podaci preračunani su u jone.

slabo alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je 16. septembra 1924. Sastav vode prikazuje Analiza C.

ANALIZA C.

Č a t e š k e T o p l i c e.

Spec. težina : 1,00013 (kod 0°/0°C) Temperatura : 47,1°C.			
1 kg vode sadrži:			Preračunano u postotcima krute tvari:
jona:	grama:	milimola:	milivala:
Kationa:			
Natrija (Na ⁺)	0,007294	0,317	0,317
Kalija (K ⁺)	0,002743	0,070	0,070
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0,05913	1,476	2,951
Magnezija (Mg ⁺)	0,02399	0,987	1,973
			5,311
Aniona:			
Hlorida (Cl ⁻)	0,002805	0,079	0,079
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0,03427	0,357	0,714
Hidrokarbonata HCO ₃ ['])	0,2757	4,518	4,518
			5,311
Koloidalno otopljenih oksida:			
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0,03098	0,514	
Aluminijev. oksida (Al ₂ O ₃)	0,000230	0,002	
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,000130	0,001	
			100,00
Ukupno:	0,4373	8,321	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	0,2971		
Isparni preostatak:	0,2947		
Sulfatna kontrola:			
Računom:	0,3797		
Nađeno analizom:	0,3810		
			Salinitet (u 1000 dijelova vode)
			0,2971

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizuje sastav: **kalcij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = **10,6**; Ca 2,95; Mg 1,97; HCO₃ 4,52. Reakcija: alkalična. Po

Kenettovoj klasifikaciji voda spada među *vapnene vode* tipa 0,44 (5,3) $K_{55,6} m_{87,2}$.

Usporedimo li analize istraženih vrela, to vidimo, da se vrela u Toplici kod Sv. Jane i u Čateškim Toplicama po svom kemijskom sastavu međusobno podudaraju i da u glavnom sadrže kalcijev i magnezijev hidrokarbonat (Toplice kod Sv. Jane 97,4%, a Čateške Toplice 92,8% svih u vodi sadržanih jona). U tom pogledu ova vrela nalikuju na termalna vrela sjeverne zagorske termalne linije, te na vrelo u Sutinskom kod Podsuseda¹⁾. Bitno se od navedenih vrela razlikuje terma u Sv. Heleni, koja osim kalcijevog i magnezijevog hidrokarbonata sadržaje znatne količine natrija, hlorida i sulfata, a i svojom apsolutnom koncentracijom više nego dva puta nadmašuje ranije navedena vrela. Po genezi svojoj spadaju istražene vode među vadozne vode. Termalne vode iz Toplice kod Sv. Jane i Čateških Toplica zahvaljuju svoju mineralizaciju triadičkim dolomitima, kroz koje su na svom podzemnom toku prošle. Mineralizacija pak vode iz Sv. Helene znatno je komplikovanija, pa će tek daljna istraživanja moći da utvrde njezino porijeklo.

Hemijsko odelenje Centralni higijenski zavod Beograd.

Zusammenfassung.

Chemische Analyse der Thermalquellen des Samoborer Gebirges.

von

Dr. Stanko S. Miholić.

Das Samoborer Gebirge hat eine rhomboidale Gestalt. Sie ist die Folge einer Interferenz zweier Systeme von Faltungen und Brüchen, von denen eines der dinarischen Richtung (NW—SO) entspricht, das andere dagegen ein WSW—ONO Streichen zeigt, das der alten Agramer Masse eigen ist²⁾. Es ist ein Verdienst *D. Gorjanović-Krambergers* zuerst auf den altertümlichen Charakter der Agramer Masse hingewiesen zu haben. Von französischen Geologen³⁾ wird diese Masse als primär (archaisch)

¹⁾ Гласник Хем. Друштва Краљ. Југославије, 2, 1931, 157. ²⁾ Rad Jugoslavenske akademije, 120, 1894, 58. ³⁾ L. De Launay, La Science géologique. 3-e édition, Paris 1922. S. 428, 432 und Tafel III.

bezeichnet und der sardinisch-korsischen Masse einerseits, der thrasisch-mazedonischen Masse andererseits gegenübergestellt, während der gleichalterige baltische Schild eine davon abweichende (nordwestliche) Streichrichtung besitzen würde¹⁾. Die Agramer Masse würde demzufolge älter als der kaledonische und variscische Bau sein. *C. Diener* und *F. Kossmat* betrachten dagegen die Agramer Masse für nahe verwandt mit der ostalpinen Zentralzone und als eine Fortsetzung derselben²⁾. *F. Heritsch* und *F. Seidl* wiesen darauf hin³⁾, dass das WSW—ONO Streichen des Samoborer und Agramer Gebirges sich erst spät und gleichzeitig mit der miozänen Bildung der Bucht von Kostanjevica (Landstrass) in einem tektonischen Vorgang herausbildete, der von dem alpinen Streichen nur wenig abweicht. Nach *A. Tornquist*⁴⁾ gehört das WSW—ONO Streichen der älteren, teilweise praekretazischen, teilweise alttertiären Tektonik an, während die jüngere (miozäne und pliozäne) Tektonik ein dinarisches Streichen zeigt.

Drei Seiten des Rhomboids sind durch tektonische Spalten gekennzeichnet, während sich die vierte Seite an das Karstplateau anlehnt. Im Südosten streicht die Störung Sv. Nedelja — Sv. Jana, welche sich auf der anderen Seite der Save in der südlichen zagorianer Thermallinie fortsetzt, die dem Nordwestfusse des Agramer Gebirges entlang streicht. (Siehe Abb. 1.) Nach *D. Gorjanović-Kramberger* würde diese Linie Varaždinske Toplice berühren⁵⁾, während nach der Ansicht des Verfassers die Störung auch weiter gegen Nordost der Streichrichtung des Agramer Gebirges folgt und demzufolge einen mehr östlichen Verlauf annimmt. Im Nordosten wird das Samoborer Gebirge von der Störung Sv. Nedelja — Čatež begrenzt, die mit der vorgenannten einen Winkel von 120° einschliesst und dem dinarischen System angehört. Eine Reihe von parallelen Störungen verläuft nördlich und südlich davon. So nördlich davon die grosse Spalte von Planina, von der die Agramer Erdbeben ausgehen⁶⁾ und die Spalte auf der die Therme Harina Zlaka liegt. Südlich der Störung Sv. Nedelja—Čatež finden wir die Störung Malence-Mrzla Voda, die nach *F. Heritsch* und *F. Seidl* eine Strukturlinie erster Ordnung darstellt⁷⁾ und bis zum Südrand des Gebirges reicht. Dann folgen die Störungen: Grdanjci-Pirošica (Pirošitz), auf die *D. Gorjanović-Kramberger* hingewiesen hat⁸⁾, Prušna Vas (Pruschendorf) — Slivje⁹⁾ und der Bruch, der den Gebirgsvorsprung zwischen Kostanjevica (Landstrass) und St. Jernej (St.

¹⁾ Vgl. auch: B. Ruedemann, Existence and Configuration of Precambrian Continents New York State Museum Bull. 239, 240. Albany 1922. ²⁾ Mitteilungen der Erdbeben-Kommission der Akademie der Wissenschaften in Wien. Neue Folge. 55, 1919, 113. ³⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 110. ⁴⁾ Mitteilungen 52, 1918, 77 und 78. ⁵⁾ Rad, 120, 1894, 66. ⁶⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 117. ⁷⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 115. ⁸⁾ Rad, 120, 1894, 10. ⁹⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 109.

Bartelmae) in zwei Schollen zerlegt ¹⁾ und sich wohl durch das ganze Gebirge fortsetzt, da sich in dessen Verlängerung die von *D. Gorjanović-Kramberger* beschriebene Dislokation NW von Krašić befindet.

Nordwestlich bricht das Samoborer Gebirge an einer geraden Linie ab, die den SO Rand der Bucht von Kostanjevica (Landstrass) bildet und durch die Thermen Kostanjevica und Pušča Vas (Puschendorf) markiert wird. In der Verlängerung der Linie liegen die Thermen von Čatež und Toplice bei Novo Mesto (Rudolfswert) ²⁾. Die Bucht von Kostanjevica wird im NW durch eine andere Störung begrenzt, die mit der ersteren parallel geht und sich nach *D. Gorjanović Kramberger* in der nördlichen zagorischer Thermallinie fortsetzt ³⁾ (Siehe Abb. 1.). Diese beiden Linien zeigen wieder die Streichrichtung der Agramer Masse.

Längs der Störungen, die das Samoborer Gebirge gegen die Ebene abgrenzen, entspringt eine Reihe von Thermen, von denen in der vorliegenden Arbeit die warmen Quellen von *Toplica bei Sv. Jana*, *Sv. Helena* und *Čatež* näher untersucht wurden. Die Resultate der chemischen Untersuchung geben die Analysen A—C.

Vergleicht man die Analysen der untersuchten Quellen, so ergibt sich, dass das Wasser von Toplica bei Sv. Jana und dasjenige von Čatež fast reines Calcium und Magnesium-Bicarbonat enthält (Toplica bei Sv. Jana 97,4%, Čatež 92,8% aller ionisierbarer Bestandteile). Das Wasser von Sv. Helena hingegen zeigt eine äusserst komplizierte Zusammensetzung. Alle Wässer sind vados und zwar verdanken die erstgenannten zwei Quellen ihre Mineralisierung den triadischen Dolomiten ihres Quellengebietes, während über die Mineralisation der Quelle von Sv. Helena zurzeit noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann und es weiteren Untersuchungen vorbehalten bleibt, in diese Frage mehr Licht zu bringen.

Примљено 12 септембра 1932 г.

¹⁾ Ibid.

²⁾ Mitteilungen, 55, 1919, 108.

³⁾ Rad, 20, 1804, 65.

Повећање хигроскопности калијум-хлората у присуству најмањих трагова калијум-хлорида

од

Олге Ј. Друецке.

По техничким условима који су установљени у разним државама калијум-хлорат (KClO_3), намењен експлозивима, не сме садржавати калијум-хлорид (KCl). Према Lunge-Berl-у¹⁾: 1 гр. KClO_3 , растворен у 10 cm^3 воде, не сме дати никакав талог са раствором AgNO_3 , што ће речи, да се по реакцији између AgNO_3 и примешаног KCl не сме добити AgCl више од оне количине, која се раствара у 10 cm^3 воде ($1 \times 10^{-6} \text{AgCl}$)—а то је веома мала количина.

У специјалној литератури има података из којих се види да присуство KCl штетно утиче на експлозивну моћ KClO_3 . Оглед у овоме правцу извршио је А. Dupré²⁾. Он је узео платинску жицу дебљине 0,5 мм., савио је у виду петље тако, да нема додира појединих делова жице међу собом и везао у коло јаке електричне струје. На ову петљу ставио је мало KClO_3 и најпре пропуштао кроз коло толико струје, док се KClO_3 није стопио и слепио са жицом, а тада струју пуне јачине, при чему се скоро сваки пут десила експлозија. Експлозија је изостајала само онда, када су на жици били трагови KCl од претходног паљења. Вероватно да присуство KCl доприноси разлагању KClO_3 на много нижој температури, које је тренутно, али не и експлозивно.

Да бих објаснила узрок штетног утицаја трагова KCl на KClO_3 извршила сам читав низ огледа у различитим правцима, након којих се могло констатовати, да присуство нај-

¹⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden II, стр. 1210.

²⁾ R. Escales, Chloratsprengstoffe, стр. 60.

мањих трагова KCl у KClO_3 знатно повећава његову хигроскопност. Директном утицају влаге на експлозиве придаје се велики значај, што није непознато у специјалној литератури¹⁾. Тако Dr. H. Kast тврди да амонијева шалитра у влажном стању уопште не детонира. Даље, да присуство воде у фулминату живе јако смањује његову експлозивну моћ. При фабрикацији хлоратних експлозива, ради обезбеђења од експлозије, сирови продукти мешају се овлажени и т. д.

Испитивања KClO_3 у погледу апсорбовања влаге из ваздуха вршила сам како то препоручује Dr. R. Escales²⁾: одмерена количина супстанце ставља се у простор засићен воденом паром, у коју сврху се може употребити стаклена посуда са малим судом напуњеним водом или ексикатор, у који се уместо CaCl_2 или H_2SO_4 ставља вода. После одређеног времена супстанца се вади и поново мери. Из разлике у тежини израчунава се количина апсорбоване влаге.

За ова истраживања узимала сам KClO_3 без икаквих примесака (KClO_3 , D. A. B. 5, Santoninform Kahlbaum) и са 0,05%, 0,1%, 1%, 2% и 3% примешаног KCl (KCl , reinst E. Merck), као и чист KCl , како бих једновременно констатовала и његову моћ апсорбовања влаге из ваздуха. Вагања сам вршила после 21, 22½, 24, 44½, 51½ и 75½ часова, а резултате сам сврстала у следећу табелу:

Са тав смеше.	Т р а ј а њ е о г л е д а .					
	21 ч.	22½ ч.	24 ч.	44½ ч.	51½ ч.	75½ ч.
	А п с о р б о в а н о в л а г е у ‰.					
KClO_3 (чист)	0,009	0,01	0,01		0,036	0,089
• + 0,05% KCl	0,26		0,27	0,56 0,59		0,57
• + 0,1% KCl	0,31		0,89			1,76
• + 1% KCl	0,51	0,74	0,92		1,10	3,16
• + 2% KCl	0,54	0,76	0,92		1,10	3,84
• + 3% KCl	0,61	1,23			1,868	3,89
KCl (чист)	0,66	1,27			3,212	3,90

¹⁾ H. Kast, Spreng- und Zündstoffe c.c. 317, 357, 424. Schwarzpulver u. Sprengst. стр. 385.

²⁾ R. Escales,

Како се из табеле види, присуство најмањих трагова KCl (у количини од 0,05%) повећава хигроскопност $KClO_3$ од 5—20 и више пута.

ЗАКЉУЧАК.

Примесак KCl у $KClO_3$ знатно повећава хигроскопност овог последњег. Није искључено да баш повећање хигроскопности калијум хлората утиче штетно на његову експлозивну моћ.

Zusammenfassung.

Die Erhöhung der Hygroskopie des Kaliumchlorats durch Spuren von Kaliumchlorid.

Die Beimischung von KCl in $KClO_3$ erhöht bedeutend die Hygroskopie des letzteren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass gerade diese Erhöhung der Hygroskopie des Kaliumchlorats auf seine Explosionskraft schädlich einwirkt.

Примљено 18 јула 1932 г.

Еволуција теорије електролитичке дисоцијације

од

Панте С. Тутунџића.

Модерни облици теорије електролитичке дисоцијације, који одговарају данашњим схватањима у науци у опште, постали су еволуцијом Arrhenius-овог облика теорије електролитичке дисоцијације, чије се основе налазе већ у Grothuss-овој хипотези. Основна схватања, која се налазе већ код Grothuss-а остала су у главном иста и сви доцнији облици теорије електролитичке дисоцијације под разним називима, претстављају све до данас само поједине етапе њеног развоја, ступњеве њене еволуције. Критички преглед развоја теорије електролитичке дисоцијације мора се вршити у вези са целокупним напретком хемије и физике, а нарочито са нашим схватањима о структури материје, јер се њена еволуција може правилно оценити тек онда, када се обухвати цео комплекс сродних питања.

Питање спровођења електричне струје кроз растворе, појавило се већ на самом почетку посматрања утицаја електричне струје на растворе. На различите начине, често врло наивно, објашњавао је пролазак електричне струје, али сва та тумачења, поред све фантастичности нису била у стању да објасне главну чињеницу: једновремену појаву продуката разлагања на половима. Необјашњиво је било да неједнаки путеви које продукти разлагања имају да пређу до електрода, не утичу никада на њихову једновремену појаву. Grothuss¹⁾ је први дао реално објашњење и тиме створио првобитни облик хипотезе о електролитичкој дисоцијацији, који је још и данас донекле саставни део наших најмодернијих схватања. Узимајући да сваки растворен молекул носи у себи електрицитет, претпоставља он да се под утицајем електричне струје с поља, било додиром, било међусобним трењем

¹⁾ Ch. J. D. Freicher von Grothuss: Memoire sur la décomposition de l'eau et des corps, qu'elle tient en dissolution, à l'aide de l'électricité galvanique; Rom 1805. Annales de chimie, 58, 54 (1806).

дешава подела њиховог природног електрицитета, тако да један сачинитељ молекула прими „позитивно“, а други „негативно стање“, т. ј. да под утицајем електричне струје сви молекули постану „поларни“. Водоник у молекулу воде прима позитивно стање, а кисеоник негативно. Под утицајем струје и при појави поларитета молекула добивају сви атоми кисеоника тежњу за кретањем ка позитивном, а водоникови ка негативном полу. Наелектрисани атоми, који губитком свога пара на електродама остану слободни, приљубљују се одмах уз најближи истородни поларни молекул, овај предаје свој сувишни део своје најближем и т. д. и на тај начин позитивни и негативни атоми, под утицајем електростатичког привлачења са електрода путују преко и посретством поларних молекула кроз раствор и преносе електричну струју. „За време електролизе бивају према томе разложени само они молекули који се налазе на крајевима спроводника, док они молекули који се налазе између мењају само међусобно своје сачинитеље не мењајући своју природу“¹⁾.

Поларни делови молекула — данашњи јони — који у току свога путовања кроз електролит скакањем са једног поларног молекула на други морају да буду макар и за тренутак слободни наелектрисани делови молекула, претстављају језгро свих доцнијих облика теорије електролитичке дисоцијације до данас. По Grothuss у егзистирају наелектрисани атоми при промени свога места у слободном стању и пошто се у једном тренутку у целом пресеку дешава врло велики број промена места, то доказује да он претпоставља слободне наелектрисане атоме као међустања која се појављују између двају стабилних стања целих наелектрисаних молекула. W. Ostwald²⁾ изводи још шири закључак и показује да је међусобна измена између слободних наелектрисаних атома и целих поларних молекула могућна само тако, ако се претпостави да је сила која држи атоме у поларном молекулу једнака нули, што би значило да су они скоро потпуно слободни. При детаљном и конзеквентном тумачењу Grothuss-ове теорије добија се могућност слободне егзистенције свих наелектрисаних делова молекула, што се у ствари налази доцније делимично у Arrhenius-овом облику, а потпуно у најмодернијим схватањима. Карактеристично је да је R. Lorenz³⁾ покушао да теориски изведе Grothuss-ову хипотезу о спровођењу и да молекуларно-кинетички израчуна брзине кретања водониковог и хидроксилног јона.

Grothuss претпоставља стварање поларних молекула под утицајем електричне струје споља, не обраћајући никакву

¹⁾ Grothuss I. c. ²⁾ W. Ostwald: Elektrochemie 1896. стр. 881. испод текста. ³⁾ R. Lorenz: Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 255 (1910); 82, 615 (1913).

пажњу енергетици њиховог стварања. У томе погледу се врши прва еволуција основне хипотезе 1857. год. од стране Clausius-a¹⁾, применом првог и другог закона енергетике. При давању своје теорије „о електролитичком спровођењу примењује Clausius први у електрохемији Williamson-ову²⁾ динамичку равнотежу, на место до тада опште признате статичке равнотеже. На основу кинетичке теорије, коју је сам Clausius једним великим делом и створио, поставио је он као своју основу правило да се: „у сваком мерљивом простору течности налази подједнак број позитивних и негативних делова молекула, било да су они све по два везани у целе молекуле, било да су неколики од њих расути у неvezаном стању између целих молекула³⁾. Clausius допушта већ од самог тренутка растварања потпуну егзистенцију малог броја слободних јона, који су у сталној динамичкој равнотежи са целим наелектрисаним молекулима. Из овога конзеквентно излази још јасније да привлачне силе између појединих слободних делова разних молекула морају бити једнаке сили привлачења између делова истих молекула. Сви супротно наелектрисани делови међусобно се привлаче једнаким силама, сви су непрекидно покретни захваљујући кинетичкој енергији и налазе се у једној јединој равнотежи целокупног позитивног и негативног електрицитета. Последица те свуда једнаке привлачности је да не постоји дефинисана привлачност и веза између једног тачно одређеног пара, него једна колективна равнотежа једне врсте према другој, без нарочите селекције, при чему се са повећањем кинетичке енергије повећава број потпуно слободних наелектрисаних делова.

На основу Clausius-овог облика теорије било је могућно објаснити и пораст спроводљивости са повећањем температуре, повећавањем кинетичке енергије молекула и интензитета кретања, чиме се смањује међусобни утицај делова у молекулима и слабе њихове унутрашње везе.

Мало пре Arrheniusa потврдио је H. v. Helmholtz⁴⁾ на основу својих испитивања јасно и конзеквентно да у спроводницима друге врсте мора бити слободних јона од самог почетка.

Faraday који је дао име јонима (анјон, катјон), Hittorf проучавањем промена концентрација електролита на електродама под утицајем електричне струје и одређивањем преводних бројева, а у великој мери Kohlrausch студирањем електролитичке спроводљивости и њене зависности од концентрације, изградили су експериментално квантитативни облик теорије електролитичке дисоцијације и дали неповезане основе

¹⁾ Clausius: Pogg. Ann. 101, 338, (1857). ²⁾ Williamson: Liebigs Annalen: 77, 45, (1851). ³⁾ Clausius l. c. ⁴⁾ H. v. Helmholtz: Ann. Phys. [3] 11, 737 (1880).

од којих је доцније Arrhenius створио свој облик теорије електролитичке дисоцијације. Њихова електрохемиска схватања су стајала у опреци са тадашњим схватањима у хемији у опште и Arrhenius је био тај, који је јасно изговорио њихова постојећа схватања, и што је главно, дао им и чисто хемиско објашњење. За Hittorf-a и Kohlrausch-a је јон био једна потпуно самостална јединка, која преноси струју кроз растворе, потпуно хемиски дефинисана, и са квантитативно одређеним уделом у преносу струје (Hittorf¹⁾), чији се број са разблаживањем стално повећава до једне непроменљиве граничне вредности, при којој су сви растворени молекули разложени у јоне (Kohlrausch). Интервал за који постоје слободни наелектрисани делови молекула у раствору повећао је Clausius у великој мери и изриком дозволио слободну егзистенцију једном реалном броју наелектрисаних делова, не дајући никакве квантитативне податке о количини тих слободних јона према целим молекулима. Hittorf и Kohlrausch су знатно проширили та схватања, али је тек Arrhenius²⁾ својим радовима од 1884. до 1887. год. та схватања уопштио и дао им квантитативни облик. Clausius је увео у теорију електролитичке дисоцијације динамичку равнотежу и један ограничен број слободних јона, а Arrhenius је повезао кроз радове Hittorf-a и Kohlrausch-a засебна схватања са хемијом и изговорио јасно оно што се већ налазило у латентном облику код његових претходника, потпомогнут нарочито теоријом раствора од van t' Hoff-a³⁾), која се у то време појавила. Arrhenius није створио јоне и дисоцијацију, али је показао како се квантитативно може одредити степен дисоцијације, оживотворио је целу теорију и дао јој општи значај применом на целокупну хемију. Тај Arrhenius-ов облик теорије електролитичке дисоцијације је постао први и главни теоријски основ електрохемије и дао је осим тога потпуно нов правац и нов живот целокупној анорганској хемији. Теорија која је постојала потпуно у невезаном облику и била невидљива, добила је Arrhenius-овом помоћу живот и оживотворена њиме послужила за објашњење многих чињеница и као научни основ даљих истраживања.

Главна карактеристика и главни аргумент теорије електролитичке дисоцијације по Arrhenius-у је степен дисоцијације „који изражава број слободних јона према целокупној количини растворених молекула, и који се даје израчунати и експериментално одредити из електролитичке спроводљивости у пуној сагласности са теоријом. Његово слагање са дисо-

¹⁾ Hittorf: Pogg. Ann. 89, 177, (1853). ²⁾ Svante Arrhenius: Bijhang till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. 8, № 13, 1884; Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 631, (1887); Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 284, (1888). ³⁾ J. H. van t'Hoff: Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 480 (1887).

цијационим степеном α одређеним експериментално из осмотичког притиска на основу теорије раствора од van t' Hoff-a, и објашњење van t'Hoff-овог фактора били су њен главни и пресудни триумф. Заслугом W. Ostwald а и још малог броја оних који су одмах прихватили Arrhenius-ова схватања, примењена су она на велики број случајева и у модификованим облицима опет са истим успехом.

Применом закона о дејству маса од страче W. Ostwald а на јонске равнотеже показало се да је константа дисоцијације, „константа афинитета“ по Ostwald у код слабих електролита — који имају мали степен дисоцијације α — заиста једна непроменљива вредност, док се код јаких електролита — чији је степен дисоцијације α врло близу јединици — та константа стално мења са променом концентрације. Та појава која се није дала никако елиминисати ни објаснити у духу Arrhenius ових схватања названа је: аномалија јаких електролита. Из тога разлога су чињени различни покушаји, делимично са ограниченим успехом, да се израз $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot v} = K$ било теориски, било чисто емпирички коригује. Разним емпиричким корекцијама, од којих постоји велики број облика (F. Kohlrausch, W. Ostwald, M. Rudolphi, J. H. van t'Hoff, L. Storch, W. Bancroft и др.), успело се да се за извесне врсте електролита у ограниченим интервалима концентрације емпирички претставе промене константе дисоцијације K са концентрацијом и елиминишу отступања, али без теориског објашњења. У сталном тражењу новог израза за јаке електролите сазревала је мисао, која је имала за основу да је конституција јаких електролита од самог почетка другчија од слабих. Та нова мисао се јавила скоро једновременно на неколико места.

Sutherland¹⁾ (1907) и N. Bjerrum²⁾ (конгрес за примењену хемију, Лондон 1909) су први јасно изговорили једну нову мисао о унутрашњем саставу јаких електролита. По њима су јаки електролити потпуно јонизовани, тако да је степен дисоцијације по Arrhenius-у у том случају једнак јединици. Промена дисоцијационог степена, који је дат односом $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$, са концентрацијом, не означава више однос броја јона према целокупној количини раствореног електролита, него изражава само смањивање међусобних електростатичких привлачења између јона, са смањивањем концентрације и повећавањем њихове међусобне удаљености у раствору. Тим новим схватањем се теориски узимају у обзир међујонска електростатичка привлачења, која Arrhenius-ов облик теорије елек-

¹⁾ Sutherland: Phil. Mag. 14, 1, (1907). ²⁾ N. Bjerrum: Proc. J. Internat. Congr. Applied Chemistry, Sect. X. London 1909.

тролитичке дисоцијације није у опште познавао. Још пре Sutherland-а и Bjerrum-а су Liebenow (1902), Malmström (1905) и мало доцније Kjellin (1911) као први узели у обзир и квантитативно израчунали утицај међујонских електростатичких сила на електролитичку спроводљивост, али без претпоставке тоталне јонизације раствореног електролита, слично начину на који у последње време Nernst, исто без директне претпоставке тоталне јонизације, успева да помоћу електростатичких сила израчуна квантитативно промене осмотичког притиска и електролитичке спроводљивости.

И Bjerrum и Sutherland објашњавају квалитативно на сличан начин промену електролитичке спроводљивости са концентрацијом. Број јона се не мења са променом концентрације, али се са повећавањем концентрације јони крећу лаганије због повећавања електролитичког трења, под јачим међусобним утицајем позитивних и негативних набоја јона, као и због промене електричног поља око јона, које ствара око њих атмосферу растварача веће дебљине. Сви јони су слободни у толико, што између њих не постоји више никаква хемиска веза у класичном смислу, али између свих, односно између појединих парова владају електростатичка привлачења која су у толико већа, у колико су јони ближи једно другом — у колико је концентрација већа. Хемиске везе, које су по ранијим схватањима везивале јоне у неактивне молекуле и које у ствари по Kossel-у нису ништа друго до електростатичка привлачења само на врло малим — молекуларним—отстојањима, замењене су данас електростатичким привлачењима, која преко молекула растварача делују на знатно већим растојањима. Посматрајући статистички нови облик схватања о унутрашњем саставу електролита, претставља он по нашем мишљењу и једно ограничење у покретљивости и оних јона који су по старијим схватањима, у зависности од одговарајуће концентрације, били потпуно слободни. Електростатичка привлачења се сада не ограничавају више, као раније хемиске везе, само на изванредан број парова односно молекула, него делују на све наелектрисане честице, по старом и на слободне јоне, и на оне хемиски повезане у молекулима. Може се рећи да док је раније у недисоцираном делу лежала скоро цела неактивност растворене супстанце и мењала се у зависности од концентрације, дотле сада цела та неактивност — раније ограничена — лежи на целокупној количини растворене и јонизоване материје и постаје мања, у колико су они више удаљени једно од другог и мање могу међусобно да утичу.

S. R. Milner ¹⁾ је био један од првих који је теориски ис-

¹⁾ Phil. Mag, 23, 551, (1912); 25, 742, (1913); 35, 214, 352 (1918); Trans. Faraday Soc. Vol. 15, 148, (1919).

питао утицај електричног набоја јона на осмотички притисак водених раствора 1-1-валентних соли. Претпостављајући између јона привлачне и одбојне силе по Coulomb-овом закону израчунао је он кинетичку енергију јона, односно рад електричних сила при бесконачном удаљавању јона једних од других. На тај начин добио је он као главни резултат да раствори морају отступати од идеалног гасног закона за толико, колико износи теориски израчунат међујонски електростатички утицај. Крајњи резултат претставља кориговану гасну једначину за јаке електролите

$$\frac{pv}{RT} = 2 - \frac{1}{3} h \cdot f(h)$$

где је p осмотички притисак, v запремина раствора за један мол раствореног електролита, R гасна константа, T апсолутна температура, h однос потенцијалне енергије између два јона при њиховој средњој удаљености која је условљена концентрацијом, према највероватнијој кинетичкој енергији једног јона и $f(h)$ једна тачно одређена функција од h . Пошто је даље $\frac{pv}{RT} = i$, а $i = 1 + \alpha$ то је по Milner-у

$$\alpha = 1 - \frac{1}{3} h \cdot f(h).$$

Дисоцијациони степен се по Milner-у може израчунати из међујонских привлачних сила и кинетичке енергије јона, као степен потпуне слободе свих растворених јона.

И кинетички и термодинамички долази Milner до истих резултата за зависност осмотичког притиска, снижавања тачке мржњења и др. од концентрације, који се потпуно слажу са експерименталним податцима. По њему се не могу сви јони у раствору схватити као слободни, јер су ограничени међујонским електростатичким привлачењима у своме кретању под утицајем електричне струје. Само они јони који имају један вишак сопствене кинетичке енергије јесу у правом смислу слободни, јер могу да се одупру томе привлачењу и да се неуспорени крећу. Остали пак јони, који се статистички посматрани могу замислити у једној сталној електростатичкој равнотежи, могу се и појединачно посматрати и као парови супротно наелектрисаних јона, који тренутно стоје у ближем међусобном односу. Тако схваћени парови јона нису потпуно слободни, али нису ни хемиски везани и претстављају једну средину између слободних и везаних јона.

На основу експериментално утврђене чињенице да су кристалне мреже многих соли састављене искључиво од јона, што значи да формирано јони постоје већ и у чврстом стању,

долази и Innenandra Chandra Ghosh ¹⁾ (1918) до истих закључака о тоталној јонизацији и међујонским електростатичким привлачењима, и кинетичким израчунавањима изводи једну опсежну теорију, која поред својих мана има знатних експерименталних потврда. И по Ghosh-у могу да путују кроз растворе и преносе електричну струју само они јони, који имају довољно кинетичке енергије да победе електрично поље сила других јона. При израчунавању спроводљивости претпоставља Ghosh исто као и Milner само међусобне утицаје супротно наелектрисаних најближих јона и обележава те парове као „засићене електричне дублете“.

Ghosh израчунава најмањи број јона са великом кинетичком енергијом у једном молеку електролита на тај начин, што одређује рад потребан за међусобно удаљавање јона. Ако је A тај рад, N Авогадров број, n број јона који постају из једног молекула, онда је $\frac{A}{nN}$ потребна енергија, да би поједини јон могао да победи електрично поље сила. Кинетичком теоријом долази он до закључка да је број слободних јона у једноме молеку соли једнак: $nN \cdot e^{-\frac{A}{nRT}}$. Број слободних јона $nN \cdot e^{-\frac{A}{nRT}}$, према целокупном броју јона у једном молеку потпуно јонизоване соли nN претставља дисоцијациони степен α по Arrhenius-у:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} = e^{-\frac{A}{nRT}}; \ln \alpha = -\frac{A}{nRT}$$

За потпуно удаљавање из међусобних сфера утицаја једног пара јона код на пр.: 1-1-валентних соли потребан је рад $e^2 \frac{D}{r}$, ако је e набој, r квадрат њиховог растојања и D константа диелектрицитета раствора. Као средње растојање супротно наелектрисаних јона постулира Ghosh средње растојање јона у кристалној мрежи чврсте соли, помоћу чега он долази до

вредности за $r = \sqrt[3]{\frac{v}{2N}}$, ако је v запремина раствора једног мола и N Авогадров број. Као крајњи резултат за рад удаљавања јона добио је

$$A = \frac{N^2}{D^3} \sqrt[3]{\frac{r \cdot N \cdot e^2}{v}}; \ln \alpha = -\frac{N^2 \sqrt[3]{2N \cdot e^2}}{2RTD^3 \sqrt[3]{v}}$$

¹⁾ I. Ch. Ghosh: Journ. chem. Soc. 1918. Vol. 113, p. 449, 627, 707, 790; Trans. Faraday Soc. 1919, Vol. 15, p. 154; Journ. chem. Soc. 1920, Vol. 117, 823, 1390; Zeitschr. f. phys. Chem. 98, 211, (1921).

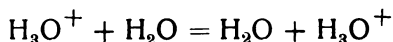
Сличним начином дошао је он и до израза за тернерне соли. Помоћу горњих израза могућно је израчунати Arrhenius-ов степен дисоцијације « односно по новим схватањима коефициент спроводљивости у зависности од концентрације.

Индивидуалне особине електролита не долазе до изражаја, него ова израчунавања претстављају приближну теоријску основу нових схватања, која у главном са доста тачности може да се потврди и експерименталним подацима. Индивидуалне особине и разлике између појединих електролита се објашњавају и коригују помоћу накнадних хипотеза у зависности од карактера електролита. Вредност ове теорије знатно подиже и то, што се она може доста добро применити и на неводене растворе, при чему се једино мења вредност константе диелектрицитета растворног сретства.

Да би објаснио велики дисоцијациони степен по Arrhenius-у код киселина и база и велику покретљивост јона OH' и H' у воденим растворима, употребљава и Ghosh као што је то раније већ учинио и Danneel¹⁾, основну претставу о путовању јона кроз растворе, која потиче од Grothuss-a. Према Ghosh-овој преради Grothuss ове хипотезе је изванредна електролитичка покретљивост H' одн. OH' јона збирни израз двају фактора и то стварне покретљивости тих јона зависне од концентрације и константне уштеде у путу кроз водене растворе по Grothuss-овој хипотези. Том помоћном хипотезом и поделом електролитичке покретљивости на два дела омогућава он, са извесном дозом произвољности, примену својих теориских схватања и на јаке киселине и базе.

Ова примена Grothuss-ових схватања би могла сада имати значаја једино за водене растворе, јер је код неводених раствора утврдио P. Walden²⁾ да растворени јони, који су једнородни са неким радикалом растворног сретства не показују никакву ненормалну брзину кретања која би се очекивала од уштеде у путу по Grothuss-y.

У последње време дао је E. Hückel³⁾ једну опсежну теорију о кретању водониковог одн. хидроксилног јона кроз водене растворе, која оснажује стару Grothuss-ову претставу новим схватањем по коме се водоников јон — протон — на основу последњих резултата рефрактометриских испитивања K. Fajans-a⁴⁾ мора схватити као H_3O^+ . Водоников јон — протон — прелази у свима правцима у електролиту на суседне молекуле воде, без икаквог топлотног ефекта:



¹⁾ Danneel: Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 125, 249 (1905). ²⁾ P. Walden: Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 72 (1920). ³⁾ E. Hückel: Zeitschr. f. Elektrochem. 34, 546 (1928) ⁴⁾ K. Fajans: Naturwissenschaften 9, 729 (1921).

При проласку струје кроз раствор пак добивају сви молекули воде у којима се налазе протони један окрет, основан диполом самог молекула и несиметричним распоредом набоја у H_3O^+ , тако да се кретања водоникових јона преко молекула воде оријентишу највећим делом у правцу струје и координирају са нормалним кретањем H_3O^+ , условљеним покретљивошћу јона под утицајем електричног поља сила. На тај начин добива стара претстава о уштеди у путу водоникових и хидроксилних јона кроз водене растворе нову, сасвим модерну теориску подлогу. Иста схватања примењује теориски E. Hückel и на неводене растворе водоникових и других јона.

Нова схватања, а нарочито квантитативна Ghosh-ова израчунавања могу се применити и на слабе електролите, код којих закон о дејству маса има своју пуну важност, ако се прихвати схватање Hantzsch-а о саставу раствора органских киселина. По њему се у раствору налазе оне у два облика и то у једном неактивном — неполарном — псеудо-облику и активном облику који је прави електролит и јоноген. Оба облика могу се шематски претставити на следећи начин:

псеудо-облик: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ и прави облик $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}$. И по

Ghosh-у је само прави облик електролит и то „јак“ и потпуно јонизован. У раствору постоји према томе равнотежа између јона правог облика киселине и молекула псеудо-облика. Закон о дејству маса има у овом случају своју пуну важност и на основу нових схватања долази се исто до познатог класичног израза по Ostwald-у. Само што у тај израз не улази више однос између јона и недисоцираних молекула, него он претставља хемиску равнотежу између двају облика киселине, од којих је један потпуно разложен у јоне, а други не.

Ghosh-ова теорија, која поред наведеног успева да у основним потезима квантитативно објасни и изрази и друге особине електролита и њихов међусобни утицај, подвргнута је оштрој критици, која се нарочито односи на произвољно узето растојање између јона у раствору и на ограничавање привлачних сила на поједине електричне дублете. Узимањем других вредности за међујонска растојања и друге расподеле привлачних сила, мењају се његове бројне вредности, али поред промена бројних фактора, остају основна схватања и израчунавања Ghosh-ова у снази.

Vjerrum, који је међу првима претпоставио потпуну дисоцијацију јаких електролита не израчунава кинетичким начином међујонске електричне ефекте, него их обухвата т. з. „коефициентима отступања“. Ти коефициенти изражавају од-

нос опажених особина према истим особинама, када не би постојале међујонске силе. Он је створио у главном три коефициента и то: коефициенте спроводљивости и активности и осмотички коефициент. Коефициент спроводљивости μ јаким електролита је у ствари дисоцијациони степен α по Arrhenius-у и изражен је као и овај односом спроводљивости при обичној разблажености према спроводљивости при бес-

крајној разблажености: $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$. Осмотички коефициент f_0 из-

ражава однос измереног осмотичког притиска неке соли према осмотичком притиску који би имао раствор, када би се састојао само из потпуно слободних јона. Коефициент активности, који је најважнији, изражава однос активне масе, односно активност јона, према запреминској концентрацији. Поред Bjerrum-а има још нарочито G. N. Lewis значаја за увођење коефициента активности у термодинамичку обраду хемиских равнотежа¹⁾.

Дисоцијациони степен α изражен односом спроводљивости $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ играо је пресудну улогу у развоју наших схватања

о саставу електролита у Arrhenius-овом облику теорије електролитичке дисоцијације. Данас тај израз нема, према новим схватањима, скоро никакву важност и даје још само слику односа спроводљивости. Он је постао и сувише груба мера за изражавање унутрашњег састава електролита и грубе димензије дисоцијационог степена су замењене много финијим и осетљивијим мерама, за формулисање понашања електролита и њихово теориско објашњење. Коефициент активности исправља по Bjerrum-у грешку у одмеравању стварне концентрације активних јона у раствору, као чија мера је раније служио дисоцијациони степен. Активна маса претставља се сада знатно тачније коефициентом активности f_a , узимајући у обзир електростатичке силе у електролиту и ограничавање активности јона, због збирног повећавања њихове електричне вискозности и отежавања њиховог кретања са растућим унутрашњим електростатичким пољем сила. Изражавањем активне масе једног раствора дисоцијационим степеном морала су се појавити знатна отступања од експеримента, нарочито код јаким електролита, док се по новим схватањима та отступања елиминишу и активна се маса претставља односом активних јона према њиховој целокупној концентрацији. Активност јона $\xi = c \cdot f_a$, ако је c концентрација и f_a фактор активности. На место концентрације јона употребљава се сада активност $f_a \cdot c$. Bjerrum је термодинамички дошао до односа

¹⁾ G. N. Lewis a. M. Randall, Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances, New York 1923.

између активности и осмотичког коефициента који је изражен крајњом једначином

$$f_0 + c \frac{df_0}{dc} = 1 + c \frac{d \ln f_a}{dc}$$

Као средњу вредност н.пр.: за 1-1-валентне соли у воденим растворима добија он да је $\log f_a = -0,3 \sqrt[3]{c}$, при чему се индивидуалне особине и отступања појединих соли, као и код других аутора, не узимају у обзир.

N. Вјеггит¹⁾ и др. дали су експерименталне доказе да је формула која изражава електричну силу између два набоја:

$K = \frac{e^2}{Dr^2}$ сасвим употребљива не само на веће него и на молекуларне удаљености и да може потпуно да послужи као основ за израчунавање међујонских привлачних сила. На основу те формуле израчунавао је Вјеггит растојања између набоја јона и успео да на тај начин у новом духу објасни многе хемиске равнотеже и брзине реакција у зависности од електричних набоја и да их квантитативно врло приближно израчуна у сагласности са експериментом.

Debye и Hückel²⁾ су (1923) успели да теориски, помоћу термодинамике развију сасвим егзактне формуле за међујонске ефекте и њихове утицаје на осмотички притисак, активност јона и однос спроводљивости и да на тај начин даду потпун теориски основ коефициентима по Вјеггит-у. Полазећи од јона облика кугле код којих се набој налази у средини, дошли су они до граничног закона за осмотички коефициент за 1-1-валентне електролите типа KCl

$$1-g = \frac{e^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{DkT \cdot 1000}} \cdot \sqrt{2\gamma}$$

ако је γ — концентрација у мол/литар, k — Boltzmann-ова константа, D константа диелектрицитета, N — Loschmidt-ов број, e набој, и после замене бројевима кад се за воду узме $D=88,23$ на 0°

$$1-g=0,263 \sqrt{2\gamma}$$

У опште за електролите чији се молекул распада у $v_1 \dots v_i \dots v_s$ јона врсте $1 \dots i \dots s$ са валенцијама $z_1 \dots z_i \dots z_s$ добија се општи израз

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 219, (1923). ²⁾ Physikal. Zeitschr. **24**, 185, (1923); **24**, 305, (1923); P. Debye: Physikal. Zeitschr. **25**, 97, (1924).

$$1-g = \frac{e^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}} \left(\sum \frac{v_i z_i}{v} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{v\gamma}$$

Ако се за $(\sum v_i z_i^2)_2$ стави w , онда је за воду на 0°

$$1-g = 0,263 \sqrt{v\gamma}$$

За четири типа соли има фактор w следеће вредности: $KCl : w=1$; $K_2SO_4 : w=2\sqrt{2}$; $La(NO_3)_3 : w=3\sqrt{3}$ и $Mg SO_4 : w=4\sqrt{4}$.

За мале концентрације и 1-1-валентне соли у растварањима различитих D одговарају опажене вредности приближно заиста теориској правој линији.

Ако је γ_i концентрација јона у мол/литру, Γ јонална концентрација $\sum \gamma_i z_i^2$ и D за воду на 25° једнака 78,77, добивају Debye и Hückel теориски као гранични израз за коефициент активности

$$\log f_i = -0,816 z_i^2 \sqrt{\Gamma}$$

а узимањем у обзир и величине јона и њиховог средњег пречника a

$$\log f_i = -0,816 z_i^2 \sqrt{\Gamma} \frac{1}{1 + 0,232 \cdot 10^8 a \sqrt{\Gamma}}$$

Сви горњи изрази су изведени термодинамички преко повратних процеса.

Израчунавање коефициента спроводљивости је због неповратности самог процеса знатно компликованије, али су они ипак успели да егзактно изразе не саму спроводљивост, него њену промену и промену електричних сила између јона, са променом концентрације, температуре и растворног сретства. Као израз граничног коефициента спроводљивости f_λ добивено је

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT}} \nu n \left[\frac{e^2}{6DkT} w_1 + b w_2 \right]$$

Ако се концентрација изрази у мол/литру γ , онда је за воду на 18°

$$1 - f_\lambda = \left[0,278 w_1 + 0,229 \cdot 10^8 \cdot b \cdot w_2 \right] \sqrt{v \cdot \gamma}$$

где су w_1 и w_2 „фактори валенција“ изражени са бројем

јона у које се распада један молекул v_i , валенцијом z_i и константном трења ρ_i

$$w_i = \frac{\sum v_i z_i^2 \rho_i}{\sqrt{v \sum v_i z_i^2}} \cdot \frac{\sum \frac{v_i z_i^4}{\rho_i^2}}{\sum \frac{v_i z_i^2}{\rho_i}} \quad w_2 = \sqrt{\frac{\sum v_i z_i^2}{v}}$$

а b „средњи радиус јона“ изражен појединачним радиусом b_i

$$b = \frac{\sum \frac{v_i z_i^2}{\rho_i} \cdot b_i}{\sum \frac{v_i z_i^2}{\rho_i}}$$

L. Onsager¹⁾ је даље усавршио Debye—Hückel ов израз за коефициент спроводљивости и дао је формулу која не претпоставља познавање радиуса јона, него само еквивалентне спроводљивости при бескрајној разблажености μ_∞ . Његова једначина за бинарне електролите гласи:

$$\mu_\infty - \mu = \left[\frac{5,78 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} z^2 \mu_\infty + \frac{58,0}{(DT)^{1/2} \eta} z \right] \sqrt{\frac{2zc}{\epsilon}}$$

и употребљава се најчешће за експериментална испитивања основне теорије.

Чисто термодинамичким, теориски потпуно егзактним начином дошли су Debye и Hückel до теориских вредности граничних коефициената активности и осмотичног коефициента и те вредности су универзалне природе. Њихово слагање са експерименталним подацима је све боље у колико су раствори разблаженији — што се и очекује од граничних закона као што су горњи. Теориским радовима Debye и Hückel-а је претпоставка потпуне јонизације јаким електролита потврђена и великим делом и експериментално доказана, и постала је једна чињеница, у чему се може сагледати — поред осталог — и можда најглавнији резултат Debye-Hückel-ове теорије. По ранијим теоријама до Debye-Hückel-а је изгледало врло вероватним да се концентрација јона не може више претстављати дисоцијационим степеном, него знатно боље коефициентом активности, а њихов облик теорије доказује егзактно да је потпуно погрешно и научно неосновано придавати простом односу спроводљивости $\frac{\mu}{\mu_\infty}$

¹⁾ L. Onsager: Physikal. Zeitschr. 27, 383, (1926); 28, 277, (1927).

важност за ознаку концентрације јона. Дисоцијациони степен, негиран већ и ранијим облицима теорије, изгубио је по Debye и Hückel-у потпуно свој *raison d'être* за јаке електролите. Једино још за слабе електролите има дисоцијациони степен α важности, јер се код њих због малог броја јона могу потпуно занемарити међујонске силе и применити закон о дејству маса, као обележје јонске равнотеже у растворима. Електролити средњих јачина показују због међујонских сила већа отступања и у колико су потребне корекције веће, у толико су вредности дисоцијационог степена несигурније.

Експериментални докази, као н. пр.: W. Nernst-a¹⁾ да се код извесних јаких електролита у различитим растворима налазе недисоцирани молекули, не утичу за сада на наша схватања о тоталној јонизацији, него служе само као доказ да се код јаких електролита, у зависности од концентрације и константне диелектрицитета раствора сретства могу наћи сви прелази. Егзактне теориске основе задржавају потпуно своју првобитну важност за највећи број јаких електролита који су несумњиво потпуно јонизовани. Извесна отступања која се појављују код за сада најразблаженијих раствора, код којих више нема никаквог индивидуалног утицаја, објашњавају се сада са успехом јачом асоцијацијом супротно наелектрисаних јона. Тиме се изражава највећа карактеристика јаких електролита, да и на најмањим растојањима супротни јони не деформишу једно друго (KCl) и могло би се рећи да Debye и Hückel-ови теориски облици налазе најбољу експерименталну потврду не код електролита јаких у смислу што потпуније јонизације, него код електролита чији јони и при најмањим растојањима, ни при асоцијацији, не утичу на своје структурне облике, на своју конституцију, и не деформишу се. Може се схватити да постоји прелаз по јачини електролита од оних чији се јони никако не деформишу међусобно и при асоцијацији, преко оних који се лакше деформишу и показују јачу тежњу ка асоцијацији, до сасвим малих јона који стварају међусобном деформацијом типичне хемиске комплексе и при томе јако мењају своје особине. Све врсте јона између крајњих граница јаких и слабих могли би се схватити с једне стране као продукти асоцијације са малим деформисањем и с друге као јачи или слабији хемиски комплекси, чији су јони врло јако деформисани или су се као јединке потпуно изгубили, са свима прелазима и комбинацијама између тих двеју група.

Увођењем схватања о асоцијацији јона приближавамо се донекле идејно класичној теорији и асоцијациони степен јона може да се схвати као пандан дисоцијационог степена по Arrhenius-у. И типични јаки електролити могу да буду делимично недисоцирани због јаке асоцијације јона, али су они

¹⁾ W. Nernst: Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 428 (1927); Zeitschr. f. physikal. Chemie 135, 237 (1928).

увек потпуно јонизовани. Према данашњем стању теорије јаким електролита могу у раствору да постоје више или мање стабилни парови супротних јона, међу којима владају привлачне силе, у свима прелазима од чисто електростатичких до молекуларних, који су условљени унутрашњим саставом јона и међусобним утицајем њихових основних сачинитеља у зависности од концентрације и константе диелектрицитета растворног сретства. Покушаји да се ти разностепени међусобни утицаји обухвате теориски квантитативно довели су до далеко компликованијих израза, од првобитног Arrhenius-овог израза, који је претпостављао само јонску хемиску равнотежу и према томе имао пуну важност само код једног ограниченог броја електролита који су типични примери јако изражених молекуларних и јонских утицаја. Када се најзад узме у обзир и везивање јона са молекулима растворног сретства, онда по новим схватањима не би у опште постојали слободни јони у правом смислу те речи. Нова схватања доносе, као што је напоменуто, донекле и јако ограничавање слободе свих јона, али једновременно и могућност квантитативног израчунавања тих компликованих међусобних утицаја.

Извод

Критички је изложена еволуција теорије електролитичке дисоцијације од њеног првобитног облика (Grothuss) до данашњих модерних схватања.

Београд. Завод за Физичку Хемију и Електрохемију Техничког Факултета Универзитета.

Zusammenfassung.

Es wurde die Evolution der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von ihren Anfängen (Grothuss) bis zu den heutigen modernen Anschauungen dargestellt und kritisch besprochen.

Beograd. Institut für Physikalische — und Elektrochemie der Technischen Fakultät.

ЛИТЕРАТУРА.

- W. Ostwald, Elektrochemie 1896.
 R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. 1922.
 E. Baars, Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten und Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Handbuch der Physik XIII, 397.
 F. Auerbach, Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften I, 228.
 E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, 199.
 N. Bjerrum, Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften V, 125.
 R. Schingnitz, Die Dissoziation der starken Elektrolyte in nicht wässriger Lösung, Zeitschr. f. Elektrochemie 36, 861 (1928).
 F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen I и II.
 Ostwalds Klassiker: Abhandlungen von W. Hittorf.

Примљено 24. марта 1932 год.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије одржало је 12 јуна 1932 г. годишњу скупштину, на којој је Управа Друштва поднела извештај о раду у 1931 години.

Из извештаја секретара види се, да је у пркос тешке и опште кризе, која је погодила и хемиска друштва старија и на материјалној јачој основи, о чему најбоље сведожи смањење обима њихових публикација и опадање броја њихових чланова, Хемиско Друштво Краљевине Југославије у сваком правцу пошло унапред, што се види из повећаног обима Гласника, и све већег броја чланова, а коначно и из околности да се министарства и стране корпорације све чешће обраћају друштву тржећи мишљење и сарадњу по разним питањима, која засецају у хемиску струку.

Захваљујући дотацији коју је друштво примило из Фонда Луке Человића у износу од 10.000 динара, друштво је у прошлој години могло да изда Гласник у четири свеске са 18 оригиналних научних радова експерименталног карактера, 3 реферата, 3 некролога и једним пригодним чланком поводом педесетог рођендана професора М. Самеца, на укупно 246 страна. Према 1930-ој години повећао се часопис за 108 страна или за 78,3%.

Број чланова повећао се за 42, те сада изнаша 191. Према 1930-ој години број чланова повећао се за 28,2%.

У прошлој друштвеној години одржано је 12 редовних седница, на којима је одржано 11 предавања.

Предавали су: проф. др. Н. Пушин: „О растворљивости калијумперрената“; проф. Аца Станојевић: „Проблем наше хемиске терминологије“; проф. др. Симиша Станковић: „Значај хемије за хидробиологију“; др. С. С. Михолић: „Прилог познавању наших кисељака“ (I. део); др. Панта Тутунџић: „Ротирајућа живина електрода“; др. В. М. Миновић: „О хемиској номенклатури“; проф. др. Н. Пушин: „Одређивање индекса преламања код течних смеша“; проф. др. Н. Пушин: „Једињења сирћетне киселине са аминима“; др. Панта Тутунџић: „Развитак теорије о електролитичкој дисоцијацији“; др. С. С. Михолић: „Прилог познавању наших кисељака (II. део) и проф. др. Н. Пушин: „О базном карактеру органских кисеоничних једињења“.

Поводом предавања проф. Аце Станојевића и реферата д-ра В. М. Миновића одабран је нарочит одбор за хемиску номенклатуру, који је одржао низ седница, и на друштвеним састанцима у два наврата поднео извештај.

У јесен 1931 године присуствовали су XI. конгресу за индустриску

хемију у Паризу као делегат друштва г. проф. Драгољуб Јовановић и г-ца др. Јелена Ђорић.

Из благајничког извештаја види се, да је Друштво 1931 г. примило свега 33.997,10 динара, а издало 32.974,59 динара. Према томе остала је крајем године готовина од 1.022,51 динара.

На скупштини изабрана је нова управа:

Претседник: проф. унив. инж. Коста Тодоровић.

Подпретседници:

проф. унив. др. Александар Леко др. Момчило Мокрањац

Секретари:

др. Станко С. Михолић др. Јелена Ђорић

Благајници:

инж. Зора Марковић инж. Самуило Конфино

Чланови Управног Одбора:

проф. унив. др. Фран Бубановић

др. Стеван Николић

инж. Милутин Вукадиновић

инж. Атанасије Поповић

др. Павле Јовановић

проф. унив. др. Никола Пушин

инж. Миодраг Кановић

др. Стеван Ружичка

проф. унив. др. Петар Матавуљ

дипл. хем. Даница Станковић

др. В. М. Мићовић

др. инж. Панта Тутунџић

инж. Ђорђе Николајевић

Чланови Надзорног Одбора:

Претседник: проф. унив. Душан Томић

Чланови:

др. инж. Риста Бесарић

дипл. хем. Светолик Дреновац

Чланови Редакционог Одбора:

Уредник: проф. унив. др. Никола Пушин

Помоћник Уредника: др. Радивоје Живадиновић

Чланови:

проф. унив. др. Фран Бубановић

др. Влада Николић

проф. унив. др. Александар Леко

др. Фран Подбрежник.

Пажња ауторима.

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

проф. Н. Пушкин, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) 2) *résumé* 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 коректуру.

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. 73, Tehn. Fakul., Beograd

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

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602

добавља научну литературу и часописе на свим
језицима

===== **Ново изашла дела** =====

на пољу хемије, хемиске технологије, физике и
технике има увек на стоваришту.

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одго-
ворни уредник проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Типографија „Славија“ — Бранкова ул. 20.

1932

R6544

Поштарина плаћена у готову

Књига 3.

1932

Свеска 3.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

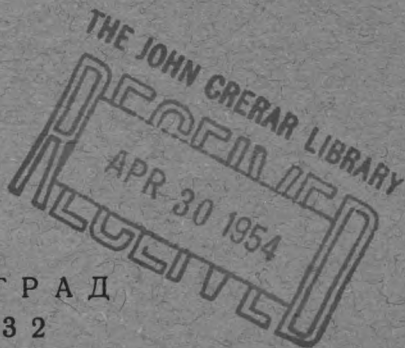
Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник проф. Н. ПУШИН
Редакција:
Београд, Краља Александра ул., 73,
Технички Факултет.

Rédacteur prof. N. PUŠIN,
73, Rue du Roi Alexandre,
Faculté Technique, Belgrade

БЕОГРАД
1932



*„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.*

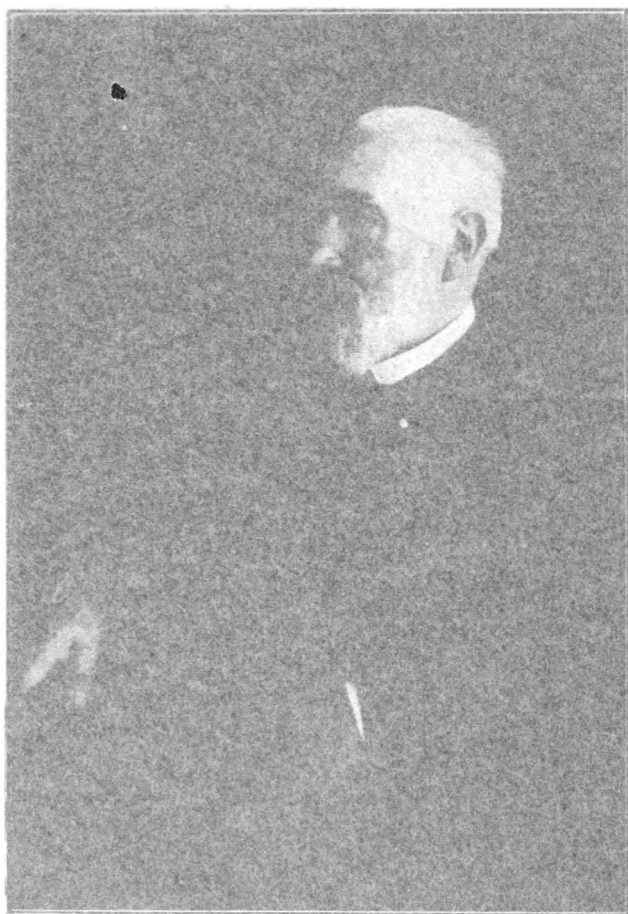
*Штампање ове свеске омогућено је благодарећи материјалној
помоћи фонда Луке Ђеловића-Требињца.*

САДРЖАЈ:

	Стр.
Некролог: † Др. Марко Т. Леко	127
Н. А. Пушин и П. Г. Матавуљ: Индекс преламања течних смеша са сирћетном киселином као ком- понентом	141
Boža Težak: O okluziji kod taloženja	147
N. A. Pušin i M. Deželić: Ravnoteža u binarnim siste- mima s eritritom kao komponentom	157
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza Zdravilnog vrela u Slatini Radenci	165
M. Ст. Мокрањац: Један нов реагенс за идентифи- ковање разних алкалоида	171
Н. А. Пушин и И. И. Риковски: Дијаграми стања бинарних система са сирћетном киселином и аминима као компонентама	179

Редакциони Одбор:

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



John D. Webb

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

Књига 3.

1932.

Свеска 3.

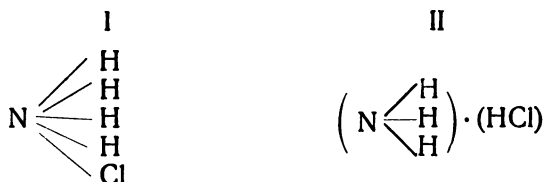
† Др. Марко Т. Леко.

Са Марком Т. Леком преселио се позно у ноћ дне 3. новембра 1932. у вечност један од последњих оснивача српских природних наука. Ма колико да је наука у својој суштини интернационална и вечита, у детаљима свога објекта она је често везана на један одређени крај и на једно од ређено време. У том смислу можемо слободно да говоримо о националној науци код свих културних народа садашњице, па тако и код Југословена. При том се јасно примећује сукцесивно продирање науке из њезиних нововјеких центара у западној и северној Европи на европски југоисток, одакле је у старом веку наука била кренула у супротном смеру. Процес првог проучавања и упознавања рођене груде, који се код Словенаца вршио још концем XVIII. и почетком XIX. столећа (Nacquet, Scopolii, Цојз), код Хрвата педесетих и шездесетих година прошлога столећа (Шлосер-Клековски, Вукотиновић, Брусина, Пилар), а код Бугара тек концем прошлог века, пада код Срба у раздобље, које је у политичкој историји обележено владавином краља Милана Обреновића (Панчић, Лозанић, Леко, Жујовић). Међу тим пионирима заузимао је Леко видно и часно место као један од оснивача српске хемиске науке, Српског хемиског друштва, реорганизатор Државне хемиске лабораторије и дугогодишњи управник њезин, најзад као и један од првих, који се систематски дао на испитивање големог рудног блага предратне Србије, које је и данас основица једне важне гране националног господарства и националног благостања.

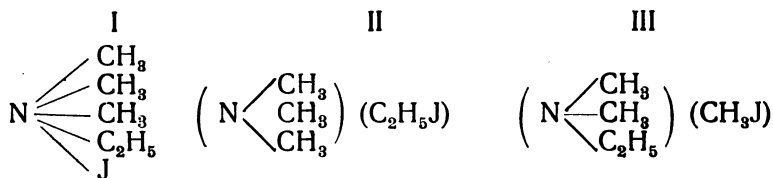
Марко Т. Леко пореклом је из угледне београдске трговачке породице. Родио се 17 септембра 1853. у Београду, где је свршио основну школу и гимназију. Да стекне стручно образовање, отишао је Леко у иностранство и то у Цирих, у коме се у то доба у истом циљу био окупио круг младих Срба. Неки су од тих у политичком и културном животу Србије играли доцније важну и историјску улогу (Светозар Марковић, Никола Пашић, Пера Велимировић, др. Лаза Пачу, др. Сима Лозанић, др. Александар Зега). У Цириху уписао се Леко г. 1869-70. у федералну политехничку школу, која је већ онда изишла на глас као једна од најодличнијих своје врсте и на којој је тада студирало око 500 студената, ве-

ћином из иностранства. На политехничкој школи свршио је Леко г. 1871-72. хемиско-технички одсек, па је одмах затим добио место асистента, најпре на циришком кантоналном универзитету код проф. Victor-а Merz-а, а затим на политехничкој школи код проф. Emil а Kopp-а и најзад (г. 1874.) код проф. Victor-а Meyer-а. Рад у лабораторији V. Meyer-а био је за Лека од пресудне важности и готово је изгледало, да ће да му одреди правац рада у будућем животу. Тај рад био је претежно теориског карактера.

Дошавши у лабораторију Meyer-ову почео је Леко да ради на својој докторској дисертацији. Како тада федерална политехника није још имала право промоције (то је право политехника добила тек поводом своје реорганизације г. 1881.), требало је докторат положити на кантоналном универзитету. Тема дисертације била је: О конституцији амонијевих једињења и салмијака¹⁾. Идеја потиче од V. Meyer-а²⁾, који је Леку у раду и помагао, али је детаљна обрада савсим резултат истраживања Лекових. Имало се решити тада много дискутовано питање, да ли се салмијак и њему слична једињења имају сматрати једињењима петовалентног азота (I) или молекуларним једињењима (II)³⁾.

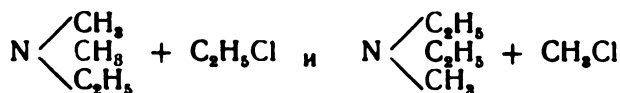


Да то питање реши, узео је Леко супституционеprodukte амонијака. Једињењем триметиламина са јодетилром са једне стране, а диметиламина са јодметилом са друге стране добила би се у случају, да су салмијак и његови деривати једињења петовалентног азота, једињења идентична (I), док би у противном случају морали да очекујемо два различита једињења (II и III). У овом облику доказ није успео, јер су на-



¹⁾ Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks. Inaugural-Dissertation. Zürich 1875. ²⁾ R. Meyer, Victor Meyer. Str. 86 (1917). ³⁾ Ber. deut. chem. Ges. 7., 1748 (1874).

стале тешкоће код припреме за реакцију потребног диметил-амина. Стога је Леко у даљем току свог рада методичку нешто модифицирао¹⁾ и место првобитних двеју реакција одабрао следеће:



У једном и другом случају добио је Леко једињење емпиричког састава $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Требало је сад одлучити, да ли су оба једињења идентична или само изомерна. Даља истраживања показала су потпуни идентитет, па је према томе оправдан закључак, да су салмијак и његови деривати једињења петовалентног азота. У својој трећој публикацији²⁾ Леко је новим истраживањима побио изнешене приговоре W. Lossen-a³⁾, да су код описаних реакција алкилски радикали изменили своја места. У јануару 1887. изнео је A. Ladenburg нове приговоре. По Ladenburg-у добивена једињења $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ и $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ крај све своје сличности у већини својих особина нису ипак била идентична, већ само изомерна, па је према томе Ladenburg изводио, да је закључак V. Meyer-а и М Лека у погледу конституције салмијака нетачан⁴⁾.

Полемичу, која се затим са A. Ladenburg ом развила и која је местимице била доста жустра, водио је V. Meyer сам⁵⁾. Полемика ова није довела до резултата јер су и Ladenburg и Meyer остали код својих закључака, али је време дало V. Meyer у и М. Леку право. Према њиховим истраживањима следује, да су код салмијака сва четири водоникова атома директно везана за азот, што је доцније доказано и конституцијом тетраалкиламонијевих соли, у којима су сви водоникови атоми радикала NH_4 замењени алкилским групама. Далекосежна истраживања проф. A. Werner-a⁶⁾ показала су дефинитивно исправност Лекових закључака. Већ први корак на подручју научног рада, који је Леко учинио, био је дакле успешан и допринео је решењу једног теориски важног питања.

Леко међутим није и даље ишао тим путем. У једну руку традиције родитељске куће и утицај реалистичког периода тадање српске књижевности, а у другу руку и сам дух швајцарске средине, у којој је провео баш најважније

¹⁾ Berichte, 8, 233. (1875). ²⁾ Berichte, 8, 936. (1875). ³⁾ Berichte, 8, 47. (1875). ⁴⁾ Berichte, 10, 43. (1877). ⁵⁾ Berichte, 10, 309. 562, 964, 1152. (1877). ⁶⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. 5. A. 232. (1923).

године свога живота, упутиле су његов даљи научни рад другим практичним правцем. Швајцарски му другови на политехници имали су тада у виду у првом реду практичне циљеве. Утилитаристички правац ондашње швајцарске науке лепо карактеризује пријатељски савет знаменитог тадањег швајцарског хемичара А. v. Planta-Reichenau-а, од кога потичу многобројне анализе граубинденских минералних вода, проф. Victor-у Meyer-у кад је Meyer као млад професор дошао у Швајцарску: „Једно једино откриће на подручју хемије прављења сира учиниће вас у Швајцарској бесмртнијим од хиљаде истраживања о најсуптилнијим случајевима изомерије у органској хемији“¹⁾).

Једно такво практично подручје била је тада фабрикација анилинских боја. Г. 1856. направио је W. H. Perkin случајем у летњој доколици на тавану свог летњиковца, из анилина са калиумбихроматом и сумпорном киселином прву анилинску боју и положио тим темеље једној од данас најважнијих грана хемиске индустрије. А. W. von Hofmann вративши се г. 1864. из Енглеске пресадио је младу индустрију анилинских боја на немачко тло, да се тамо развије до неслушене висине. У Hofmann-ов лабораторијум у Берлину одлази лета 1874. год. и Леко, да ради на подручју органских боја и као први резултат свог рада објављује исте године: „О једној боји аналогној магалском црвенилу“²⁾). Ради се о продукту добивеном из азодинафтилдиамина и толуидина: $C_{20}H_{15}N_3 + C_7H_5N = C_{27}H_{21}N_3 + NH_3$. Овамо треба убројати и радове, које је Леко израдио после свог повратка у Цирих и своје докторске промоције г. 1875. Г. 1876. објављује заједно са V. Meyer-ом: „Синтеза пропилнитролове киселине“³⁾). То је продужење истраживања о нитропарафинима, које је V. Meyer започео готово истовремено, кад је са Леком почео да ради на валенцијама азота. Г. 1874. објавио је V. Meyer са J. Locher-ом нову синтезу етилнитролове киселине (α -оксимида α -нитроетан, $C_2H_4O_3N_2$)⁴⁾ из хидроксиламина и дибромнитроетана. Сада је са Леком извео аналогну синтезу пропилнитролове киселине (α -нитрозо- α -нитропропан, $C_3H_6O_3N_2$) из хидроксиламина и дибромнитропропана. И једно и друго једињење јаке су киселине, у слободном стању жућкасте боје, које са алкалијама дају интензивно црвено бојадисане соли. Исте године објављује Леко самостално још један рад: „О метазоновој киселини“⁵⁾), која настаје деловањем алкохоличног натриумхидроксида на нитрометан. Већ из Београда јавља се г. 1883. Леко последњи пут на том подручју кратком публикацијом израђеном у заједници са V. Meyer-ом: „Справљање фенилхидразина“⁶⁾), у којој описује

¹⁾ R. Meyer, Victor Meyer, 77. (1917). ²⁾ Ber. 7, 1290, (1874.) ³⁾ Ber. 9, 395, (1876.) ⁴⁾ Ber. 7, 1137, (1874.) ⁵⁾ Ber. 9, 705, (1876.). ⁶⁾ Ber. 16, 2976, (1883.)

прост и једноставан начин за добивање фенилхидразина из анилина помоћу натриумнитрита и станохлорида. Кад је г. 1876. V. Meyer почео са одређивањима молекуларне тежине органских једињења по својој познатој методи, помагао му је при том и Леко. У оно се доба за температуре преко 100° употребљавала као купатило често жива. Једном је приликом код Лека наступило акутно тровање живом због живиних парз, које су се код рада из купатила развјале, па је на велику жалост V. Meyer-а Леко морао да напусти лабораторију.

Оставивши лабораторију V. Meyer-а ступио је Леко још исте године у хемиску индустрију примивши добро дотирано место хемичара у фабрици анилинских боја Karla Oehler-а у Офенбаху на Мајни, где је остао до г. 1877. Те је године прешао у тада чувену фабрику Bindschedler-а и Busch-а у Базелу, где је радио до г. 1879., када се ради породичних прилика морао да врати у Београд.

Вративши се у јануару г. 1880. у Србију нашао је Леко тамо огромно подручје рада. Почетком осамдесетих година прошлога столећа добила је Србија своју спољну политичку организацију, каква је у главном остала до пред балканске ратове, али је у погледу природних наука била готово „terra incognita“. Требало је напорног рада од неколико деценија, да се природно благо Србије систематски проучи и тако омогући његово рационално искоришћавање. И Леко се сад враћа на тему, коју је већ једном са успехом обрадио: на анализе минерала и минералних вода. Још г. 1872. анализирао је на молбу свог тадашњег професора минералогije на циришкој политехници A. Kenngott-а минерал *nitrošin*¹⁾ (алофан, $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ са садржајем Cr_2O_3 од око 2,5—20,76%²⁾).

Дошавши у Београд примио је Леко у априлу 1880. год. место предавача у првој београдској гимназији, а по положеном професорском испиту г. 1882. постављен је тамо за професора. У исто време постао је и хонорарним професором хемије на Војној академији у Београду. Али тек кад је у октобру 1884. год. постављен државним хемичаром, на 1859. год. основаној Државној хемиској лабораторији, на којој је законом о уређењу санитетске струке и о чувању народног здравља од 13. априла 1881. године створено још једно звање државног хемичара, дошао је Леко на место, које је одговарало његовим интелектуалним интересима и потребама и на коме је развио своју најплоднију делатност. У прво су време оба државна хемичара (др. Ф. Шамс и Леко) били сасвим независни један од другог. Шта више, зграда Државне хемиске лабораторије изграђена је 1882. год.

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, (1872), 1122. ²⁾ Doelter' Handbuch der Mineralchemie. Bd. II. 2. 161. (1917).

потпуно симетријски са два засебна улаза и једнаким бројем просторија за једног и другог хемичара. Између једног и другог одељења није постојала никаква унутрашња веза. И иначе сарадња међу њима није била увек идеална. Тек кад је др. Ф. Шамс 1894. год. пензионисан, спојена су оба одељења, а Леко постављен за управника уједињене Државне хемиске лабораторије, на коме је месту остао до краја 1920. год.

Какав је задатак Државне хемиске лабораторије био тада, види се најбоље из извештаја, који је сам Леко поднео VI. међународном конгресу за примењену хемију одржаном 1906. године у Риму; „Из целе Србије упућивани су Државној хемиској лабораторији најразличнији предмети на испитивање. Поред испитивања дробова на отрове, испитивања крвних мрља и мрља од сперме, сумњивих смеша, лекова, отрова и поред испитивања воде за пиће, хране, зачина и других предмета, који би својом употребом могли штетљиво утицати на здравље људско, испитивани су у великој мери и такви предмети, који са санитетском струком апсолутно никакве везе немају. Тако на пр. разноврсни наши пољопривредни производи, земље (па и семење, на клицавост и нечистоћу), испитиване су и тканине, предива и боје, вршене су техничке анализе разних врста машинског и другог уља, руда, метала, легура, топионичких производа, угљена, парафинског шкриљца, вода за индустријске потребе, воштаних свећа, хартије за писање, штампање и цигарете, разних запаљивих предмета, лажних новача и т.д.“¹⁾.

Уз сав тај силан званичан посао, који је морао дуго времена сасвим сам и без икаквог помагача да обавља²⁾, нашао је Леко времена и снаге, да делује и својим научним радом. Тај се рад кретао у два правца: Прво у изналажењу и обрађивању нових метода у аналитичкој хемији, а друго у систематском истраживању природног блага, специјално минералних вода не само предратне Србије, већ једним делом и суседних земаља.

У аналитичку хемију спадају његови радови: „О доказивању живе и сублимата код токсиколошких истраживања органских материја“³⁾ и „Прилог познавању доказа на живу у токсиколошким истраживањима“⁴⁾, у којима указује с једне стране на могућност, да код токсиколошких испитивања органског материјала наступи редукција сублимата и излучивање елементарне живе, а с друге стране на спорост, којом се елементарна жива у присуству калиумхлората раствара у

¹⁾ VI Congresso internazionale di chimica applicata. 692; Roma 1906. Записници Српског хемијског друштва, 11, 11, (1905), ²⁾ Тек г. 1891. постављен је заузимањем Лековим Др. А. Зега општинским хемичаром са службом у Државној хемиској лабораторији, где је остао до године 1906. ³⁾ Ber., 19, 1175, (1886). ⁴⁾ Ber., 24, 928, (1891).

хлороводоничкој киселини. „Одређивање глицерина у слатком вину“¹⁾, где описује методу, по којој се и у слатким винама може да одреди глицерин и то са размерно великом тачношћу. Принцип те методе ушао је доцније са неким модификацијама у званичне немачке методе за истраживање вина“²⁾. „О налажењу јода у природи“³⁾. После истраживања Chatin-ових средином прошлога столећа, који је колориметриски (бојадисањем скроба елементарним јодом) доказао ванредну раширеност јода у минималним количинама у природи, почело се у ту раширеност сумњати, јер други истраживачи служећи се другим методама нису резултате Chatin-ове могли да потврде. У овом раду Леко опет помоћу колориметриске методе (бојадисањем угљеник-сулфида елементарним јодом) доказује, да је јод ипак далеко јаче раширен, но што се тада уопште мислило, јер му је успело да докаже јод не само у низу српских минералних вода, већ такођер и у београдским водама за пиће. Метода је Лекова згодна и по томе, што за анализу нису потребне велике количине минералне воде. Најновија истраживања Fellenberg а и других, потпуно су потврдила закључак Chatin-а и касније Лека. У раду „О микрохемијском распознавању мрља од сперме“⁴⁾ покушао је Леко да да једну хемиску реакцију за доказивање сперме. Као реагенс служио је раствор јода у калиумјодиду (са вишком јода), који са спермом даје карактеристичне микроскопске кристале. Ову реакцију, коју је раније (г. 1895.) приметно већ Florence и коју су после тога W. Jonstone, M. Richter, C. Posner i C. Klippenberger понова испитали, даје по Richter-у и Леку у сперми садржани холин, а по Klippenberger-у креатинин, па према томе та реакција није за сперму специфична и ради тога за доказ сперме недовољна⁵⁾. У публикацији „О доказивању живе и живиних једињења у токсиколошким случајевима“⁶⁾ даје Леко резиме својих досадањих публикација о тој теми. „Доказивање алкохола у токсиколошким случајевима“⁷⁾ приказује, како се у дестилату код испитивања на испарљиве отрове у случају присутности алкохола може оксидацијом помоћу азотне киселине добити оксална киселина и даје на тај начин нову реакцију за доказивање алкохола. „Одређивање литиума у води“⁸⁾ упозорује на могућност, да се литиум може да одреди у филтрату добиеном код одређивања магнезиума као амониум-магнезиум фосфат. Резултати, које је

¹⁾ Chemiker Zeitung .6, 504 (1892), и Ber., 25, 2074, (1892). ²⁾ Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. 2 Bd, 935, (1927). ³⁾ Zeit. anal. Chemie, 35, 318 (1896). ⁴⁾ Wiener klinische Wochenschrift, 1897, 820; Chemiker Zeitung, 22, 159, (1898). ⁵⁾ Dr. Julius Kratter, Gerichtsärztliche Praxis. Bd. II. Стр. 582. Stuttgart 1919. ⁶⁾ Z. anal. Chem., 49, 283, (1910). ⁷⁾ Z. anal. Chem., 49, 285, (1910). ⁸⁾ Z. anal. Chem., 4, 286, (1910).

Леко на тај начин добио, добро се подударају са теориским вредностима.

Највећу заслугу стекао је Леко својим радом на изучавању минералних вода. Тај рад скупљен је у публикацији „Хемијско испитивање минералних вода у Краљевини Србији“¹⁾, која садржи 61 анализу минералних вода, међу њима Врањска Бања, Буковичка кисела вода, Врњачка Бања, Ломничка кисела вода, Соко Бања, Нишка Бања, Бања Ковиљача и Паланачки Кисељак. Осим те публикације објавио је Леко низ монографија о минералним водама: „Мирошевачка минерална вода“²⁾, која се одликује знатним садржајем мангана и бакра (0,1148 g Mn и 0,000796 g Cu у литру), па према томе својим садржајем мангана премашује све досад познате минералне воде. „Минерална вода из артеског бунара у атару општине Међулужја“³⁾, „Анализа воде из артеског бунара у Обреновцу“⁴⁾, „Минералне воде у Сечој Реци“⁵⁾, „Хемијска анализа неких македонских минералних вода“⁶⁾ (Бањска, Вучјидолска и Кучковска минерална вода), „Анализа минералне воде из Калуђерице, Крушевице и Вишњице“⁷⁾, „Анализа једне минералне воде из Врњаца“⁸⁾, „Лековите воде у Србији“⁹⁾, „Воде лековите и обичне за пиће“¹⁰⁾, „Лековите воде“¹¹⁾, „Извори киселе воде у Паланци“¹²⁾.

Леко био је први, који је почео да испитује радиоактивитет минералних вода у Србији. Прву публикацију објавио је Леко о том предмету г. 1911. под насловом: „Радиоактивне воде у Србији“¹³⁾. Обрађена је Врањска, Нишка, Рибарска и Соко-Бања. О истом предмету поднео је Леко три извештаја министарству унутрашњих дела и то 1909., 1911. и 1913. год. Трећи извештај објављен је и обухваћа Туларе, Сијаринску Бању и врела на Копаонику, на којему је нађена Крчмар Вода, до недавна најјаче познато радиоактивно врело у Србији (74 MJ)¹⁴⁾. Радиоактивитет Крчмар Воде истражио је у последње време модерним методама Д. К. Јовановић и нашао, да јој радиоактивитет изнаша 80 MJ¹⁵⁾. Обе се дакле вредности врло добро подударају. Резиме свог рада на минералним водама дао је Леко у књизи „Лековите воде и климатска места у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца“¹⁶⁾, коју је изradio у заједници са проф. др. А. Шчербаковом и др. Х. М. Јоксимовићем. Поглавље „Хемија лековитих вода“ у општем

¹⁾ Споменик Српске краљевске академије, 35, 103, (1900). ²⁾ Српски архив за целокупно лекарство 3, 161, (1897). ³⁾ Срп. арх., 5, 391, (1899).

⁴⁾ Срп. арх., 5, 491, (1899). ⁵⁾ Записници Српског хемијског друштва, 1, 6, (1906). ⁶⁾ Записници, 3, 2, (1900). ⁷⁾ Записници, 4, 3, (1900).

⁸⁾ Записници, 11, 4, (1905). ⁹⁾ Први конгрес српских лекара и природњака.

Књига II. Стр. 5. Београд 1905. ¹⁰⁾ Здравље, 7, 1, (1912). ¹¹⁾ Нови живот, 5, (1921). ¹²⁾ Гласник Друштва првенст крста, 9, (1929). ¹³⁾ Глас Српске краљевске академије, 83, 55 (1911).

¹⁴⁾ Српски архив за целокупно лекарство. 19, 151 (1913). ¹⁵⁾ Глас, 145, 209 (1931). ¹⁶⁾ Лековите воде и климатска места у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца, 1922.

делу написао је Леко, а исто тако обрадио је и систематски део. Од 180 хемиских анализа минералних вода наведених у књизи потичу 67 од Лека дакле 37,2%. Сем ових публикација Леко је радио до г. 1828. на подручју минералних вода и као члан сталног бањског одбора у министарству народног здравља дајући мишљења у свим питањима, која се тичу искоришћавања минералних вода.

Има још једно важно питање, које је бар у методичкој вези са радом на минералним водама, а то је снабдевање водом за пиће. Кад се концем осамдесетих година показало, да вода из старог београдског водовода не достаје више за град, чије је становништво од 35.000 у 1884. год. порасло на 54.250 у 1890. год., изабран је специјалан одбор за истраживање воде, коме је стављено у дужност, да нађе погодну воду за водовод и да је стручно испита. У комисију ушао је и Леко као хемичар. Комисија поднела је извештај 1889. год. Према њеном предлогу употребљена је за нови водовод подземна вода из Макиша. Води се новог водовода одмах у почетку стало приговарати. Пре свега ради високе тврдоће, ради знатног садржаја гвожђа, ради велике количине хлора, па најзад и ради тога, што је нема доста. Препоручивала се стога место макишке воде, савска вода. Да се испитају изнесени приговори, постављена је 1894. год. нова комисија, у коју су поред Лека ушли од хемичара др. К. Јовановић и др. А. Зега, али се Леко касније повукао и није више учествовао у даљем раду комисије. Преостали чланови комисије утврдили су на основу аналитичких података Лекових (281 анализа узорака воде узетих у времену од 22. октобра 1892. до 3. мајта 1894.), да макишка вода садржи у литру: испарног преостатка 0,456—0,562, укупне тврдоће у немачким степенима 19,9—26,9, оксида гвожђа 0,00003—0,0052 и хлора 0,0066—0,0327 г. На основу тих података и геолошког испитивања терена дошла је комисија до закључка, да би за београдски водовод требало употребити филтровану савску воду¹⁾. Леко је у једном предавању одржаном 20. новембра 1893. год. у Великој школи, и на збору Геолошког друштва 23. децембра 1894. год.²⁾ бранио воду новог београдског водовода од изненихених приговора. Проблем снабдевања града Београда добром водом за пиће није ипак тада решен, а није решен ни данас после скоро четрдесет година. Шта више тај је проблем постао због наглог развитка Београда последњих десет година поновно акутан. Радови пак Лекови пружиће драгоцен материјал свим онима, који ће решавању тог питања једном имати да приступе. Проблем снабдевања питком водом међутим није ограничен само на Београд. У земљи, чији гео-

¹⁾ Београдски водовод. Стр. 184. Београд 1895.

²⁾ О води у новом београдском водоводу, 1894

лошки супстрат на великој површини чине кречњаци, тај је проблем много шири. Треба само упозорити на тешкоће снабдевања питком водом у Приморју, у Далмацији, а и у једном делу Србије, па да се уочи сва далекосежност овог проблема. Расправа око снабдевања Београда водом за пиће потакла је изучавање пијаћих вода у целој Србији, па је актом министарства унутрашњих дела од 12. августа 1894. препоручено свим начелствима, да са свију бунара, ако њихове воде служе за пиће, узму узорке и да их пошаљу Државној хемиској лабораторији у Београду ради хемиске анализе. Тако је до конца 1894. год. послано око 300 узорака воде из разних крајева Србије, од којих је Леко анализирао 257. Од тих било је 166 (дакле близу 65%) по свом хемиском саставу које неисправних, које сумњивих¹⁾.

Год. 1894. кад је тадањи професор хемије на Високој школи др. Сима М. Лозанић постао послаником Србије у Лондону, а доцније и министром иностраних дела, постављен је Леко најпре хонорарним професором, а 13. јануара 1899. редовним професором Високе школе. Прилике за рад на Високој школи биле су доста тешке. Уз предавања и вежбе морао је Леко да даје небројена стручна мишлења у најразличитијим стварима. А све то без стручног помагача. Леко каже сам: „Поред ових многобројних редовних и споредних дужности професор хемије у Великој школи није у стању интензивније да се бави и самосталним научним радовима, којима би се понајрадије бавио. Кад се још зна, да професор хемије на нашој Великој школи није имао ни ту срећу, да добије сталног и довољно спремног асистента, онда се може лако оценити, у каквим се приликама налазио“²⁾. На Великој школи два пута је изабран ректором и то 1903. и 1904. год., дакле баш у најкритичније доба у новијој српској политичкој историји. Својом спремом и тактом успео је тада, да Велику школу сачува од дубљих потреса. Законом, којим је Велика школа проглашена за универзитет 1905. год. стављен је Леко на расположење, а професори универзитета именовани од стране министарства просвете изабрали су га за ванредног професора хемије на универзитету. Пошто се те дужности није хтео да прими, стављен је у пензију у мају 1905. год., али је и даље вршио дужност хонорарног управника Државне хемиске лабораторије све до краја 1920. год. Па и после свог коначног одласка у пензију није престао да се интересује за Државну хемиску лабораторију нарочито онда, када се покушавало, да се њезина самосталност укине, што је нај-

¹⁾ Хемиске анализе пијаћих вода из разних крајева Краљевине Србије. Издање санитет. одељења министарства унутрашњих дела. Београд 1895.

²⁾ VI Congresso internazionale di chimica applicata. Roma 1906. Стр. 690 и Записници Српског хемијског друштва, 11, 10 (1905).

зад и спроведено 1929. год. законом о банским управама од 7. новембра 1929.

Осим својих званичних дужности и свог научног рада бавио се Леко и организацијом хемије. Још 9. јуна 1873. год. изабран је редовним чланом Немачког хемиског друштва, у коме је остао до своје смрти кроз пуних 59 година. Дне 28. новембра 1897. основано је на његову иницијативу Српско хемиско друштво, које га је изабрало својим председником и коју је част носио до г. 1907. Може се мирне душе рећи, да Српско хемиско друштво није никад интензивније радило него онда, кад му је председником био Леко. Састанци одржавали су се редовно сваког 28. у месецу, осим кратког прекида у раду од јануара 1902., па до јуна 1904, када због слабог одзива чланова није било састанака. На састанцима држана су предавања и реферати и о њима штампани извештаји, који су до конца 1906. год изишли у 11 свезака. Извештаје уређивао је Леко. Ради његових великих заслуга изабрало га је Српско хемиско друштво својим почасним председником. И после, кад се Српско хемиско друштво реорганизовало г. 1927. у Хемиско друштво Краљевине Југославије остао је Леко активним чланом, па га је тек висока старост спречила, да чешће не долази на седнице. Леко је суделовао и на интернационалним хемиским конгресима, па је на VI. међународном конгресу за примењену хемију г. 1906. у Риму одр као реферат: „Beiträge zur Entwicklung der angewandten Chemie im Königreich Serbien“, а на VII. међународном конгресу за примењену хемију у Лондону г. 1909. три реферата: „Estimation of lithium in waters“, „Toxicological detection of mercury and mercurial compounds“ и „Toxicological detection of alcohol“¹⁾. Приликом првог конгреса српских лекара и природњака одржаног 18.—20. септембра 1901., на коме су узели учешћа и представници Хрвата (Јанечек, Горјановић-Крамбергер, Гундрум-Ориовчанин) и Бугара (Рајков, Бончев), председавао је Леко физичко хемиској секцији и на њој одржао предавање: „Лековите воде у Србији“.

Но ни с тиме није завршена јавна делатност Лекова. Према немачки ђак и стално у уском контакту за немачком науком, развио се у њему рано фини смисао за англосаксонски дух, његову културу и његове институције. Та се англофилија одаје и у многим архитектонском детаљу па згради Државне хемиске лабораторије подигнутој 1882. год. према упутствима Лековим. Когод је био у Енглеској и видео институције грађене шесдесетих и седамдесетих година прошлог столећа, препознаће одмах архитектонске примере данашњој згради Државне хемиске лабораторије. Ради доброг познавања енглеског језика и енглеских прилика постављен

¹⁾ Journal of the Chemical Society, 98, pt. II, 453, 466, 451, (1910).

је Леко г. 1907. председником и главним комесаром српске секције балканске изложбе у Лондону, која је много допринела, да се енглески капитал почео интересирати за рудно богатство и трговачке могућности у Србији. Иницијативу за приређивање изложбе дао је балкански комитет у Лондону. На изложби суделовала је Србија, Бугарска и Црна Гора. Српско одељење на изложби било је најпотпуније и најинтересантније, што је добрим делом била заслуга Лекова. Ка талог изложбе¹⁾ доноси кратак али исцрпан приказ рудног блага у Србији, убрајајући овамо и минералне воде. На изложби били су међу осталим изложени и српски кисељаци: Врњаци, Буковик, Паланка, Ломница и Младеновац.

Уз научни и стручни рад није Леко никад губио сми-
сао ни за опште идеале човечанства. Још као студент у Ци-
риху одушевљавао се попут већине својих другова из Србије
за социјалну правду. Но док су његови другови кренули
доцније било путем социјализма, било политичког радика-
лизма, била је за Лека борба за социјалну правду увек чи-
сто идејни етички покрет. Кад је г. 1910/11. студентски
хришћански покрет, који се био проширио нарочито у англо-
саксонским и скандинавским земљама, допиро и у Србију,
прикључио му се Леко са највећим одушевљењем и од онда
је стално радио на томе, да се тај покрет на београдском
универзитету развије. Као орган покрета почео је Леко г.
1914. издавати часопис „Студентски покрет“, од ког је ме-
ђутим изишао само један број, јер је непосредно затим бук-
нуо рат. Одмах после рата Леко ради на томе, да ратом
прекинуте везе понова успостави. Како је међутим вођство
покрета код нас прешло у друге руке, а сам покрет у Бе-
ограду пошао правцем и сувише материјалистичким, с којим
се Леко није могао да сложи, то се он повукао и препустио
рад другима. Овамо спада и његов рад на подручју Црвеног
крста, у коме је устрајао упркос своје старости до непо-
средно пред своју смрт. Од г. 1909. био је члан главног од-
бора Црвеног крста. За време рата као благајник главног
одбора спасавајући друштвену имовину повлачио се са срп-
ском војском на југ. У Крушевцу затекла га је аустријска
окупација. Вративши се у Београд организовао је помоћну
акцију Српског Црвеног крста, која је много учинила за
олакшање тешког стања заосталог цивилног становништва.
Г. 1924. изабран је председником Црвеног крста. Кад је г.
1928. Бугарска тешко пострадала од потреса, отишао је тамо
као делегат Црвеног крста ради поделе помоћи пострада-
лима. Том је приликом ступио у ужи контакт и са бугар-
ским хемичарима у Софији. Треба пожалити, што везе између

¹⁾ Official Guide & Catalogue of the Balkan States Exhibition, Стр.
62—72. London 1907.

југословенских и бугарских хемичара, створене заслугом Лековом у један психолошки погодан час, нису даље изграђиване и што је пуштено, да их време опет раскине.

С. Михолић.

Списак хемиских радова др. Марка Т. Локо.

1. Notice sur les oxyphénilsulfides d'ortho- et para-toluidine. *Moniteur scientifique*, (3) 4, 423, (1874).
2. Ueber einen dem Magdalarot analogen Farbstoff. B. 7, 1290, (1874).
3. Ueber die Constitution des Salmiaks und analoger Verbindungen. (Ca V. Meyer-om). B. 7, 1747, (1874).
4. Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks. Inaugural-Dissertation. Zürich 1875.
5. Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks. (Ca V. Meyer-om). B. 8, 233, (1875).
6. Zur Constitution der Ammoniumverbindungen. (Ca V. Meyer-om). B. 8, 936, (1875).
7. Synthese der Propilnitrolsäure. (Ca V. Meyer-om). B. 9, 395, (1876).
8. Ueber die Methazonsäure. B. 9, 705, (1876).
9. Darstellung des Phenylhydrazins. (Ca V. Meyer-om). B. 16, 2976, (1883).
10. Ueber den Nachweis des Quecksilbers und des Sublimats bei toxicologischer Untersuchung organischer Substanzen. B. 19, 1175, (1886).
11. О српском вину. Тежак, XIX, 410 (1888).
12. Анализе неколико проба српских такуша. Анализа једне српске јабуковаче из Мачве. Тежак, XX, 370 (1889).
13. Recherches concernant le jus de framboises. *Revue internationale des falsifications*, 3-е an., 117 (1889-90).
14. Les vins blancs de Serbie, crû 1889, et provenant de Negotinci. *Revue internationale des falsifications*, 4-е an., 70 (1890/91).
15. Хемијске анализе српских вина од грожда америчких лоза (хербомонта и жакеца) и од грожда српске лозе некалсмјене на америчкој лози. Тежак, XXIII, 109 (1892).
16. Zur Glycerinbestimmung im süßsen Weine. B. 25, 2074, (1892).
17. О употреби „попних“ боја за бојадисање пиротских вунених тканина. Тежак, XXIV, 207 (1893).
18. О води у новом београдском водоводу. Београд 1894.
19. Ein Beitrag zur Beurteilung der stark eisenhaltigen Grundwässer. *Zeit. für Nahrungsmitteluntersuchung, Hyg. und Waarenk.* 8, 217, (1894).
20. Хемијске анализе пијаних вода из разних крајева Краљевине Србије. (Издање санитет. одељења министарства унутрашњих дела). Београд 1895.
21. Ueber das Vorkommen von Jod im Wasser. *Z. anal. Chem.* 35, 318, (1896).
22. О води за пиће. Српски архив за цел. лек. 2, 567, (1896).
23. Ein Bunsen-Brenner mit Röhrenträger. *Z. anal. Ch.* 36, 224, (1897).
24. Анализа вина од прскане и непрскане лозе у 1896 год. Тежак, XXVIII, 106 (1897).
25. Анализа криво-вирског киселог млека. Тежак, XXVIII, 108 (1897).
26. Мирошевачка минерална вода. Српски архив цел. лек. 3, 161 (1897).
27. Како се подземне, изворне и речне воде по саставу мењају. Српски архив за цел. лек. 3, 285 (1897).
28. О микрохемијском распознавању мрља од сперме у криминалним случајевима. Српски архив за цел. лек. 3, 460, 499 (1897).
29. Ueber die mikrochemische Erkennung der Spermaflecken in Criminalfällen *Wiener klin. Wochenschrift*, 1897, 820.
30. Zur Kenntniss über die Veränderungen und Schwankungen im Gehalte der Wasser. *Zeitschr. für Nahrungsmittelunters. Hyg. und Waarenk.* 12, 45 (1898).

31. Ueber die mikrochemische Erkennung der Spermaflecken in gerichtlichen Fällen. Chem. Zeitung, 22, 159 (1898).
32. Ein stark manganhaltiges Mineralwasser (Miroševac). Oesterr. Chem. Ztg. 1, 54 (1898).
33. Ueber die Erkennung von Spermaflecken auf mikrochemischem Wege. (Erwiderung an Herrn C. Klippenberger). Zeitschr. für Unters. der Nahrungs- und Genussmittel, 1, 829 (1898).
34. Zur Erkennung von Spermaflecken auf mikrochemischem Wege (Zweite Erwiderung an Herrn C. Klippenberger). Zeitschr. für Unters. der Nahrungs- und Genussmittel, 2, 352 (1899).
35. Минерална вода из артеског бунара у атару општине Међулужја. Српски архив за цел. лек. 5, 391 (1899).
36. Анализа воде из артеског бунара у Обреновцу. Српски архив за цел. лек. 5, 491 (1899).
37. Минералне воде у Сечој Реци. Записници Срп. хем. друштва, 1, 6 (1900).
38. Хемијска анализа неких македонских минералних вода. Записници Срп. хем. друштва, 3, 2 (1900).
39. Анализа минералне воде из Калуђерице, Крушевице и Вишњице. Записници Срп. хем. друштва, 4, 3 (1900).
40. Хемијско испитивање минералних вода у Краљевини Србији. Споменик Срп. кр. академије, 35, 103 (1900).
41. Анализа једне минералне воде из Врњаци. Записници Срп. хем. друштва, 11, 4 (1905).
42. Лековите воде у Србији. Први конгрес срп. лекара и природњака, књ. II, стр. 5 (1905).
43. Die Heilquellen in Serbien. Pharmaz. Post, 38, 431, 443, 467 (1905).
44. Ueber den Nachweis von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in toxicologischen Fällen. Z. anal. Chem. 49, 283 (1910).
45. Nachweis von Alkohol in toxicologischen Fällen. Z. anal. Chem. 49, 285 (1910).
46. Bestimmung des Lithiums im Wasser. Z. anal. Chem. 49, 286 (1910).
47. Радиоактивне воде у Србији. Глас Срп. краљ. акад. 83, 55 (1911).
48. Воде лековите и обичне за пиће. Здравље, 7, 1 (1912).
49. Трећи извештај о радиоактивним водама у Србији. Српски архив за цел. лек. 19, 151 (1913).
50. Лековите воде. Нови живот, 5 (1921).
51. Лековите воде и климатска места у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца. (Са проф. др. А. Шчербаковом и др. Х. М. Јоксимовићем). Београд, 1922.
52. Извори киселе воде у Паланци. Гласник Друштва црвеног крста. 9, (1929).

Индекс преламања течних смеша са сирћетном киселином као компонентом

од

Н. А. Пушина и П. Г. Матавуља.

Од интереса је питање да ли се једињења, која се излучују из течних смеша при кристализацији, налазе у нераспаднутом стању и у течној фази, и да ли при томе имају исти састав као и у кристалном. Ми смо истражили ово питање за смеше сирћетне киселине с анилином, моно- и диметил-анилином, пиридином, хинолином и фенил-хидрацином. Као методу за испитивање применили смо одређивање индекса преламања. Ова метода нам је већ дала добре резултате при испитивању течних смеша пиперидина¹⁾ и пиридина са различитим фенолима. У овим системима највеће одступање вредности индекса преламања, нађених експериментално, од теориски израчунатих по правилу мешања показало се баш код оне смеше, која је по свом саставу одговарала одређеном једињењу. Због тога могло се на основу Δn -с дијаграма (Δn —одступање индекса преламања, c —концентрација) закључити не само о егзистенцији једињења у течној фази већ и о његовом саставу.

Методика одређивања индекса преламања била је иста као и код смеша пиридина и пиперидина са различитим фенолима.

У доле наведених шест табела приказани су резултати одређивања за смеше сирћетне киселине са пиридином на 10°, 25° и 40°, са фенил-хидрацином на 65°, са осталим аминима на 25°. Концентрација смеша је приказана у молекул-

¹⁾ N. A. Puschin und P. G. Matavulj, Zeit. phys. Chemie (A) 158, 290 (1932).

ским $\%$. У таблицама значе: n —индекс преламања, Δn —одступање нађене вредности од израчунате по правилу мешања, dn/dt —промену индекса преламања са променом температуре за 1° .

Сирћетна киселина —
анилин, $t=25^\circ$

Мол $\%$ сирћетне киселине	n_D^{25}	Δn^{25}
0	1,5827	—
10	1,5698	75
20,6	1,5558	170
30,3	1,5428	240
40,2	1,5290	310
50,5	1,5129	370
59,4	1,4979	410
62,6	1,4917	416
66,8	1,4 30	419
70,0	1,4760	416
79,8	1,4520	380
89,4	1,4190	260
100	1,3698	—

Сирћетна киселина —
метиланилин, $t=25^\circ$

Мол $\%$ сирћетне киселине	n_D^{25}	Δn^{25}
0	1,5684	—
10,5	1,5572	82
21,4	1,5454	185
30,4	1,5336	237
40,3	1,5204	304
50,4	1,5055	355
60,0	1,4894	394
62,7	1,4844	398
66,6	1,4770	401
71,4	1,4660	386
79,6	1,4472	360
89,8	1,4160	248
100	1,3698	—

Сирћетна киселина —
диметиланилин, $t=25^\circ$

Мол $\%$ сирћетне киселине	n_D^{25}	Δn^{25}
0	1,5556	—
10,7	1,5452	90
20	1,5364	175
30,2	1,5252	255
40,3	1,5114	300
48,9	1,4998	345
58,9	1,4842	375
59,5	1,4837	379
62,6	1,4782	381
66,4	1,4713	383
69,7	1,4652	383
70,3	1,4640	—
75,0	1,4550	379
80,3	1,4428	355
90,4	1,4136	245
100	1,3698	—

Сирћетна киселина — пиридин, на 10° , 25° и 40° .

Мол. $\%$ сирћетне киселине	n_D^{10}	Δn^{10}	n_D^{25}	Δn^{25}	n_D^{40}	Δn^{40}	$\frac{dn}{dt} \times 10^5$ у интервалу $10^\circ - 40^\circ$
0	1,5149	—	1,5064	—	1,4980	—	55,3
10,2	1,5052	41	1,4971	39	1,4892	42	53,3
20,3	1,4955	84	1,4880	86	1,4802	87	51,0
30,3	1,4858	126	1,4786	128	1,4712	131	48,7
40,5	1,4755	165	1,4683	164	1,4614	170	47,0
49,9	1,4662	202	1,4593	202	1,4522	204	46,6
50,4	1,4658	205	1,4587	203	1,4520	208	46,0
60,8	1,4558	249	1,4490	248	1,4419	247	46,3
69,4	1,4472	283	1,4402	278	1 4331	274	47,0
71,8	1,4446	290	1,4376	284	1,4305	280	47,0
74,6	1,4412	295	1,4346	292	1,4273	285	46,3
75,8	1,4399	298	1,4330	293	1,4258	287	47,0
77,8	1,4374	301	1,4305	295	1,4232	287	47,3
79,8	1,4346	301	1,4276	293	1,4203	285	47,7
84,7	1,4261	284	1,4190	274	1,4122	270	46,3
89,5	1,4150	239	1,4082	232	1,4019	231	43,7
100	1,3758	—	1,3698	—	1,3638	—	40,0

Сирћетна киселина —
хинолин, $t = 25^\circ$

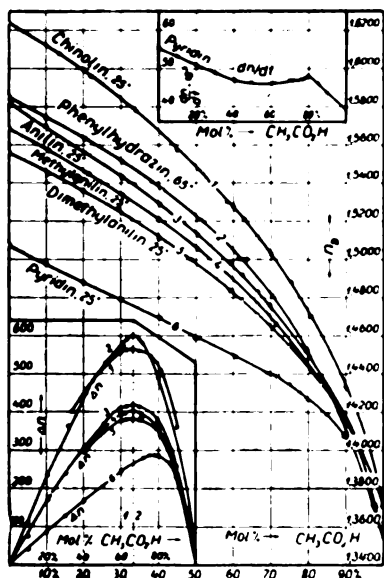
Мол. % сирћетне киселине	n_D^{25}	Δn^{25}
0	1,6239	—
13,4	1,6076	175
22,1	1,5960	280
34,0	1,5778	398
45,1	1,5584	480
51,4	1,5462	524
58,6	1,5306	552
60,0	1,5278	558
62,9	1,5210	564
66,7	1,5118	568
70,0	1,5030	563
75,4	1,4877	547
80,8	1,4702	510
89,8	1,4330	360
100	1,3693	—

Сирћетна киселина —
фенилхидрацин²⁾,
 $t = 65^\circ$

Мол. % сирћетне киселине	n_D^{65}	Δn^{65}
0	1,585	—
10	1,574	110
20,5	1,562	235
31,5	1,550	365
41,2	1,537	450
51,5	1,521	530
61,4	1,502	575
62,4	1,500	580
63,4	1,499	595
66,8	1,491	600
69,5	1,484	590
70,6	1,481	580
79,7	1,451	490
89,9	1,409	305
100	1,3537	—

Према Н. А. Пушкину и И. Риковском³⁾ смеше сирћетне киселине са пиридином, хинолином и фенилхидрацином при довољном охлађењу излучују кристална једињења еквимолекулског састава, док смеше с анилином излучују једињење

које се састоји из два мола киселине и једног мола анилина. Смеше са диметиланилином у опште не излучују једињење у кристалном стању. Ове супстанце стварају само механичке смеше.



Дијаграми индекса преламања течних смеша сирћетне киселине са различитим аминима.

n_D — индекс преламања.

Δn — одступање нађене вредности индекса преламања од израчунате по правилу мешања.

dn/dt — промена индекса преламања са променом температуре за 1° .

²⁾ Фенилхидрацин се врло лако оксидише на ваздуху, боји се тамно-црвено, и због тога се његов индекс преламања тешко може одредити тачно на вишим температурама. Због тога су вредности индекса преламања његових смеша наведене у таблицама само са три децимале.

³⁾ N. Puschin und J. Rikovski, Zeit. physik. Chem. (A) 161, 336 (1932).

Обратимо ли се сада дијаграмима индекса преламања ових система, видећемо да n -с криве иду конкавно према оси концентрације, тако да експериментално нађени индекс преламања знатно се разликује од израчунатог по правилу мешања. Максимум одступања (Δn) одговара на Δn -с дијаграму у систему сирћетна киселина—анилин смеси од 66,6 мол. % сирћетне киселине, т. ј. смеси истога састава, као и кристално једињење ових супстанца. Из овога се може закључити да биацетат анилина остаје непромењеног састава и у течној фази.

Од интереса је да и у смешама сирћетне киселине са хинолином и фенилхидрацином, које у кристалном стању излучују еквимолекулско једињење, највеће одступање Δn одговара концентрацији од 66,6 мол. % сирћетне киселине.

Истој концентрацији (66,6 мол. %) одговара максимум за Δn и у системима сирћетна киселина—метиланилин и сирћетна киселина—диметиланилин, премда се у последњем систему не излучује никакво кристално једињење.

Сам се по себи намеће закључак да у течној фази постоје и у четири последња система комплекси од два мола киселине и једног мола амина. Било би тешко приписати пукој случајности да максимум на дијаграмима одговара у сва четири система тачно једном те истом саставу, особито ако се узме у обзир да исти састав течног комплекса у систему сирћетна киселина—анилин стоји изван сваке сумње. Такав закључак постаје особито вероватан кад се сетимо да сирћетна киселина, као што и многе друге моно-карбонске киселине, ствара са различитим аминима и анорганским једновалентним базама соли баш овог типа, т. ј. један мол базе на два мола киселине.

Смеше сирћетне киселине и диметил-анилина из непознатих разлога не излучују овако једињење у кристалном стању—појава која се кадкада може опазити при испитивању молекулских једињења методом термиске анализе. Међутим за смеше сирћетне киселине са хинолином и фенилхидрацином мора се узети, да комплекс, које компоненте стварају у течној фази, по свом саставу безусловно се разликује од кристалног једињења истих компонената.

У систему сирћетна киселина-пиридин, где се у кристалном стању излучује еквимолекулско једињење, максимум на

Δn -с дијаграму одговара концентрацији од 75 мол. % киселине. Према томе није искључена могућност да сирћетна киселина са пиридином ствара у течној фази један комплекс од три мола киселине на један мол амина. Овај ретки тип комплекса са моно-карбонским киселинама дат је за систем амонијак-изовалеријанска киселина и можда за пиридин-мравља киселина ⁴⁾).

Резиме.

Одређен је индекс преламања за шест бинарних система, који се састоје с једне стране од сирћетне киселине, с друге од различитих амина (анилин, моно- и диметиланилин, хиолин, фенилхидрацин и пиридин). Показало се да су свих шест крива конкавне према оси концентрације.

Максимум на Δn — с дијаграму одговара у систему сирћетна киселина — пиридин смеши од 75 мол. % киселине, у осталим системима смеши од 66,6 мол. % киселине.

Из овога се може закључити:

1) да се у првих 5 система у течној фази налазе комплекси типа 2 мола киселине : 1 молу амина.

2) да у последња три система комплекси у течној фази имају други састав но у кристалној фази.

Господину др. И. Риковском, који нам је помагао при вршењу мерења и на овом месту се најлепше захваљујемо.

Београд, Хемиски Институт Медицинског Факултета.

Résumé.

Indice de réfraction des mélanges liquides avec acide acétique.

par N. A. Pušin et P. G. Matavulj.

Les auteurs ont déterminé l'indice de réfraction pour les six mélanges binaires constitués par de l'acide acétique et les différents amines (aniline, mono- et diméthylaniline, quinine, phénylhydrazine et pyridine). Ils ont constaté que les six courbes sont concaves par rapport à l'axe de concentration. Le maximum

⁴⁾ Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 1927, S. 126 ff., где су наведени многи примери једињења овога типа и многи литературни подаци.

sur le diagramme $\Delta n - c$ correspond pour le système acide acétique — pyridine au mélange de 75 mols % d'acide, et pour les autres systèmes au mélange de 66,6 mols % d'acide.

De ces résultats les auteurs tirent les conclusions suivantes:

1) dans les premiers 5 systèmes on trouve dans la phase liquide les complexes du type — 2 mols d'acide: 1 mol d'amine.

2) dans les trois derniers systèmes les complexes dans la phase liquide ont une composition différente de celle dans la phase cristalline.

Примљено 28 октобра 1932.

O okluziji kod taloženja

od

Bože Težaka.

Kod taloženja mnogih kemijskih spojeva talog je onečišćen supstancama prisutnim u mediju taloženja, i to bez obzira na slučaj, da li su te strane supstance teško ili lako topive. Po Kolthoff-u¹⁾ strane primese taloga mogu biti prouzrokovane: 1) stvaranjem mešanih kristala, 2) adsorpcijom za vreme kristalizacije i 3) adsorpcijom na izvanjoj površini taloženih čestica. Okluzijom naziva Kolthoff drugi slučaj, dakle adsorpciju za vreme kristalizacije. Očito je to shvaćanje vrlo blizu teoriji Balarew-a²⁾, koji uzima da je okluzija direktno u vezi s nastajanjem adsorpcionih slojeva kod kristalizacije. Mi ćemo u ovom radu izneti nekoliko primera, koji nas upućuju na mišljenje, da je okluzija vezana uz procese više slične koagulaciji, nego nekoj direktnoj kristalizaciji u smislu Balareva. Tako ćemo videti, da karakteristične pojave koagulacije nemamo samo kod taloženja vrlo teško topivih soli, ili kod taloženja iz vrlo velikih koncentracija, već skoro kod svih taloženja, koja dolaze u obzir u analitičkoj praksi.

Poznato je, da je Haber³⁾ rentgenografskim istraživanjem pokazao da čestice koagulovanog sola željezo-III-hidroksida pokazuju pravilnu unutarnju strukturu, dok brzo oboreni talog nema te pravilnosti. Haber uzima da kod taloženja možemo razlikovati brzinu „gomilanja“ (Häufungsgeschwindigkeit) i „redanja“ (Ordnungsgeschwindigkeit) molekila. Prva brzina bila bi uzrokovana molekularnim privlačnim silama, i dovođila bi do sakupljanja mo-

¹⁾ I. M. Kolthoff, Journ. phys. Chem., **36**, 860 (1932). ²⁾ D. Balarew, Koll. Beih., **30**, 249 (1930); **32**, 205, 304 (1931). ³⁾ F. Haber, Ber., **55**, 1717 (1922).

lekila u bezredne nakupine, dok druga imala bi biti rezultat sila, koje uslovljuju pravilnu strukturu kristalnih supstanci. Haber-ov rezultat mogli bi također protumačiti nalazom Odén-a⁴⁾, koji je mogao konstatovati, da povećavanjem koncentracije reakcionih komponenata brzina stvaranja taloga postaje sve veća, a uporedo da raste i broj taložnih centara prema formuli: $n = K(c_1 \cdot c_2)^\alpha$, gde je n ukupni broj stvorenih centara, c_1 i c_2 su koncentracije iona taložne reakcije, a α broj, koji bi imao biti ovisan o broju iona elementarne kristalne jedinice. Stvaranje sola uslovljeno je velikim razređenjem reakcionih komponenata i prema tome polaganim taloženjem supstance na maleni broj taložnih centara. Kod brzog taloženja iz sve većih koncentracija imamo mi stvaranje sve većeg broja precipitacionih ili kristalizacionih centara, te konačno možemo doći do koncentracija, kod kojih će taložena supstanca biti pretstavljena agregatima, koji su direktno sastavljeni iz vrlo sitnih prvenstveno stvorenih čestica. Tako postaje i razumljivo, da rentgenografska slika taloga, koji je dobiven iz sve viših koncentracija, pokazuje sve šire linije interferencije sve do njihovog delomičnog nestajanja. Širina naime linija interferencije, kod rentgenograma po Debye-Scherrer u, može se uzeti kao izvesna funkcija veličine primarnih čestica u sekundarnom agregatu (Scherrer i Staub⁵⁾). Veličina pak primarnih čestica zavisiće o koncentraciji iona reakcije i karakteru same taložene supstance. Tako povećanjem koncentracije reakcionih komponenata možemo dobiti rentgenogram za željezo-III-hidroksid bez linija interferencije, što je karakteristično za amorfan talog, dok na pr. barium-sulfat dobiven i iz najviših, obično upotrebljenih koncentracija reakcionih komponenata, pokazivaće verovatno još uvek u rentgenografskoj stici slabe linije. Ipak je barium-sulfat kod svih analitičkih metoda pretstavljen sekundarnim agregatima, a ne jednokristalima (Odén). Kristalinične supstance odlikovaće se tako s postojanošću linija interferencije, dakle — prema Haber-u — s velikom brzinom „redanja“ molekila, ili pak — prema Odén-u — s malim brojem iona, koji čine elementarnu kristalnu jedinicu.

Naravno je, da u jednom sekundarnom agregatu može da dođe do homogenizacije primarnih čestica, kako su to pokazali

⁴⁾ S. Odén, Arkiv för Kemi, Min. och Geol., 9, 23 (1926). ⁵⁾ P. Scherrer u. H. Staub, Z. phys. Ch., 154, 309 (1931).

Scherrer i Staub (loc. cit.) za čestice koagulovanog zlatnog sola. No općeno mi ćemo u najviše slučajeva nalaziti kod običajnog analitičkog taloženja na sekundarne strukture, kod kojih će još biti izražen individualitet primarnih partikula.

Kao još jedan prilog za tvrdnju, da je kristalizacioni, a još više taložni proces složene prirode, mogli bi spomenuti rad ve Traube-a i Behren a⁶⁾) o stabilitetu submikrona, i konačno Glazunov a⁷⁾), koji — štoviše — uzima, da ni kristalizacioni centri nisu direktno stvoreni, već da su i oni produkt agregacije većeg broja kristalnih nukleusa.

Nezavisno dakle, od teorije Smekal-a ili pak Ostwald-Buzágh-a⁸⁾) mi možemo ustvrditi, da kristali analitičke prakse u velikoj većini slučajeva nisu jednokristali već agregati kristalita. Kod kristaliničnih taloga imamo mi tako sličan slučaj taloženja kao i kod t. zv. amorfnihi taloga; i jedno i drugo taloženje sadržava vrlo karakteristične elemente koagulacije: stadij u kome imamo monodisperzan sistem, faze prelaznih polidisperznih sistema i — konačno — grubu suspenziju ili — više manje — jednoličan talog.

S te tačke gledišta mi ćemo pokušati razjasniti nekoliko karakterističnih fenomena okluzije kod taloženja barijum-sulfata. Za naš primer biće tako okluzija interpretovana kao adsorpciona pojava, gde strani okludovani ioni, odnosno molekili, čine adsorpcione filmove na česticama, koje su stvorene u izvesnom s'adiju taloženja.

Eksperimentalni deo.

Obzirom na predloženu teoriju o vezi okluzije sa procesom koagulacije biće od osobitog značenja ispitivanje okluzije u odnosu na razne količine, odnosno koncentracije reakcionih komponenata kod taloženja barijum-sulfata. Odstupanje od pravilnih rezultata kod promena količine određivanog sulfat- ili barijum-iona opaženo je mnogo puta kod taloženja u svrhe analitičkih određivanja. Ta odstupanja su svakako interesantna i mi ćemo njih najpre eksperimentalno ispitati. Premda je taloženje i u velikim

⁶⁾ W. v. Behren u. J. Traube, Z. phys. Ch., **146**, I (1930). ⁷⁾ A. Glazunov, Collect. Chechoslov., **3**, 76 (1931). ⁸⁾ Wo. Ostwald u. A. v. Buzágh, Koll. Z., **47**, 314 (1929).

koncentracijama bilo preporučivano u analitičke svrhe, ipak je ostalo neistraženo celo područje koncentracija, koje određuju metoda ekstremnih koncentracija⁹⁾ i ostale analitičke metode. Mi ćemo zato dati nekoliko eksperimentalnih podataka baš iz tog područja.

T A B E L A I.

Broj	Proračunata količina BaSO ₄ gr.	Nađena količina BaSO ₄ gr.	Pogreška u % SO ₄
1	0,0911	0,0929	+1,96
2	0,1822	0,1837	+0,80
3	0,2733	0,2746	+0,47
4	0,3644	0,3656	+0,32

Ovi i većina daljnjih eksperimentalnih podataka daju nam srednje vrednosti od najmanje triju određivanja. Taloženje kod rezultata tabele I. bilo je izvedeno na sledeći način: pipetirana otopina natrium-sulfata bila je isparena do suha na vodenoj kupelji; suhi zaostatak bio je otopljen u 10 ccm 10%-tne klorovodične kiseline i nato dodano 2 ccm 25%-tne otopine barijum-klorida; nakon digeriranja bilo je dodano 100 ccm vrele vode; posle pola sata stajanja na vodenoj kupelji bila je izvršena dekantacija kroz Berlin D 2 filter lončić; zaostali talog bio je promešan sa 50 ccm vode i ostavljen 10 minuta na vodenoj kupelji; konačno nakon filtracije talog je izapran sa 300 ccm hladne vode, žaren 10 minuta na Teclu plameniku i vagan iza dvosatnog stajanja u eksikatoru. Iz tih rezultata možemo razabrati fenomen sasvim suprotan, nego što bi ga očekivali u slučaju čistog taloga. Mesto izrazitijeg negativnog rezultata, zbog topivosti, kod manjih količina taloga, mi imamo ovde upravo obratan efekat. Za nas bi bio mnogo razumljiviji rezultat analogan podacima tabele II.

T A B E L A II.

Broj	Proračunata količina BaSO ₄ gr.	Nađena količina BaSO ₄ gr.	Pogreška u % SO ₄
5	0,0990	0,0960	— 3,03
6	0,2473	0,2450	— 0,93
7	0,4947	0,5000	+ 1,07

⁹⁾ V. Njegovan i V. Marjanović, Z. anal. Chem. **73**, 271 (1928).

Rezultati tabele II. su dobiveni na sledeći način: u 60 ccm otopine natrium-sulfata, koja je bila prethodno zakiseljena sa 10 ccm koncentrovane klorovodične kiseline, bilo je dodano iz pipete 50 ccm 2,5%-tne otopine barium-klorida; neposredno nakon taloženja bilo je dodano 300 ccm vode; iza petosatnog stajanja na vodenoj kupelji talog je bio otfiltrovao, izapran sa 200 ccm vrele vode i 10 minuta žaren.

Kontinuirani pad pozitivne pogreške kod rezultata tabele I., u vezi s povećanjem određivane količine sulfata, mogli bi u prvi momenat jedino protumačiti utecajem suviška otopine barium-klorida. Barium-klorid ostaje naime iza malih količina sulfata u priličnom suvišku. Da ispitamo i taj utecaj izvedena su dalnja određivanja, koja su prikazana tabelom III.

T A B E L A III.

Broj	ccm 2,5%-tna otopina BaCl ₂	Proračunata količina BaSO ₄ gr.	Nadena količina BaSO ₄ gr.	Pogreška proračunata na % SO ₄
8	2,0	0,2733	0,2746	+0,47
9	3,0	0,2689	0,2712	+0,81
10	4,0	0,2639	0,2725	+1,33
11	5,0	0,2689	0,2734	+1,66

Taloženja su vršena na isti način kao i kod rezultata tabele I. Razlika je samo u dodatku barium-klorida (druga kolona tabele III.). Uporedimo li tabele I. i III., to vidimo da se rezultati u glavnom podudaraju obzirom na zaključak o utecaju suviška barium-klorida. No ipak, gubici usled topivosti morali bi biti jače izraženi kod malih količina taloga, nego što je to slučaj kod rezultata tabele I. Da uistinu osim suviška barium-klorida deluju ovde i drugi faktori pokazaće nam dalnji rezultati. Da uklonimo utecaj suviška barium-klorida mi smo izvršili taloženja uvek jednakih količina sulfata s jednakim količinama barium-klorida. Menjali smo samo koncentraciju sulfatne otopine, dok je naknadnim dodavanjem vode iza taloženja bila uvek uspostavljena jednaka količina matičnog luga.

T A B E L A IV.

Broj.	Proračunata količina BaSO ₄ gr.	Nađena količina BaSO ₄ gr.	Pogreška u % SO ₄	Volum otopina Na ₂ SO ₄ u ccm
12	0,2473	0,2460	— 0,53	35
13	0,2473	0,2473	+ 0,00	70
14	0,2473	0,2499	+ 1,05	90

Način rada kod rezultata tabele IV. bio je sledeći. U vrelu otopinu natrium-sulfata, koja je bila prethodno zakiseljena sa 10 ccm klorovodične kiseline, bilo je uvek dodano 50 ccm 2,5%-tne otopine barium-klorida. Poslednja kolona tabele pokazuje nam volum otopine natrium-sulfata pre taloženja. Neposredno iza taloženja bilo je dodano toliko vrele vode da je ukupni volum bio 400 ccm. Nakon petsatnog stajanja na vodenoj kupelji talog je bio odfiltrovan, izapran sa 200 ccm vrele vode i 10 minuta žaren na Teclu plameniku.

Kako nas ti rezultati nesumnjivo upućuju na zaključak, da s većim razređenjem sulfatne otopine dolazi do jače okluzije, to snio opet s druge strane primorani, da u vezi s rezultatom sledećih određivanja napustimo misao o nekom jednostavnom odnosu okluzije i koncentracije reakcionih komponenata.

T A B E L A V.

Broj	Proračunata količina BaSO ₄ gr.	Nađena količina BaSO ₄ gr.	Pogreška u % SO ₄	Volum otopina Na ₂ SO ₄ u ccm
15	0,2473	0,2503	+ 1,21	20
16	0,2473	0,2460	— 0,53	35
17	0,2473	0,2499	+ 1,05	90
18	0,2473	0,2484	+ 0,43	140

Rezultati tabele V. bili su dobiveni na jednaki način kao i podaci tabele IV. Pogreške od nekoliko izvršenih određivanja pod jednakim uslovima najviše ako su se razlikovale za $\pm 0,5\%$, i tako nam uvek daju slična taloženja: maksimum, minimum, maksimum i t. d. Da se taj periodicitet ponavlja i prema višim koncentracijama pokazala su dalnja ispitivanja.

T A B E L A VI.

Broj	Proračunata količina BaSO_4 gr.	Nađena količina BaSO_4 gr.	Pogreška u $\% \text{-BaSO}_4$	Volum Na_2SO_4 otopina u ccm
19	0,6750	0,6810	+0,90	25
20	0,6750	0,6760	+0,14	30
21	0,6750	0,6856	+1,48	50
22	0,6750	0,6820	+1,04	80

Određivanja tabele VI. bila su vršena na sledeći način. Otopina natrium-sulfata bila je razređena na volum, koji je naznačen u poslednjoj koloni tabele VI. U tako razređenu sulfatnu otopinu bila je puštena iz pipete 5%-tna otopina barium-klorida; smeša obih otopina bila je mešana za vreme od jedne minute i nakon jedne minute stajanja bila je razređena na volum od 300 ccm. Nakon 20-satnog stajanja izvršeno je filtriranje kroz Berlin D I filter lončić; talog je posle filtriranja bio izapran deset puta vrelom vodom i konačno žaren pola sata u električnoj peći.

Kako razabiremo iz ovih rezultata, imamo mi jasno izražen periodicitet naših pogrešaka u zavisnosti s koncentracijom otopine natrium-sulfata.

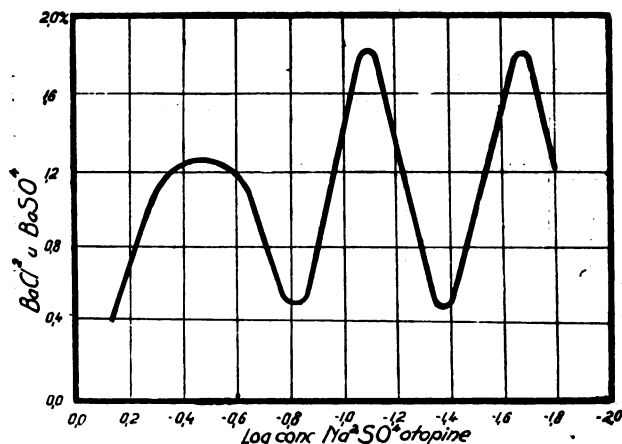
Objašnjenje tom interesantnom nalazu pokušaćemo dati u diskusiji naših podataka.

Diskusija.

Sakupimo li naše eksperimentalne rezultate na koordinatnom sistemu, uzimajući za apcise logaritme koncentracija jedne od reakcionih komponentata, a za ordinate nađene pogreške u postocima, to ćemo dobiti jasnu sliku periodične funkcije.

Naša slika I. prikazaće nam u idealizovanom obliku tu periodičku zavisnost. Koncentracija otopine barium-klorida bila bi 0,5 n.

Obzirom na činjenicu da naše pogreške mogu biti u prvom redu u vezi s okluzijom barium-klorida, to smo i mi mesto postotaka pogreške naznačili kao ordinate okluziju u postocima prema ukupnoj količini taloga.



Slika 1.

Mi smo u uvodu naglasili, da koagulacioni karakter taložnog procesa mora biti odgovoran za okluziju. U prvom ćemo redu dakle nastojati, da protumačimo naše eksperimentalne podatke u vezi sa stvaranjem agregata našeg taloga barium-sulfata.

Proces taloženja možemo interpretirati kao vrlo brzu koagulaciju, kod koje imamo u početku taloženja monodisperzan sistem vrlo velike koncentracije na čvrstoj fazi. Do pojave pak makroskopskih partikula imaćemo prelazne polidisperzne sisteme. Ti sistemi biće karakterizovani nastajanjem viših poliona postepenom agregacijom nižih. Tako će konačne čestice taloga predstavljati partikule nekog višeg, recimo n -tog stepena. Kod taloženja iz vrlo velikih koncentracija taj stepen biće također velik, i s razređenjem reakcionih komponentata on će postepeno opadati.

Kao najvažniji stadij za okluziju možemo uzeti poslednju agregaciju čestica ($n-1$) og stepena u čestice n -tog stepena. Taj stadij možemo označiti i kao fazu stvaranja Odén-ovih sekundarnih struktura. Za sastav naime partikula ($n-1$)-og stepena možemo reći da je prilično kompaktan, jer se talog u većini slučajeva peptizacijom raspada na te čestice.

Kod razređenja reakcionih komponentata mi imamo umanjivanje ukupnog broja stvorenih taložnih centara. Uz to imamo produljenje vremena agregacije pojedinačnih čestica nižih stepena u više polione. Prema tome ćemo morati kod tumačenja karakterističnog periodiciteta okluzije uzeti u obzir, da kod razređenja nastaje: (1) umanjivanje ukupnog broja kristalizacionih centara,

2) produljenje agregacionog vremena kod stvaranja čestica viših stepena, 3) veća mogućnost rasta kristalizacionih centara, 4) povećavanje čestica nižih stepena i 5) postepeno umanjivanje mogućnosti stvaranja čestica viših stepena.

Direktan indikator za umanjivanje stepena agregacije partikula najvišeg stepena, dakle konačnih čestica našega taloga, biće nam sama okluzija. Okluzija naime mora biti ovisna o vremenu stvaranja tih čestica. Mi moramo pretpostaviti, da se čestice nižih stepena stvaraju toliko brzo, da na njihovim površinama nije još dospela da se uspostavi konačna adsorpciona ravnoteža prema stranim ionima, koji su prisutni u mediju taloženja. Kod stvaranja pak čestica najvišeg stepena postaje agregaciono vreme toliko dugo, da ćemo imati mogućnost stvaranja potpuno razvijenih adsorpcionih filmova na površinama agregiranih partikula prvog nižeg stepena. Tako će nam svaki maksimum naše okluzione krivulje predstavljati koncentracije reakcionih komponenata, kod kojih agregaciono vreme stvaranja naših čestica najvišeg stepena dozvoljava uspostavljanje slične adsorpcione ravnoteže na površinama čestica (n-1)-og i tog najvišeg n-tog stepena. Na minimumima imaćemo pak koncentracije, kod kojih prestaje stvaranje čestica nekog višeg reda, a agregaciono vreme stvaranja partikula prvog nižeg stepena je još suviše kratko za uspostavljanje spomenutih adsorpcionih filmova. Kod čestica nižih stepena moramo još uzeti u obzir, da oko čestica postoji difuzni granični sloj molekila i iona same taložene supstance. Taj sloj biće razmerno velik prema partikulama i njime će biti naročito olakšano agregiranje i homogeniziranje tih čestica, a uz to vrlo otežano onečišćenje njihovih međupovršina sa stranim ionima.

Da bolje ilustrujemo uzećemo da su čestice taloga, koji je taložen iz 0,6 normalne otopine natrium-sulfata (prvi minimum), predstavljene sa partikulama, recimo, sedmoga stepena. Te čestice nastale bi direktnom agregacijom izvesnog broja partikula šestog stepena. Agregiranje ovih poslednjih bilo bi toliko brzo kod spomenute koncentracije Na_2SO_4 -otopine, da bi bila nemoguća adsorpcija stranih iona na njihovim površinama. Kod taloženja iz 0,2 normalne otopine (prvi maksimum) vreme stvaranja čestica sedmog stepena dozvoljavalo bi adsorpciju stranih iona na površinama partikula šestog stepena. Kod taloženja iz 0,1 normalne otopine natrium sulfata (drugi minimum) prestaje stvaranje čestica sedmog stepena, a agregaciono vreme stvaranja partikula šestog stepena

je toliko kratko, da još nemamo adsorpcioni sloj stranih iona na površinama čestica petog stepena. Kod taloženja iz sve većih razređenja to zbivanje bi se dalje ponavljalo, i mi bi mogli ukratko reći da je naš periodicitet okluzije direktan indikator postepene promene strukture našeg taloga od strukture kristaliničnog agregata u strukturu jednokristala.

Tim izloženim prilikama bio bi u glavnom protumačen naš periodički karakter okluzione krivulje, a njime bile bi također razjašnjene mnoge poteškoće kod analitičkih taloženja uopće.

O primeni našeg tumačenja na konkretne primere iz analitičke prakse diskutovaćemo drugom zgodom

Izvod.

I. Eksperimentalno je ispitana zavisnost gravimetrijske pogreške o koncentraciji otopine natrium-sulfata kod taloženja barij sulfata.

II. Nađeno je, da ta zavisnost pokazuje periodički karakter.

III. Eksperimentalni rezultati su protumačeni izloženom teorijom o koagulacionom karakteru taložnog procesa.

Većina eksperimentalnih rezultata bila je izrađena u Zavodu za analitičku hemiju tehničkog fakulteta u Zagrebu. G. prof. Njegovanu zahvaljujem se na susretljivosti, koja mi je bila ukazana za vreme moga rada u njegovom institutu.

Hemijski laboratorij Zavoda Obilićevo, Kruševac.

Summary.

Occlusion by precipitates.

By Božo Težak.

I. It was examined experimentally the gravimetric error in relation to the concentration of the solution of sodium sulphate employed by precipitation of barium sulphate.

II. It was found that this relation is of periodic character.

III. This result finds a ready interpretation if it is assumed that the precipitation is a very similar process to the coagulation.

The periodicity of occlusion is considered as a result of the gradual change of structure of the precipitate in relation to the concentration change of the reacting components.

The Chemical Laboratory, Institut Obilićevo, Kruševac.

Примљено 25 новембра 1932 г.

Ravnoteža u binarnim sistemima s eritritom kao komponentom

ОД

N. A. Pušina i M. Deželića.

Od binarnih sistema s eritritom, čini se, da je do sada bio istražen samo jedan sistem i to eritrit—voda¹⁾). U niže navedenoj radnji istražena je ravnoteža, pomoću metode termijske analize, u sistemima, koji su sastavljeni s jedne strane od eritrita, a s druge strane od o- i p-fenilendiamina, karbamida, uretana, fenola, rezorcina, benzojeve i cimetine kiseline, mono- i trikloroctene kiseline, pikrinske kiseline, palmitinske i drugih masnih kiselina, manita i antimontribromida. Određene su krivulje potpunog ohlađivanja i trajanje kristalizacije kod temperatura potpunog skrutavanja. Radi kontrole je određivana, po potrebi, također temperatura kod koje se počinju topiti kristalizovane mješavine i kod koje izčeznu i posljednji kristali.

U niže navedenim tablicama znače:

- t_1 — temperaturu ispadanja prvih kristala iz mješavine,
 t_2 — temperaturu eutektičke odnosno potpune kristalizacije,
 z — trajanje eutektičke odnosno potpune kristalizacije za 1 gr. supstance, izraženo u minutama.

T A B L I C A 1. Eritrit — manit.

Mol % manita	0	10	16	20	30	40
t_1	118	114,5	112	111	121,5	131
t_2	—	110	111	111	111	109
z	—	0,8	1,4	2,0	1,6	1,1

¹⁾ Pushin and Glagoleva, Journ. Chem. Soc. London **121**, 2813 (1922).

Mol % manita	50	60	70	80	90	100
t_1	140	147	152	157	161	164
t_2	100	100	80	85	—	—
z	0,8	0,7	—	—	—	—

T A B L I C A 2. Eritrit — fenol.

Mol % fenola	0	10	20	30	40	50
t_1	118	114,5	112	110	108	105,5
t_2	—	—	33	32	33	36
z	—	—	—	0,4	0,4	0,8

Mol % fenola	60	70	80	90	100	
t_1	103,2	98	88	69	41	
t_2	37	37	37	38	—	
z	1,2	1,5	1,7	2,2	—	

T A B L I C A 3. Eritrit — rezorcina.

Mol % rezorcina	0	10	20	30	40	50
t_1	118	114	110	105	98	89,5
t_2	—	74	74	77,5	78	79
z	—	—	0,8	1,0	1,4	1,6

Mol % rezorcina	60	70	80	90	100	
t_1	80	85	94	102,5	111	
t_2	79	79	65	—	—	
z	1,9	1,5	1,0	—	—	

T A B L I C A 4. Eritrit — monohloroctena kiselina.

Mol % monohloroctene kis.	0	10	20	30	40	50
t_1	118	114	110	105	98	89
t_2	—	—	—	—	—	—
z	—	—	—	—	—	—

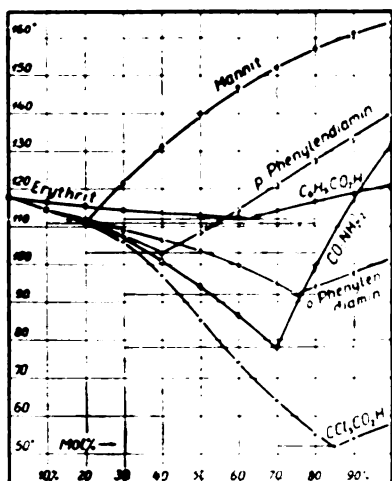
Mol % monohloroctene kis.	60	70	80	90	100	
t_1	78	66	44,5	55	62	
t_2	32	36	44,5	43,5	—	
z	1,0	1,6	2,0	1,0	—	

T A B L I C A 5. Eritrit — trihloroctena kiselina.

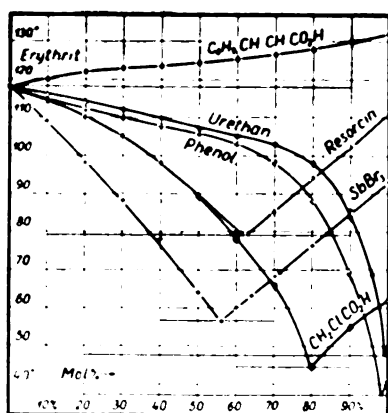
Mol % trihloroctene kis.	0	10	30	40	50	60	70	80	85	90	100
t_1	118	114	106	97	85	74	64	55	52	54	58

T A B L I C A 6. Eritrit — palmitinska kiselina

Mol % palmitinske kis. .	0	10	20	30	40	50
donji sloj — t_1 .	118	118	118	118	118	118
z .	—	1,7	1,2	0,8	0,5	0,4
gornji sloj — t_1 .	—	58	58	58	58	58
z .	—	—	—	0,6	0,8	1,0
Mol % palmitinske kis. .	60	70	80	90	100	
donji sloj — t_1 .	118	118	118	118	—	
z .	0,3	—	—	—	—	
gornji sloj — t_1 .	58	58	58	58	58	
z .	1,2	1,3	1,6	2,1	—	



Sl. 1.



Sl. 2.

T A B L I C A 7. Eritrit — benzojeva kiselina.

Mol % benzojeve kis. .	0	10	20	30	40	50
t_1	118	116,5	115,5	114,2	113,5	113
t_2	—	—	—	111,5	112	112
z	—	—	—	0,8	1,0	1,2
Mol % benzojeve kis. .	60	65	70	80	90	100
t_1	112,6	112,9	114,2	116,5	118,5	121
t_2	112	112	112	110	—	—
z	1,2	1,3	0,8	—	—	—

T A B L I C A 8. Eritrit — cimetna kiselina.

Mol % cimetne kis. .	0	10	20	30	40	50
t_1	118	120	122	123	123,5	124,5
t_2	—	118	118	118	118	117
z	—	2,3	1,7	1,4	1,0	0,7

Mol % cimetne kis.	60	70	80	90	100
t ₁	125,5	126,5	128	130	132
t ₂	116	110	106	105	—
z	—	—	—	—	—

T A B L I C A 9. Eritrit — karbamid.

Mol % karbamida	0	10	20	30	40	50
t ₁	118	114,5	111,5	107	101	94
t ₂	—	—	—	59	67	75
z	—	—	—	—	0,7	0,9
Mol % karbamida	60	70	80	90	110	
t ₁	86,5	78	99	117	132	
t ₂	77	78	77	74	—	
z	1,3	1,5	0,9	—	—	

T A B L I C A 10. Eritrit — uretan.

Mol % uretana	0	10	20	30	40	50
t ₁	118	116	114	112	110	107
t ₂	—	—	41	44	45	47
z	—	—	0,3	0,9	1,4	1,6
Mol % uretana	60	70	80	90	96	100
t ₁	105	103	98	84	69	49
t ₂	47	47	47	48	48	—
z	1,8	1,8	2,9	3,0	—	—

T A B L I C A 11. Eritrit — o-fenilendiamin.

Mol % o-fenilendiamina	0	10	20	30	40	50
t ₁	118	114,5	112	109	106,5	103,5
t ₂	—	—	89	90	92	92
z	—	—	—	0,4	0,8	1,0
Mol % o-fenilendiamina	60	70	75	80	90	100
t ₁	99,7	95	92	94	97,5	102
t ₂	92	92	92	92	—	—
z	1,3	1,6	—	1,3	—	—

T A B L I C A 12. Eritrit — p-fenilendiamin.

Mol % p-fenilendiamina	0	10	20	30	40	50
t ₁	118	114	110,5	107	103	108,5
t ₂	—	—	103	102	103	103
z	—	—	0,5	0,7	1,2	1,0
Mol % p-fenilendiamina	60	70	80	90	100	
t ₁	114,5	121	127,5	133	140	
t ₂	102	90	77	—	—	
z	0,8	0,6	0,4	—	—	

T A B L I C A 13. Eritrit — antimontribromid.

Mol % antimontribromida	0	10	20	30	40	50	56
t_1	118	109	98	88	78	64	56,5
t_2	—	—	—	—	56,5	51	56,5
Mol % antimontribromida	60	64	70	80	90	100	
t_1	60	63	68	76,5	86	93	
t_2	—	51	49	—	—	—	

Kako se iz tablica 1—13. i slika 1. i 2. vidi, može se istražene sisteme razdijeliti u dvije skupine.

U prvu skupinu pripadaju sistemi, koji sastoje iz eritrita te o- i p-fenilendiamina, karbamida, rezorcina, benzojeve kiseline, mono i trikloroctene kiseline i antimontribromida.

U svim tim sistemima sastoje dijagrami stanja iz dviju grana, koje se sijeku u jednoj eutektičkoj tački. Eutektičke tačke imaju koordinate u sistemu:

1. eritrit — o fenilendiamin: 75 mol. % o-fenilendiamina i 92°;
2. eritrit — p-fenilendiamin: 41 mol. % p-fenilendiamina i 103°;
3. eritrit — karbamid: 70 mol. % karbamida i 78°;
4. eritrit — rezorcin: 61 mol. % rezorcina i 79°;
5. eritrit — benzojeva kiselina: 62 mol. % benzojeve kiseline i 112°;
6. eritrit — monohloroctena kiselina: 80 mol. % monohloroctene kiseline i 44,5°;
7. eritrit — trihloroctena kiselina: 85 mol. % trihloroctene kiseline i 52°;
8. eritrit — manit: 20 mol. % manita i 111°;
9. eritrit — antimon tribromid: 56 mol. % antimontribromida i 56,5°.

U svim gore navedenim sistemima, osim u 7. i 9. bio je položaj eutektičke tačke kontroliran i određivanjem trajanja kristalizacije pojedinih mješavina kod eutektičke temperature. U sistemu eritrit — trihloroctena kiselina bilo je teško, radi znatnog preohladjivanja, odrediti temperaturu ispadanja prvih kristala. Radi toga se točno određivala temperatura potpunog topljenja mješavina.

U drugu skupinu pripadaju sistemi, koji sastoje s jedne strane iz eritrita, a s druge strane iz uretana, fenola i cimetne kiseline. U ta tri sistema sastoje dijagrami stanja iz jedne grane. U prva dva sistema spušta se krivulja lagano sve do 80 mol. %

odnosno 70 mol. % druge komponente, a nakon tih koncentracija pada strmo. U ova tri sistema mogla se primjetiti kod svih istraženih smjesa temperatura kristalizacije laglje topive komponente.

Na temelju istraženih dijagrama stanja može se zaključiti, da eritrit s gore spomenutih dvanaest komponenta ne stvara niti određene spojeve niti krute otopine. U kristalizovanom stanju stvara eritrit sa spomenutim supstancama samo mehaničke smjese.

Eritrit (glicerin, manit) — palmitinska, (stearinska, oleinska, elaidinska, pikrinska) kiselina.

Ovi su sistemi od interesa, jer je eritrit po svojoj kemijskoj prirodi blizu glicerinu, a potonji stvara s palmitinskom i drugim masnim kiselinama estere, koji u biologiji i tehnici imaju veliko značenje. Našlo se, da se eritrit ne miješa s palmitinskom kiselinom niti u kristaliničnom niti u tekućem stanju. Isto se tako vlada eritrit prema stearinskoj, oleinskoj, elaidinskoj i pikrinskoj kiselini.

Nadalje su bile istražene kombinacije glicerina s palmitinskom stearinskom i oleinskom kiselinom, te manita s palmitinskom i stearinskom kiselinom. U svim kombinacijama triju alkohola s gore navedenim kiselinama nastaju u tekućem stanju dva sloja koji se međusobno ne miješaju. U donjem sloju nalazio se uvijek specifički teži alkohol (glicerin, eritrit, manit), a u gornjem sloju kiselina.

Kao primjer navedeno je u tablici 6. sistematsko istraživanje sistema eritrit—palmitinska kiselina. Mjerena je temperatura kristalizacije u oba sloja. Budući da se kod kristalizacija obih komponenta nije moglo primijetiti sniženje temperature, mora da je njihovo međusobno otapanje, u koliko uopće postoji, veoma neznatno.

Izvod.

Metodom termijske analize ispitani su razni binarni sistemi, koji imaju kao jednu komponentnu eritrit. Ustanovljeno je:

1. da eritrit sa o- i p-fenilendiaminom, karbamidom, uretanim, fenolom, rezorcinom, benzojevom i cimetnom kiselinom, mono- i trihloroocetnom kiselinom, manitom i antimontribromidom

u kristaliničnom stanju ne stvara ni određene spojeve, ni krute otopine, već stvara samo mehanijske smjese;

2. eritrit se s palmitinskom, stearinskom, oleinskom, elaidinskom i pikrinskom kiselinom ne miješa niti u tekućem stanju i stvara sa spomenutim komponentama dva tekuća sloja. Slično kao eritrit vlada se manit prema palmitinskoj i stearinskoj kiselini, a glicerol prema palmitinskoj, stearinskoj i oleinskoj kiselini.

Résumé.

L'équilibre dans les systèmes binaires, avec l'érythrite comme partie constituante.

par N. A. Pušin et M. Deželić.

Par la méthode d'analyse thermique les auteurs ont étudié les différents systèmes binaires, dont un des constituants a été l'érythrite. On a trouvé:

1) que l'érythrite avec les o- et p-phénylen-diamine, la carbamide, l'uréthane, le phénol, la résorcine, les acides benzoïque, mono- et trichlor-acétiques, la mannite et le tribromure d'antimoine à l'état cristallin ne forme ni des composés définies, ni des solutions solides, mais seulement des mélanges mécaniques.

2) L'érythrite ne se mélange pas, même à l'état liquide, avec les acides palmitique, stéarique, oléique, élaïdique et picrique, mais forme avec ces corps deux couches liquides. La mannite se comporte semblablement avec les acides palmitiques et stéarique, de même que la glycérine par rapport aux acides palmitique, stéarique et oléique.

Примљено 4 октобра 1932.

Kemijska analiza Zdravilnog vrela u Slatini Radenci

od

Stanka S. Miholića.

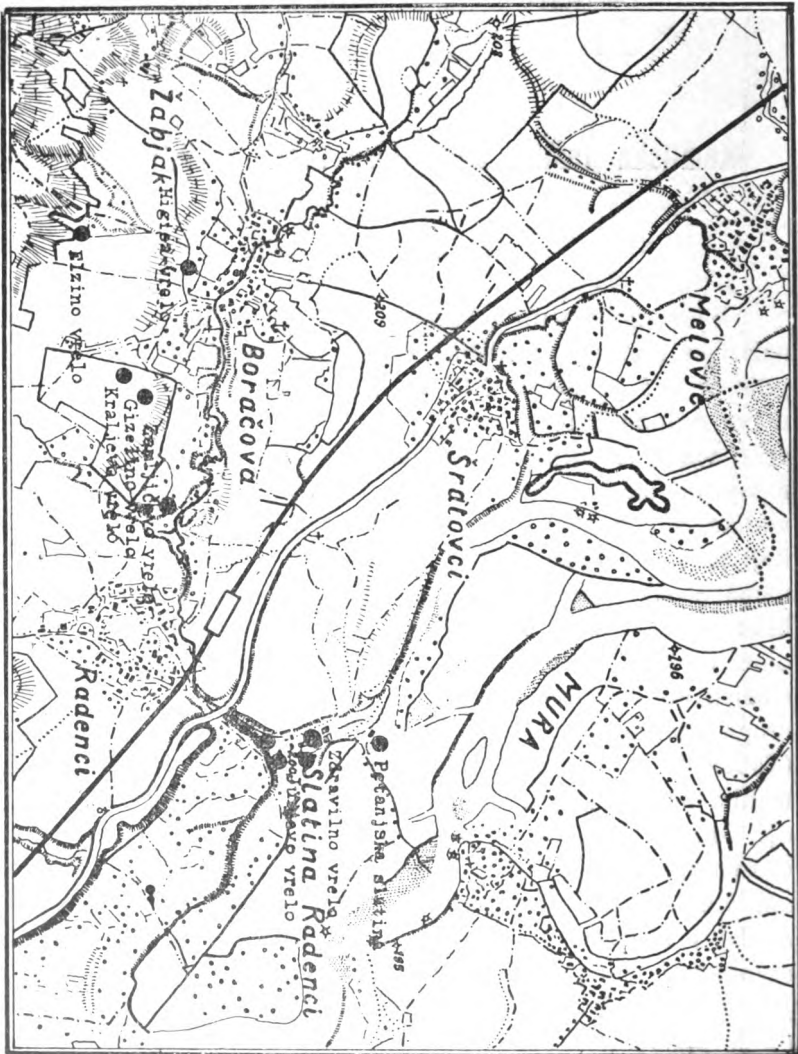
Sjeverno-istočno od područja alkaličnih kiselica u Boračovi ¹⁾ nalazi se područje alkaličnih kiselica Slatine Radenci (vidi sl. 1.), gdje se već početkom XIX. stoljeća u starom koritu rijeke Mure u podvodnom terenu nalazilo primitivno drvenim okvirom zahvaćeno vrelo. Austrijska kupališna knjiga iz g. 1862. ²⁾ kaže, da se u mjestu Radenci nalazi željezovita kiselica sa nešto sumpornog vodika, a u okolini da imadu navodno još tri vrela. *Dr. K. Henn*, koji je vrelo istražio još g. 1834., proveo je u šesdesetim godinama prošlog stoljeća prvo bušenje u tom području do u dubinu od 17,5 m, a završio ga g. 1869. nakon rada od četiri godine. Ovo je vrelo kasnije prozvano *Zdravilnim vrelom*. Prvu analizu vode iz tog vrela izveo je sam *Dr. K. Henn* (Tabela I, 1), druga analiza iz g. 1871. potječe od *Prof. Dr. J. Mitteregger-a* (Tabela I, 2). G. 1892. provedene su preinake na prvobitnim kaptažnim uređajima, bušotina je produbljena na 26,5 m, a dobivanje vode racionalnije je udešeno ³⁾. Te naprave postoje i danas. U to doba pada i treća analiza izvedena od *Prof. A. F. Reibenschuh-a* g. 1892. (Tabela I, 3). G. 1924. analizirali su vrelo *H. Mohorčič* i *K. Cazafura* (Tabela I, 4). Osim ovog glavnog vrela otvoreno je tečajem vremena bušenjem još nekoliko vrela kao *Jurjevo vrelo*, *Vrelo u vrtu* i *Vrelo u parku*, koja i danas postoje, pa se djelomice i upotrebljavaju, dok *Novo vrelo* i *Vrelo na livadi* više ne postoje. Sjeverno od Slatine Radenci leži *Petanjska*

¹⁾ Гласник Хемиског друштва Краљевине Југославије, 3, (1932), 43

²⁾ Dr. A. Härdtl, Die Heilquellen und Kurorte des Oesterreichischen Kaiserstaates Wien 1862. Str. 450. ³⁾ Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 23, (1886), 109.

slatina. Analize svih tih vrela pokazuje Tabela I, 5—10. Osim Vrela na livadi i donekle Jurjevog vrela, koja se i koncentracijom i sastavom odvajaju od ostalih uslijed veće ili manje primjese

Sl. 1. Alkalitične kiselice u okolici Slatine Radenci. Mjerilo 1:30.000. Topografski detalji prema sekciji 1:25.000 broj 5336/1.



vode temeljnice, sva se ostala vrela i po svom sastavu i po svojoj koncentraciji vrlo dobro podudaraju, što je lako razumljivo, ako se uzme u obzir, da se tlo sastoji dobrim dijelom iz aluvijalnih nanosa šljunka.

T A B E L A I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na	33,29	33,23	33,51	34,09	32,87	33,97	34,01	33,92	20,80	34,24
K	0,96	1,64	2,94	2,88	2,35	3,39	2,95	3,09	3,18	2,06
Li	0,07	0,16	0,12	0,10	0,05	0,01	0,06	0,06		0,02
Ca	4,01	3,71	3,36	3,03	4,36	3,04	3,03	3,03	10,40	3,88
Mg	1,77	1,76	1,38	1,14	1,56	1,31	1,29	1,31	3,86	1,23
Cl	8,08	7,58	8,04	8,23	8,82	8,10	7,99	7,97	3,39	8,25
Br		0,40		0,01						
J		0,67				0,01				0,01
SO ₄	4,12	4,58	4,38	6,26	2,38	4,32	5,12	5,09	4,44	2,61
CO ₃	46,67	45,69	45,58	43,73	46,44	45,21	44,70	44,79	49,72	46,66
NO ₃										0,02
PO ₄					0,02	0,04	0,15			0,01
S				0,01						
SiO ₂	0,71	0,39	0,42	0,36	0,88	0,40	0,45	0,35	2,95	0,79
Al ₂ O ₃	0,02	0,07	0,02	0,01	0,13	0,02	0,08	0,19	0,41	0,01
Fe ₂ O ₃		0,12	0,25	0,14	0,17	0,18	0,17	0,20	0,85	0,21
Salinitet (u 1000 dijelova vode)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Slobodni CO ₂	4,903	4,866	4,748	5,835	2,989	5,141	5,498	5,459	0,9800	4,202
Temperatura	1,733	2,009	3,052	2,019	2,47	3,579	2,282	2,391	1,914	3,764
			12,6°	12,7°	12,8°	13°	11,5°	13,2°	13,5°	12,2°

1. Zdravilno vrelo. Analiza Dra. C. F. Henn-a od g. 1869. (Dr. C. F. Henn, *Der Sauerbrunnen zu Radein in Steiermark*. Leipzig 1870.).

2. Zdravilno vrelo. Analiza Dra. Josefa Mitteregger-a od g. 1871. (Dr. Josef Mitteregger, *Chemische Analyse des Radeiner Sauerbrunnen*. Wien 1872.).

3. Zdravilno vrelo. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a od g. 1892* (*Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. 30, 1893, 361).

4. Zdravilno vrelo. Analiza H. Mohorčiča i K. Cazafure od g. 1924. (Глас Српске Краљевске Академије у Београду, 113, 1924, 108).

5. Jurjevo vrelo. Analiza Prof. A. F. Reibenschuh-a od g. 1904. (Dr. Josef Höhn, *Bad Radein und seine Quellen*. 3. A. Wien 1914. Str. 58).

6. Vrelo u vrtu. Analiza C. kr. općeg zavoda za istraživanje životnih namirnica u Grazu od g. 1905. (Originalna analiza u rukopisu).

7. Vrelo u parku. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a od g. 1905- (Originalna analiza u rukopisu).

8. Novo vrelo. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a od g. 1897. (*Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*, 34, 1897, 182).

9. Vrelo na livadi. Analiza Prof. Dra. A. F. Reibenschuh-a od g. 1900. (Originalna analiza u rukopisu).

10. Petanjska slatina. Analiza Prof. Dra. M. Sameca i Doc. Dra. L. Guelz-a od g. 1931. (Originalna analiza u rukopisu).

U nastavku u g. 1931. započetih radova u području alkalnih kiselica Slatine Radenci istraženo je kao drugo vrelo *Zdravilno vrelo* u Slatini Radenci. Vrelo nalazi se u aluvialnoj ravnici u starom koritu rijeke Mure neposredno pod starom obalom, koja se još opaža kao obronak od ca 4 m visine. Vrelo leži u sredini lječilišnog rajona. Visina nad morem (Cf. specijalnu kartu 1 : 75.000 br. 5356.) iznaša 200 m. Vrelo izgrađeno je kao bunar 5.57 m dubok i 3.78 m širok. Na dnu bunara nalazi se bušotina. Ukupna dužina svih tih naprava iznaša 26.5 m. Temperatura vode mjerena na dnu bunara 21. septembra 1931. iznašala je 12.6°C. Istoga dana uzet je i uzorak vode za analizu. Voda je bistra, bez boje i mirisa, okusa lužnato-slanog, reakcije alkalne (lakmus) i burno razvija mjehuriće ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje analiza na str. 169.

Usporedimo li dosadanje analize Zdravilnog vrela iz g. 1869. (Tabela I, 1), 1871. (Tabela I, 2), 1892. (Tabela I, 3) i 1924. (Tabela I, 4) razabiremo, da se vrelo u više od šesdeset godina u svom sastavu nije promijenilo. Tek je litija nađeno nešto manje, što se međutim nema pripisati toliko promjeni samog vrela, koliko razlici u analitičkim metodama¹⁾. Po svom kemijskom sa-

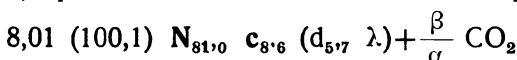
¹⁾ Cf. Dr. J. König, *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel*. 4. A. Sv. III. 3. Berlin 1918. Str. 665. i Dietrich-Kaminer, *Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie*. Sv. I. Leipzig 1916. Str. 214.

ANALIZA

Zdravilnog vrele u Slatini Radenci.

Spec. težina: 1.00686 (kod 0°/0°C) Temperatura: 12.6°C				
1 kg. vode sadržaje				Preračunano u postotcima krute tvari:
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				
Natrija (Na ⁺)	1,875	81,52	81,52	Na 34,12
Kalija (K ⁺)	0,1594	4,077	4,077	K 2,900
Litija (Li ⁺)	0,001057	0,1523	0,1523	Li 0,0192
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0,1717	4,286	8,572	Ca 3,124
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0,06965	2,864	5,728	Mg 1,267
Stroncija (Sr ⁺⁺)	0,001214	0,01064	0,02128	Sr 0,0221
Barija (Ba ⁺⁺)	0,0000199	0,00014	0,00028	Ba 0,0004
Mangana (Mn ⁺⁺)	0,0003902	0,00710	0,01421	Mn 0,0071
Cinka (Zn ⁺⁺)	0,0000248	0,00038	0,00076	Zn 0,0005
Olova (Pb ⁺⁺)	0,0000088	0,00004	0,00008	Pb 0,0002
Aniona:			100,1	Cl 8,426
Hlora (Cl ⁻)	0,4631	13,06	13,06	Br 0,0335
Broma (Br ⁻)	0,001839	0,02301	0,02301	J 0,0058
Joda (J ⁻)	0,000317	0,00250	0,00250	SO ₄ 5,122
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0,2815	2,930	5,860	CO ₃ 44,20
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	4,939	80,96	80,96	NO ₃ 0,2218
Nitrata (NO ₃ ['])	0,01219	0,1966	0,1966	SiO ₂ 0,3921
Koloidalno otopljenih oksida:			100,1	TiO ₂ 0,0002
Kremljevitog oksida (SiO ₂)	0,02155	0,3574		Al ₂ O ₃ 0,0224
Titanovog oksida (TiO ₂)	0,000013	0,00016		Fe ₂ O ₃ 0,1190
Alumin oksida (Al ₂ O ₃)	0,001231	0,01205		100,00
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,006542	0,04097		
Ukupno:	8,006	190,50		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	5,496			
Isparni preostatak:	5,564			
Sulfatna kontrola:				5,496
Računom:	7,115			
Nađeno analizom:	7,181			
Slobodan ugljikov dvokis (CO₂)	3,002			

slavu voda ide u red mješovitih (alkalično-muriatičko-saliničnih) kiselica sa pretežitim alkaličnim karakterom. Prema internacionalnoj klasifikaciji¹⁾ vodu karakterizuje sastav: **natrij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija $N/1000=200$; Na 81,5; Ca 8,6; Mg 5,7; Cl 13,1; SO_4 5,9; HCO_3 81,0. Reakcija alkalična. Po Knett-ovoj klasifikaciji²⁾ spada voda među natronove vode tipa



Kod poredbe sa analizom Kraljevog vrela u Boračovi³⁾ opažamo, da Zdravilno vrelo uz veću ukupnu koncentraciju $N/1000=200$ prema $N/1000=138$ za Kraljevo vrelo pokazuje i veću koncentraciju Na, Cl i HCO_3 jona, dok je koncentracija Ca, Mg i SO_4 jona kao elemenata, koji potječu iz vode temeljnice praktički ista. Od ostalih elemenata sadržani su kod Zdravilnog vrela elementi magmatičke metalizacije (Zn, Pb, Li) u nešto manjoj količini, nego u Kraljevom vrelu, dok elementi biogenog porijekla (J, Br, NO_3) do'aze u nešto većoj količini. Ipak te razlike nisu tolike, da bi dozvoljavale kakve dalekosežnije zaključke u pogledu razlika u genezi obaju vrela. Prema tome sve ono, što je rečeno za genezu mineralne vode Kraljevog vrela, vrijedi u punoj mjeri i za mineralnu vodu Zdravilnog vrela.

Hemijsko odelenje, Centralni higijenski zavod, Beograd.

Zusammenfassung.

Chemische Analyse der Heilquelle in Slatina Radenci.

von Dr. Stanko S. Miholić.

Das Wasser der Heilquelle in Slatina Radenci (Radeiner Sauerbrunn) wurde einer Neuanalyse unterworfen (Seite 171), die eine gute Uebereinstimmung mit den älteren von 1869 bis 1924 ausgeführten Analysen zeigt. Zu den in den älteren Analysen bestimmten Bestandteilen treten in der neuen Analyse noch Bestimmungen von Sr, Ba, Zn, Pb und NO_3 hinzu, von denen die Anwesenheit von Zn und Pb auch genetisch von gewissem Interesse ist. (Vgl. Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie, 3, [1932], 43.).

Примљено 5 августа 1932.

¹⁾ International Register of Spas and Medicinal Waters. London 1931. Str. 4.

²⁾ Oesterreichisches Bäderbuch. Wien 1928. Str. 62.

³⁾ Гласник Хемиског друштва Краљевине Југославије, 3, (1932), 49.

Један нов реагенс за идентификовање разних алкалоида

од

М. Ст. Мокрањца.

За доказивање алкалоида постоје две врсте реагенција: имамо опште реагенције, које нам служе за утврђивање присуства алкалоида у опште, и специјалне реагенције, које служе за идентификовање појединих алкалоида. Ове последње су нарочито важне у аналитичком погледу код испитивања алкалоида.

Ова последња група реагенција даје се појединим алкалоидима специфичне реакције, по којима идентификујемо алкалоиде. Те специфичне реакције најчешће су колоричне природе. У овој групи специјалних реагенција разликујемо такође две подгрупе. Имамо реагенција, које дају специфичне реакције само са једним јединим алкалоид м. Овакви случајеви су изузетни. Међутим најчешће ове специфичне реагенције дају различите, специфичне реакције са већим бројем алкалоида. У ову групу реагенција долазе нарочито у обзир соли извесних метала растворене у концентрисаној сумпорној киселини. Тако имамо н.пр. Fröhde-ов реагенс (1% раствор натријум-молибдата у концентрисаној сумпорној киселини); затим Mandelin ов реагенс (раствор амонијум-ванадата у сумпорној киселини); Wensel-ов реагенс (1% раствор KMnO_4 у концентрисаној сумпорној киселини). Сви ови реагенси дају са појединим алкалоидима разне колоричне реакције.

Како је проналаском ренијума добивен још један метал сличан по извесним особинама неким од напред поменутих метала, чија једињења служе као специјалне реагенције за алкалоиде, то сам ја узео да испитам у којој мери,

и под којим условима би се могао и овај нов метал, односно његове соли, употребити као специфичан реагенс за испитивање алкалоида.

Ради тога узео сам да испитам какве ћу резултате добити са реагенсом справљеним растварањем различитих количина KReO_4 у концентрисаној сумпорној киселини.

Прво сам имао намеру да справим реагенс растварајући 1 гр. KReO_4 у 100 см³ сумпорне киселине, по угледу на Wensel-ов реагенс. Али с обзиром на слабу растворљивост KReO_4 у сумпорној киселини, оваква композиција није била погодна. Чак ни концентрација реагенса са знатно мањим процентом KReO_4 није повољна за овакво справљање реагенса, пошто се ради растварања KReO_4 у сумпорној киселини ова мора загревати, а при загревању раствор се боји љубичасто, свакако услед стварања љубичастиг оксида ренијума, а овако обојен раствор није био подесан да служи за евентуални реагенс алкалоида, пошто су, а priori, реакције, које би тај реагенс давао са алкалоидима имале да буду колоричне природе. па би боја самог реагенса могла да маскира реакцију. Са раствором од 0,01 % KReO_4 у концентрисаној сумпорној киселини добио сам један реагенс, који је био готово безбојан, и по томе могао је бити употребљен за покушаје његове примене као реагенса за алкалоиде.

Са овако спремљеним реагенсом почео сам да вршим испитивања, посматрајући шта ће се добити додавањем мале количине овог реагенса на разне алкалоиде. Тако сам са већим бројем алкалоида добио различита обојења, о којима ћу мало доцније детаљно говорити. Али кад сам после извесног времена узео са истим раствором да проконтролишем понова првобитно добивене реакције, констатовао сам да је интензитет произведених реакција јако ослабио, то јест да се реагенс променио, и изгубио своје првобитне особине. Исту сам констатацију учинио и са реагенсом добивеним растварањем 0,05% KReO_4 у чистој сумпорној киселини. У осталом овај последњи је дужиим стајањем (више недеља) добио јасно плаву боју, и такав реагенс се није више могао употребити за испитивања, која сам ја хтео да вршим, пошто је изгубио дејство према алкалоидима.

Тако дакле ни раствор 0,05% KReO_4 , нити онај од 0,01% KReO_4 у концентрисаној сумпорној киселини нису се

показали повољни за справљање једног реагенса, који би дао интензивне реакције са алкалоидима, и који би био постојан. После два месеца стајања оба реагенса справљена на горњи начин потпуно су изгубили дејство према алкалоидима у погледу стварања различитих обојења, која могу служити за идентификовање разних алкалоида.

Да бих добио један реагенс, који би давао довољно интензивне колорације, а који би у исто време био и довољно постојан, вршио сам још већи број разних покушаја, и најзад сам успео да справим један реагенс довољно интензиван и у исто време довољно постојан. А то сам постигао на следећи начин: 0,05 грама $KReO_4$ растворио сам прво у 5 см³ десгилисане воде, загревајући мало. Затим сам до 100 см³ додао концентрисане сумпорне киселине. На овај начин сам добио један реагенс, који је био готово безбојан, а стајањем добијао слабо мрку боју, која ни у колико није ометала употребу овог реагенса за сврху, којој сам га ја наменио. Овако добивен реагенс остао је потпуно активан и после вишемесечног стајања.

Дакле разлика између првобитно справљених реагенса, и овога на коме сам се ја задржао јесте у томе, што је у првом случају $KReO_4$ растваран у чистој сумпорној киселини, а у другом ренијумова со се прво раствара у минималној количини воде (већа се количина не сме употребити пошто тада реагенс губи од своје јачине), па се затим додаје чиста, концентрисана сумпорна киселина. У овом последњем случају избегава се стварање нижих оксида ренијума који ометају реакције, а тиме справљени реагенс задржава боље и дуже своје особине у погледу давања колорација са алкалоидима, који овде долазе у обзир.

Пошто сам овако справио реагенс довољно осетљив и постојан, узео сам помоћу њега да извршим систематска испитивања са свима важнијим алкалоидима, како бих утврдио да ли ће, и какве обојене реакције они дати са овим реагенсом.

На једну порцеланску плочу са малим удубљењима, која се обично употребљава за ову врсту испитивања, стављао сам минималне количине испитиваног алкалоида (два до три десета од милиграма), и на овај додавао две капи ре-

агенса, стакленим штапићем добро растрљао, и посматрао да ли ће се појавити каква боја.

На горњи начин сам испробао 55 разних алкалоида, и то: аконитин, аспидоспермин, апоморфин, атропин, ареколин, болдин, бруцин, берберин, булбокапнин, вератрин, гелсемин, дијонин, езерин, езеридин, еметин, еукодал, ефедрин, јохимбин, кинин, квебракамин, келидонин, кинидин, кодеин, кокаин, кофеин, колхицин, кониин, криптопин, лобелин, морфин, нарцеин, наркотин, никотин, папаверин, пикротоксин, пилокарпин, пилокарпидин, пиперин, психаин, стрихнин, скополамин, соланин, спартеин, стиптицин, тебаин, теобромин, тропин, тропаккокаин, хидрастин, хидрастинин, хиосциамин, хоматропин, хорденин, цинкониин, цитизин.

Од ових 55 алкалоида једанаест је дало довољно јасне и карактеристичне, обојене реакције, по којима се ти алкалоиди могу идентификовати. То су: апоморфин, болдин, бруцин, булбокапнин, јохимбин, квебракамин, кодеин, морфин, стиптицин, хидрастин, хидрастинин. Сем тога још десет других алкалоида дало је такође обојене реакције са овим реагенсом, али тих 10 алкалоида даје такође обојене реакције и са чистом сумпорном киселином. То су: вератрин, нарцеин, пикротоксин, колхицин, наркотин, пиперин, тебаин, келидонин, криптопин, и берберин. Неки од ових последњих дају реакције идентичне са реакцијама што их производи чиста сумпорна киселина, а неке се пак разликују од ових последњих.

У таблици (стр. 177) изнећу реакције што их даје нов реагенс, упоређујући их са онима, које производи чиста сумпорна киселина.

Сем алкалоида изнетих у овој таблици са овим реагенсом, дао је извесне сасвим слабе и некарактеристичне колорације (обично бледо-жуте) још изван број алкалоида. Исте нису узете у обзир, нити су изложене у горњој таблици.

Као што се види из горње таблице алкалоиди, који су у њој набројани, дају са овим новим реагенсом разне боје, од којих су неке доста постојане, а већина се мења стајањем. И зато је приликом испитивања потребно пратити ове промене боја, и њих бележити, јер су и оне карактеристичне за поједине алкалоиде.

Пошто је апсолутно тачна дефиниција боја, које се по-

НАЗИВ АЛКАЛОИДА	ЧИСТА H_2SO_4	РЕАГЕНС са $KReO_4$
морфин	ништа	прво сива боја, затим после неколико минута љубичаста.
коденин	ништа	жуто-зелена, затим сива, па сиво-плава, најзад љубичаста.
бруцин вератрин	ништа жуто-зелена, затим брзо жута, неранџаста и најзад временом црвена	ружичаста, затим неранџаста. исто као H_2SO_4 .
нарцеин	мрко-жута, затим светло-лије жута	исто као H_2SO_4 .
пикротоксин	бледо неранџаста	исто као H_2SO_4 .
колхицин	светло жута	исто као H_2SO_4 .
криптопин	плаво-љубичаста	црвено - љубичаста, затим љубичаста, љубичасто-плава, плава, плавичаста, сиво-плава, сиво-љубичаста.
хидрастин	ништа	зелена, па сива.
хидрастинин наркотин	ништа зелено-жута	жута, затим брзо постаје сива, па љубичаста и најзад мрка.
пиперин	црвена, мрко - црвена, мрка	исто као H_2SO_4 .
квебракамин	ништа	љубичаста (не појављује се одмах), временом постаје сасвим отворено љубичаста, и остаје таква 2-3 дана.
стиптицин	ништа	жута, затим зелена, која временом прелази у сиво.
тебаин	светло мрка, затим затворено мрка	исто као H_2SO_4 .
јохимбин	ништа	интензивно љубичасто - плава, али мало постојана.
болдин	ништа	плава, врло постојана.
келидонин	прво ништа, затим бледо-жута, па мрка, мрко-љубичаста, затим јасно љубичаста	сиво-зелена, затим сива, па сиво-љубичаста.
бреберин	жута, затим дугим стајањем маслиново зелена	исто као H_2SO_4 , само боја постаје много брже маслинасто-зелена.
апоморфин	ништа	прво сиво-љубичаста, па затим јасно љубичаста, врло постојана.
булбокапнин	ништа	сиво-плава, плава, затим мрка. Ако се дода још 2-3 капи реагенса, боја остаје интензивно плава, врло постојана.

јављују немогућа, јер је ово одређивање подложно субјективним тумачењима, то је и овде, као и у опште код свих испитивања колоричних реакција, најбоље радити упоредо са непознатим алкалоидом, и чистим алкалоидом, чија је реакција добивена претходним испитивањима по горњој табели. Исто тако је важно приликом тих упоређивања радити у оба случаја са приближно истим количинама алкалоида, пошто извесни алкалоиди (нарочито криптопин и булбокапнин) додавањем овог реагенса мењају боје у различитом степену и различитом брзином, према већој или мањој употребљеној количини алкалоида и реагенса.

Осетљивост реакције је веома велика (да се добије јасна реакција довољно је узети најмањи немерљиви кристалчић алкалоида) под условом да је испитивани алкалоид сасвим чист. Овде треба истаћи такође оно што важи исто тако и за сва слична испитивања алкалоида разним специјалним реагенсијама, нарочито оним на бази сумпорне киселине, а то је, да је много боље потпуно пречистити испитивани производ уобичајеним методама издвајања алкалоида, па макар нам на тај начин остала минимална количина чистог алкалоида, но располагати знатно већом количином нечистог алкалоида.

Што се пак тиче саме природе реакција, које се добијају додавањем овог реагенса на алкалоиде, ту је по среди, као и код других сличних реагенса (Fröhde, Mandelin) оксидишуће дејство овако спремљеног реагенса; а саме боје које се појављују јесу резултанта обојених продуката оксидације алкалоида и продуката редукције употребљене соли (у овом случају калијум-перрената).

Извод.

Нови реагенс за алкалоиде, справљен на начин који је изложен у овом раду, даје са извесним алкалоидима разне карактеристичне боје, које су или постојане, или се пак мењају на карактеристичан начин, по чему је могуће идентификовати те алкалоиде. Са овим реагенсом испробано је укупно 55 алкалоида, од тога броја 21 алкалоид је дао довољно јасне колорације, да би се по њима могли идентификовати ти алкалоиди.

Résumé.

Un nouveau réactif coloré pour la caractérisation des alcaloïdes.

par M. St. Mokranjac.

L'auteur propose un nouveau réactif à base de l'acide sulfurique et du $KReO_4$. Le réactif est préparé de la manière suivante: 0,05 gr. du sel de rhénium est dissout d'abord dans 5 cc. de H_2O , et l'on amène à 100 cc. par addition de l'acide sulfurique concentré. Ce réactif a donné avec un certain nombre d'alcaloïdes des réactions colorées, qui permettent de caractériser ces alcaloïdes. L'auteur a essayé en tout 55 alcaloïdes. Parmi ces 55 alcaloïdes 21 ont donné des colorations assez intenses, et assez caractéristiques pour permettre leur identification par ce réactif. Ces alcaloïdes sont les suivants: morphine, codéïne, brucine, vératrine, pipérine, quebrachamine, stypticine, thébaïne, yohimbine, boldine, chélidonine, berbérine, apomorphine, bulbocapnine, nacréine, picrotoxine, colchicine, cryptopine, hydrastine, narcotine, hydrastinine.

Примљено 20 децембра 1932 г.

Дијаграми стања бинарних система са сирћетном киселином и аминима као компонентама

од

Н. А. Пушина и И. И. Риковског.

Као што је познато, сирћетна киселина, као и многе друге моно-карбонске киселине, ствара са једно валентним базама, амонијаком и аминима, не само неутралне већ и киселе соли, које су саграђене по типу: један мол базе (амонијак, амин) — два мола киселине¹⁾.

У овом раду је, методом термиске анализе, испитан састав соли које сирћетна киселина ствара са пиридином, пиперидином и хинолином, и осим тога системи: сирћетна киселина—анилин, сирћетна киселина—диметил-анилин и сирћетна киселина—фенил-хидрацин.

Израђивање дијаграма било је отежано тиме, што ове смеше тешко кристалишу, особито у близини еутектичке кристализације, где често није помагало ни пелцовање са одговарајућим кристалом. Ово је био узрок због којег Креману и његовим сарадницима²⁾ није успело кристализовати смеше анилина и сирћетне киселине у интервалу од 21—40 мол. % анилина и одредити састав једињења које ове две супстанце стварају.

Нама је успело да у свим испитаним системима одредимо температуру излучивања првих кристала, али нам није успело да у свим случајевима изазовемо и еутектичку кристализацију.

Резултати одређивања наведени су у следећим таблицама. У табелама значи:

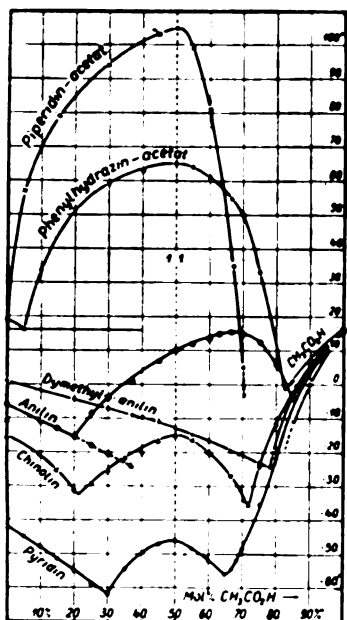
¹⁾ Многобројни примери и многи литературни подаци могу се наћи у монографији Р. Pfeiffer, *Organische Molekularverbindungen*, 2 Aufl. 1927, S. 126.

²⁾ Kremann, Weber und Zechner, *Monatsh. f. Chem.* **46**, 218 (1925).

t_1 — температуру излучивања првих кристала из смеше,
 τ — исто у мета-стабилној области,
 t_2 — температуру еутектичке кристализације,
 ϑ — температуру топљења последњих кристала при за-
 гревању кристалне смеше.

Сирћетна киселина — анилини				Сирћетна киселина — диметиланилин			Сирћетна киселина — фенилхидрацин		
Мол. % сирћ. кис.	ϑ	τ	t_2	Мол. % сирћ. кис.	ϑ		Мол. % сирћ. кис.	ϑ	t_2
0	—6	—	—	0	+1		0	19	—
10	—10	—	—	20	—4,5		5	16	15,5
15	—12	—	—	30	—7		10	33,5	15
20	—14	—	—	37	—9		20	51,5	14
25	—6,5	—17	—12	40	—9,8		30	59	12
30	—2	—19,5	—15	45	—11		40	63	10
33,3	+1	—	—16	50	—13		50	65	—
37	3,5	—23	—	55	—14,8		55	64	—
40	5,5	—	—	60	—16,5		60	61	—
45	9	—	—30	66,7	—19,5		66,7	54,5	—
50	11,5	—	—	69	—20,5		70	50	—
55	13,5	—	—	75	—23		75	33	—
60	15,5	—	—	78	—24,5		85	1	—
63	16,3	—	—	79	—21		90	7,5	—
66,7	17,0	—	—	80	—19		100	16,5	—
70	16	—	—	85	—4				
75	14,0	—	—	90	+5				
80	+8	—	—6	100	16,5				
85	—1	—	—						
90	+6,5	—	—6						
100	16,5	—	—						

Сирћетна киселина — пиридин		Сирћетна киселина — пиперидин		Сирћетна киселина — хинолин	
Мол. % сирћ. кис.		Мол. % сирћ. кис.	ϑ	Мол. % сирћ. кис.	ϑ
0	—42	0	—11	0	—15,5
5	—45	5	+57	10	—20,5
10	—48	15	79	15	—25
15	—51,5	30	94	20	—31
20	—55	45	103	25	—29
25	—59	50	105	30	—26
30	—62	55	99,5	35	—22
35	—54,5	60	81	40	—19,5
45	—47	66,7	35	45	—17
50	—46	70	+5	50	—15
55	—48,5	85	—11	55	—16,5
60	—52	90	0	60	—20
65	—56	100	16,5	66,7	—27
66,7	—54,5			72	—35,5
68	—52			75	—24,5
70	—48,5			80	—12
75	—35,5			90	+6,5
80	—22			100	16,5
90	+4				
100	16,5				



Слика 1.

Дијаграм стања система сирћетна киселина — диметиланилин састоји се од две гране које се секу у еутектичкој тачки на температури $-24,5^{\circ}$ при концентрацији од 78 мол. % сирћетне киселине. Из овога се може закључити да термиска анализа не даје никаквог доказа о егзистенцији једног кристалног једињења између сирћетне киселине и диметил-анилина.

Сваки од осталих пет дијаграма карактерише се присуством отвореног максимума који је одвојен од бочних страна двема еутектичким тачкама.

У системима: сирћетна киселина — пиридин, сирћетна киселина — пиперидин, сирћетна киселина — хинолин и сирћетна киселина — фенилхидрацин одговара максимум еквимолекулском односу компонената. У систему сирћетна киселина — анилин, лежи максимум при концентрацији од 66,7 мол. % сирћетне киселине, т. ј. одговара биацетату.

Соли које се стварају топе се на следећим температурама: пиридин ацетат на -46° , хинолин-ацетат на -15° , анилин биацетат на $+17^{\circ}$, фенилхидрацин-ацетат на $+65^{\circ}$ и пиперидин-ацетат на $+105^{\circ}$.

Еутектичке тачке одговарају следећим координатама (концентрација у мол. % сирћетне киселине):

сирћетна киселина—анилин: а) 20 мол. % и $-15,5^{\circ}$; б) 85 мол. % и -4° .

сирћетна киселина—пиридин: а) 30 мол. % и -62° ; б) 65 мол. % и -56° .

сирћетна киселина—хинолин: а) 21 мол. % и -32° ; б) 72 мол. % и $-35,5^{\circ}$.

сирћетна киселина—фенилхидрацин: а) 5 мол. % и 16° ; б) око 82 мол. % и око -2° .

У систему сирћетна киселина—пиперидин нисмо били у стању да одредимо положај еутектичке тачке између чисте сирћетне киселине и пиперидин-ацетата. Она лежи од прилике код 75 мол. % сирћетне киселине. Са стране пиперидина у опште није опажена еутектичка тачка, јер је растворљивост сирћетне киселине у пиперидину, ако у опште постоји, врло незнатна.

Дијаграм стања система сирћетна киселина—анилин испитао је године 1921 О'Конног³⁾.

Његов дијаграм је врло сличан нашем, само по нашем мишљењу О'Конног ствара нетачан закључак, јер он налази да се у метастабилном стању ствара базна со (дианилин-ацетат). Међутим, стварно кристализација смеша у интервалу 30—42 мол. % сирћетне киселине, коју је он опазио на температурама око -20° , није ништа друго него кристализација прехлађене еутектичке смеше анилина и биацетата.

Систем сирћетна киселина—фенилхидрацин проучили су у своје време Трифонов и Шчербов⁴⁾. Наши се резултати разликују од њихових у толико, што максимум и еутектичке тачке леже на нешто вишим температурама.

Извод.

Испитани су методом термиске анализе дијаграми стања шест бинарних система који су састављени с једне стране од сирћетне киселине а с друге од амина и то: анилина, диметиланилина, пиридина, пиперидина, хинолина и фенилхидрацина.

Доказано је да сирћетна киселина ствара са 4 последња амина у кристалном стању само еквимолекулска једињења, са анилином само биацетат, а са диметиланилином механичке смеше.

³⁾ О'Connog, Journ. Chem. Soc. London, **119**, 400 (1921). ⁴⁾ Трифонов и Шчербов, Известия Пермского биологич. исслед. Института, **6**, 313 (1929); Chem. Zentr. 1929, II, 1284.

Resumé

Les diagrammes de l'état des systèmes binaires avec l'acide acétique et les amines comme parties constituantes.

par N. A. Pušin et J. I. Rikovsky.

. Les auteurs ont étudié par la méthode d'analyse thermique les diagrammes de l'état pour les six systèmes binaires constitués par l'acide acétique d'une part, et par une des amines suivantes de l'autre part: aniline, diméthyl-aniline, pyridine, quino-line et phénylhydrazine.

Il a été démontré que l'acide acétique forme avec les 4 dernières amines à l'état cristallin seulement des combinaisons équimoléculaires, avec l'aniline seulement le diacétate, et avec la diméthylaniline rien que des mélanges mécaniques.

Примљено 5 септембра 1932.

Engleska-Jugoslavenska
DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIC

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i tehničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, formol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja za impregniranje, čisti kreozot.

Proizvodi na pilani:

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

Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу: проф. **Н. Пушкин**, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *résumé* 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* свoga 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. 73, Tehn. Fakul., Beograd

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *izvod* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *résumé* 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 klišea, 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, 12.

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.

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602

добавља научну литературу и часописе на свим
језицима

== Ново изашла дела ==

на пољу хемије, хемиске технологије, физике и
технике има увек на стоваришту.

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одго-
ворни уредник проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Типографија „Славија“ — Бранкова ул. 20.

1932

75 —
R 6544

Vol. 3 complete in 4 nos.

Поштарина плаћена у готову

Књига 3.

1932

Свеска 4.

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE**

Уредник: проф. Н. ПУШИН.

Rédacteur en chef:
prof. N. PUŠIN.

Редакција:
Београд, Краља Александра ул., 73,
Технички Факултет.

Rédaction:
73, Rue du Roi Alexandre,
Faculté Technique, Belgrade

БЕОГРАД
1932

*„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.

*Штампање ове свеске омогућено је благодарећи материјалној
помоћи фонда Луке Ђеловића-Требињца.*

САДРЖАЈ:

	Стр.
Н. А. Пушкин и П. Г. Матавуљ: Индекс преламања течних мешавина са бензолом као компонентом.	185
Н. А. Пушкин, С. Степановић и В. Стајић: О легу- рама галијума са цинком, кадмијумом, живом, калајем, оловом, бизмутом и алуминијумом . . .	189
Н. Lieb i М. Mladenović: Dalnja istraživanja α -elemolske i elemolske kiseline	195
Stanko S. Miholić: Kemijska analiza Gizelinog vrela u Boračovi kod Slatine Radenci	217
М. С. Мокрањец: О апсорбовању никла од стране Aspergillus Niger а, култивисаног на Raulin-овом раствору	221
С. Шљивић и М. Милосављевић: О детекторским особинама неких галенита	227

Редакциони Одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 3.

1932.

Свеска 4.

Индекс преламања течних мешавина са бензолом као компонентом

од

Н. А. Пушина и П. Г. Матавуља.

У овоме раду одређен је помоћу Abbe-овог рефрактометра а на температури $16,5^{\circ}$ индекс преламања смеше бензола с анилином, диметил-анилином, фенил-хидрацином, пиридином, хинолином, о- и m-крезолом, гвајаколом, и о-хлорфенолом.

У току рада најчишћи куповни препарати даље су прецишћавани све док није постигнута константна вредност за индекс преламања.

Бензол (за одређивање молекуларне тежине) показао је после вишеструке дестилације следеће вредности за индекс преламања:

t	$= 16,5^{\circ}$	20°	30°	40°	50°	60°
n_D	$= 1,5033$	$1,5010$	$1,4943$	$1,4877$	$1,4811$	$1,4744$

Из овог се за температурни коефицијент индекса преламања добија вредност $\frac{dn}{dt} = 0,000665$, која је стална између $16,5^{\circ}$ и 60° .

За индекс преламања бензола објављене су следеће вредности (на различитим температурама):

Weegmann ¹⁾	Zavidzki ²⁾	Hess ³⁾	Drude ⁴⁾	Buchkremer ⁵⁾
$n_D^{20} = 1,50144$	$n_D^{25,2} = 1,49779$	$n_D^{15} = 1,50452$	$n_D^{16} = 1,5033$	$n_D^{20} = 1,50001$

Ако се помоћу горе наведене вредности $\frac{dn}{dt}$ ови различити индекси преламања прерачунају на температуру $16,5^{\circ}$, добију се следеће вредности:

¹⁾ Weegmann, Z. physik. Ch. 2, 218 (1888). ²⁾ Zavidzki, Z. physik. Ch. 35, 129 (1900). ³⁾ Hess, Wien. Ber. 114, 1231 (1905). ⁴⁾ Drude, Z. physik. Ch. 23, 265 (1897). ⁵⁾ Buchkremer, Z. physik. Ch. 6, 161 (1890).

Weegmann	Zavidzki	Hess	Drude	Пуш. и Матав.	Buchkremer
$n_D^{16,5} = 1,5038$	1,5036	1,5035	1,5033	$n_D^{16,5} = 1,5033$	1,5023

Вредност за индекс преламања бензола, коју смо ми нашли, потпуно се слаже са Drude-овом.

У доле наведеним табелама и сл. 1 изложени су резултати, које смо добили.

Бензол — анилин Бензол — диметиланилин Бензол — фенилхидрацин

Тежински проценти анилина	$n_D^{16,5}$	Тежински проценти диметиланилина	$n_D^{16,5}$	Тежински проценти фенилхидрацина	$n_D^{16,5}$
0	1·5033	0	1·5033	0	1·5033
12·9	1·5136	18·6	1·5134	14·1	1·5167
24·0	1·5226	28·2	1·5187	26·3	1·5289
34·4	1·5315	41·4	1·5262	37·4	1·5399
43·5	1·5386	52·3	1·5322	47·8	1·5508
53·8	1·5474	61·0	1·5373	57·8	1·5616
63·3	1·5557	69·5	1·5420	66·9	1·5713
73·3	1·5648	77·8	1·5469	76·2	1·5827
81·8	1·5718	85·7	1·5515	84·0	1·5911
90·9	1·5797	93·1	1·5557	92·0	1·6001
100	1·5874	100	1·5599	100	1·6094

Бензол — хинолин

Тежински проценти хинолина	$n_D^{16,5}$
0	1·5033
16·8	1·5228
30·4	1·5387
42·0	1·5528
52·9	1·5662
61·7	1·5782
71·0	1·5898
79·0	1·5999
86·3	1·6097
93·5	1·6192
100	1·6279

Бензол — пиридин

Тежински проценти пиридина	$n_D^{16,5}$
0	1·5033
10·4	1·5045
21·0	1·5056
30·6	1·5066
40·9	1·5075
50·7	1·5082
60·5	1·5088
70·3	1·5092
80·2	1·5100
90·0	1·5106
100	1·5112

Бензол — о-крезол

Тежински проценти о-крезола	$n_D^{16,5}$
0	1·5033
13·8	1·5089
27·3	1·5145
38·6	1·5194
48·4	1·5236
57·9	1·5278
67·4	1·5324
76·4	1·5366
84·5	1·5403
92·6	1·5443
100	1·5478

Бензол — m-крезол

Тежински проценти m-крезола	$n_D^{16,5}$
0	1·5033
14·1	1·5082
26·7	1·5126
37·3	1·5165
47·0	1·5205
57·2	1·5245
66·9	1·5284
76·6	1·5322
84·0	1·5353
92·5	1·5389
100	1·5419

Бензол — гвајакол

Тежински проценти гвајакола	$n_D^{16,5}$
0	1·5033
16·6	1·5088
27·0	1·5123
40·8	1·5178
52·2	1·5225
61·2	1·5266
70·5	1·5306
79·0	1·5346
86·0	1·5382
93·4	1·5418
100	1·5452

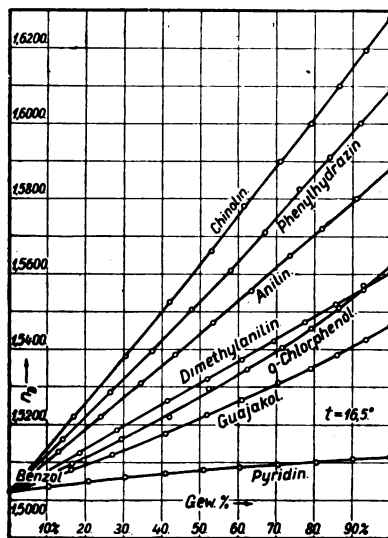
Бензол — о-хлорфенол

Тежински проценти о-хлорфенола	$n_D^{16,5}$
0	1·5033
16·8	1·5104
29·8	1·5163
42·0	1·5225
52·4	1·5293
62·7	1·5348
71·3	1·5400
78·9	1·5453
86·3	1·5506
93·3	1·5559
100	1·5612

Помоћу различитих метода изведена испитивања омогућавају закључак, да је бензол или никако или пак врло слабо асоцирана супстанца, док су у табелама наведени феноли и амини без сваке сумње, нарочито први и то врло јако, асоциране супстанце. Може се као врло вероватно прет-

поставити да се асоцирани молекули фенола и амина делимично распаду приликом растварања у бензолу. Ово пак води смањењу густоће мешавина, у поређењу са очекиваном по правилу мешања, и одговарајућем смањењу индекса преламања. И заиста само један од свих девет бинарних система који као једну компоненту садрже бензол, и то бензол—пиридин, показује једну слабо конкавну п—с-криву према осовини концентрације.

У осталих осам система пружају се п—с-криве конвексно према осовини концентрације (сл. 1), а то значи да је индекс преламања мањи од



Фиг. 1.

оног који би се по правилу мешања могао очекивати. Из овога се може са великом вероватноћом извући обрнути закључак, да конвексни карактер п—с-дијаграма према осовини концентрације одговара распадању асоцираних молекула у течnoj смеси. Ово се односи на смеше бензола са анилином, диметил-анилином, фенил-хидрацином, хинолином, о- и m-крезолом, гвајаколом и о-хлор-фенолом. Приликом растварања у бензолу горе наведене супстанце подлежу дисоцијацији. Истом закључку води, за смешу бензола са гвајаколом и испитивање вискозитета ових супстанци⁶⁾.

У смешама бензола са пиридином, код којих се добијена п—с-крива пружа слабо конкавно према осовини концентрације, постоји могућност стварања комплекса у течnoj фази, који изазивају контракцију смеше.

⁶⁾ N. Puschin und T. Pinter, Z. physik. Ch. (A) 142, 211 (1929).

Извод.

Испитан је индекс преламања девет бинарних система, који су с једне стране састављени из бензола, а с друге из о- и м-крезола, гвајакола, о-хлор-фенола, анилина, диметил-анилина, фенил-хидрацина, хинолина и пиридина. При томе је утврђено да се у првих осам система крива индекса преламања пружа конвексно према осовини концентрације, што се највероватније може објаснити смањењем степена асоцијације приликом растварања асоцираних супстанци у бензолу.

Најсрдачније се захваљујемо г. др. И. Риковском, који нам је помагао приликом мерења.

Београд. Хемиски Институт медицинског факултета.

Résumé.

Indice de réfraction des mélanges liquides avec le benzol comme partie constituante

par N. A. Pušin et P. G. Matavulj.

Les auteurs ont étudié l'indice de réfraction de 9 systèmes binaires, constitué, d'une part par le benzol et d'autre part par les o- et m- crésols, le guaiacol, l'o-chlorophénol, l'aniline, la diméthylaniline, la phénylhydrazine, la chinoline et la pyridine. On a constaté que dans les huit premiers systèmes la courbe de l'indice de réfraction est convexe par rapport à l'axe de concentration, ce qui peut être expliqué avec le plus de probabilité par la diminution du degrés d'association pendant la dissolution des substances associées dans le benzol.

Примљено 29 децембра 1932.

О легурама галијума са цинком, кадмијумом, живом, калајем, оловом, бизмутом и алуминијумом

од

Н. А. Пушина, С. Степановића и В. Стајића.

До сада још нису биле систематски испитане легуре галијума са другим металима. Како нам је извесна количина галијума (25 гр.) стајала на расположењу, то смо испитали дијаграме стања седам бинарних система, који су се састојали с једне стране из галијума, а с друге из цинка, кадмијума, живе, калаја, олова, бизмута и алуминијума. За сваки од ових система смели смо утрошити само врло мале количине галијума — око 3 гр. Како је специфична тежина галијума релативно велика ($d=5,9$) то смо морали радити у уским епруветама, да би смо добили што виши слој истопљеног метала, који би био довољан за утапање термометарске кугле или термоелемента. На ниским температурама употребљаване су стаклене епрувете са дебелим зидовима, а на вишим епрувете од кварца. Температуре су мерене или са специјалним термометром (врло мала кугла са живом) или са термоелементом. Пошто је количина легуре била врло мала, то су предузимане мере за успоравање процеса хлађења, приликом снимања криве расхлађења. На ниским температурама употребљавана је чврста угљена киселина за хлађење.

Галијум добро пријања за стакло и кварц, стога се и чврсто приљубљује на зидове суда. Да би то спречили, додали смо у епрувету, пре него што би смо ставили галијум, извесну количину парафинског уља, које зидове епрувете, термометра и стаклене облоге термоелемента чува од директног додира са галијумом.

Као што је познато, галијум припада оном малом броју супстанца, слично бизмуту, које се приликом хлађења не скупљају, него шире. Због тога су епрувете у којима су вр-

шена испитивања, као и облоге термoeлемента, приликом шчвршћавања легура, врло често прскале. И у овоме смислу служило је парафинско уље као заштита.

Као што ће се даље видети, галијум се у течном стању меша само делимично са бизмутом, кадмијумом и оловом, док се са живом уопште не меша. Ово је омогућило лако механичко одвајање галијума од последња три метала. Међутим мале количине галијума, које су садржавале наше легуре са бизмутом, могле су се само врло тешко механички одвојити од истог.

Наш препарат чистог галијума кристалисао је на $29,9^{\circ}$. Али галијум је доста наклоњен прехлађењу. У систему Ga—Hg ово се прехлађење често спуштало до тачке смржњавања живе, тј. износило је скоро 70° .

У системима: Ga—Zn, Ga—Cd, Ga—Hg, Ga—Sn, Ga—Pb, Ga—Bi и Ga—Al, које смо ми испитали, снимљене су потпуне криве расхлађења. Добивени резултати назначени су у табелама 1—6 и графички претстављени у сл. 1 и 2.

У табелама значи: t_1 —температура испадања првих кристала, t_2 —температура и z —време трајања кристализације еутектичке смеше, t_3 —температура потпуног шчвршћавања доњег слоја, t_4 — и z_4 —температура, односно време трајања потпуног шчвршћавања горњег слоја.

ТАБЕЛА 1. Галијум — цинк.

Теж. % Ga	0	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90	100
t_1	419	348	313	282	251	216	184	165	141	112	70	29,9
t_2	—	25	24,7	25	25	25,3	25	25	25	25	25	—
z	—	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,4	1,5	1,8	2,3	2,8	—

ТАБЕЛА 2. Галијум — кадмијум.

Теж. % Ga	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0	8,0
t_1	321	309,5	296	289,5	284,0	281	275	271
t_3	—	258	258	258	258	258	258	258

Теж. % Ga	40	52	55	77	85	92	100
t_3	252	250	253	250	208	—	—
t_4	27	29,2	29,2	29,4	29,5	29,6	29,9

ТАБЕЛА 3. Галијум — жива.

Теж. % Ga	0	10	20	30	50	70	80	85	90	95	100
t_4	—	25	26	27	27	27	27	27	27	28	29,9
t_2	—38,9	—39	—39	—39	—39	—39	—	—	—	—	—

ТАБЕЛА 4. Галијум — калај.

Теж. % Ga	0	10,4	37,0	57,6	77	91,7	100
t_1	232	201	141	92	47,8	—	29,9
t_2	—	15	19	19	19,5	20	—
z	—	0,4	2,5	6,5	8,0	10,6	—

ТАБЕЛА 5. Галијум — олово.

Теж. % Ga	0	1,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
t_1	327	324,5	321	318	—	—	—
t_3	—	—	—	—	317	317	317
Теж. % Ga	14,4	25,2	40,3	50,2	54,5	86,5	100
t_3	315	—	312	311,5	310	292	—
t_4	—	29,2	29,2	29,2	29,5	29,5	29,9

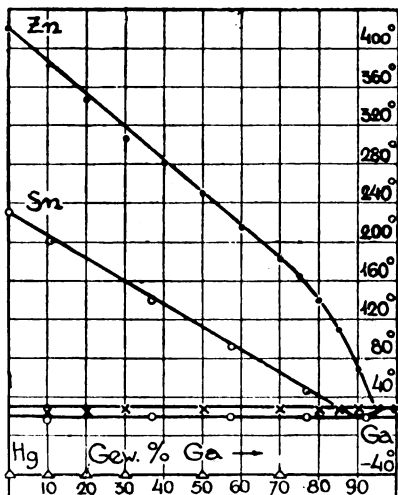
ТАБЕЛА 6. Галијум — бизмут.

Теж. % Ga	0	4	6	7,5	10	12,5
t_1	271	248	239	233	228	—
t_3	—	225	225	225	225	225
t_4	—	—	—	—	29,2	28,7
Теж. % Ga	25	37,7	50,5	65,4	86,4	100
t_1	—	—	—	—	—	—
t_3	225	224	222	222	200	—
t_4	28,7	28,7	29,9	29,9	29,9	29,9

Као што се из табеле 1 и 4 и сл. 1 види, састоје се дијаграми стања система Ga—Zn и Ga—Sn из две гране које се у еутектичкој тачки секу, и ова у систему Ga—Zn лежи код концентрације од око 5 теж. % цинка и 25°, а у систему Ga—Sn код концентрације од око 8 теж. % калаја и 20°.

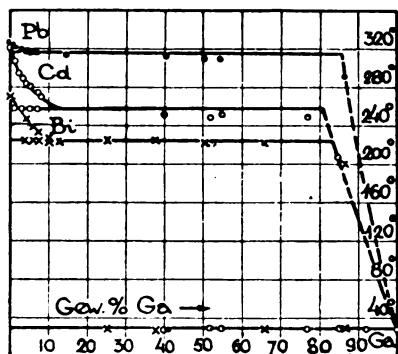
У остала четири система наилазимо на стварање два слоја, који се не мешају. У горњем слоју налази се лакши галијум, а у доњем друга компонента.

У систему Ga—Hg примењују се на кривама расхлађења свих легура два застоја: један у близини температуре топљења галијума, а други код тачке



Сл. 1. Дијаграми стања легура Ga—Zn, Ga—Sn и Ga—Hg.

шчвршћавања живе (-39°). Ово указује на то, да се компоненте у течной фази не мешају. Међусобно растварање галијума и живе на ниским температурама, ако оно уопште постоји, врло је мало, јер жива не показује никакво снижење тачке мржњења, док мало снижење тачке мржњења галијума највероватније се може објаснити прехлађењем а не растварањем живе. На вишим температурама расте растворљивост галијума у живи. Ово се може



Сл. 2. Дијаграми стања легура
Ga-Pb, Ga-Cd и Ga-Bi.

још из тога закључити, јер је Ramsay-у ¹⁾ у своје време успело, да растварањем галијума у кључалој живи (у количини од 0,7855%) утврди смањење притиска паре живе и да одреди молекулску тежину галијума ($=69,7$) : докаже да се молекул галијума састоји из једног атома.

У системима Ga-Pb, Ga-Cd и Ga-Bi (сл. 2) такође се примећују на кривама расхлађења по два застоја: један на

температури топљења чистог галијума (кристализација горњег слоја), други у систему Ga-Cd на 258° , у систему Ga-Bi на 225° и у систему Ga-Pb на 317° — ово су температуре потпуног шчвршћавања одговарајућих доњих слојева. Из овога се може закључити, пошто галијум не показује скоро никакво снижење температуре кристализације приликом растварања кадмијума, олова и бизмута, да се сва три метала слично живи, не растварају у галијуму у близини његове температуре топљења. На вишој температури изгледа да растворљивост сва три метала у галијуму расте, као што се и сам галијум раствара у сва три метала. Његова пак максимална растворљивост у течном олову не прелази 5%, при чему се температура кристализације олова смањује од 327° на 317° . Нешто је већа растворљивост галијума у течном кадмијуму и течном бизмуту. Она је скоро иста у оба ова метала, и износи у бизмуту око 11%, а у кадмијуму 12—13%. Притом се смањује температура кристализације кадмијума од 321° на 258° , а бизмута од 271° на 225° .

¹⁾ W. Ramsay, Journ. chem. Soc. 55, 521 (1889).

По своје положају у периодичном систему, као и по својим особинама галијум је аналоган алуминијуму. Ова се аналогичност показала и код легура са т. зв. тешким металима. Као што смо видели, он образује, слично алуминијуму, са кадмијумом, оловом и бизмутом два течна слоја који се не мешају, а са цинком и калајем еутектичке смеше¹⁾. Али у односу према т. зв. лаким металима постоји између галијума и алуминијума битна разлика: док се алуминијум у течном стању са калијумом и натријумом не меша, галијум даје са натријумом једно једињење које се тешко топи. Испитивање система Ga—Na још нисмо завршили, али већ додаток од 15 атом. % натријума дало је једно једињење које је остало нерастворено на 450° у осталој маси галијума.

Са самим алуминијумом даје галијум три једињења: Ga₂Al, са тачком топљења 290°; GaAl, са тачком топљења 376° и GaAl₂ са тачком топљења 464°.²⁾

Извод.

Израђени су дијаграми стања легура галијума са Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi и Al.

1. Доказано је да галијум даје са кадмијумом, живом бизмутом и оловом два течна слоја, који се не мешају; са цинком и калајем еутектичке смеше; са алуминијумом три једињења Ga₂Al, GaAl и GaAl₂ и са натријумом једињење које се тешко топи, чији састав још није тачније утврђен.

2. Максимална растворљивост галијума у течном олову је 5%, у бизмуту око 11%, у кадмијуму 12—13%, док се у течной живи, на нижим температурама, галијум практички не раствара.

Фонду покојног Луке Ђеловића-Требињца изјављујемо своју најдубљу захвалност на указаној материјалној помоћи при овој раду.

Београд, Универзитет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Техничког Факултета.

¹⁾ Упоредб: Легуре Al—Cd, Al—Pb, Al—Sn, Al—Bi: Gwyer, Z. anorg. Chem. 57, 149 (1908); 49, 315 (1906); Heycock and Neville, Journ. chem. Soc. 57, 376 (1890). — Легуре Al—Zn: Shepherd, Journ. phys. Chem. 9, 504 (1905); Heycock and Neville, Journ. chem. Soc. 71 383 (1897).

²⁾ Дијаграм стања система Ga—Al биће посебно објављен.

Résumé.

Sur les alliages de gallium avec le zinc, le cadmium, le mercure, l'étain, le plomb, le bismuth, et l'aluminium.

par N. A. Pušin, S. Stépanović et V. Stajić.

Les auteurs ont étudié les diagrammes d'état des alliages de gallium avec le Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi et Al.

Ils ont démontré que le gallium donne avec Cd, Hg, Bi et Pb deux couches liquides, qui ne se mélangent pas. Avec le zinc et l'étain on a des mélanges eutectiques; avec l'aluminium trois combinaisons: Ga_2Al , GaAl et GaAl_3 , et avec le sodium une combinaison, fondant très difficilement, dont la composition n'a pas encore été déterminé.

Le maximum de la solubilité de gallium dans le plomb liquide est de 5%, dans le bismuth environs 11%, dans le cadmium 12—13%, tandis que dans le mercure le gallium est pratiquement insoluble, du moins à basses températures.

Примљено 3 јануара 1933 г.

Dalnja istraživanja α -elemolske i elemonske kiseline

od

H. Lieba i M. Mladenovića.

U našim prošlim radnjama o elemi kiselini i njenim derivatima ¹⁾ bilo je govora o neskladu između analiza same elemi kiseline, i analiza raznih njenih derivata. Skoro svi od nas načinjeni derivati daju takove analitičke vrednosti, koje odgovaraju elemi kiselini sa 30 C-atoma. Međutim je sama elemi kiselina, pažljivo čišćena, davala ipak rezultate, koji su se podudarali dobro sa starom, od Lieb-a i Schwarzl-a ²⁾ postavljenom formulom sa 27 C-atoma. I radnja od Ružičke i saradnika ³⁾ kao i Bauer-a i Dimokostoulas-a ⁴⁾ potvrđuje formulu elemi kiseline sa 27 C-atoma.

Našu novu formulu sa 30 C-atoma potvrdio je međutim u svojim nedavno publikovanim radnjama Ružička sa saradnicima ⁵⁾. Njemu je uz to uspelo, da iz sirove elemi kiseline izoluje još jednu kiselinu, koju naziva δ -elemi kiselinom, a koja se tali kod 217—219°. Na osnovu analiza i titracije daje toj novoj kiselini formulu $C_{30}H_{46}O_8$. Nije im međutim uspelo da izoluju od Mladenovića i Lieb-a opisanu γ -elemi kiselinu ⁶⁾.

Kao što je već spomenuto sama elemi kiselina je jedini produkt, čije analize ne odgovaraju novo postavljenoj formuli za elemolsku kiselinu sa 30 C-atoma. Jedan od ciljeva ove radnje je prema tome bio taj, da se preko derivata elemolske kiseline pokuša da dobije potpuno čista elemolska kiselina, čiji bi se analitički podatci slagali sa novo postavljenom formulom. Od dosad načinjenih derivata dolaze u obzir acetyl- α -elemolska kiselina

¹⁾ Гласник хем. друштва 2, 139, 201, (1931); 3, 13 (1932). ²⁾ Monatsh. f. Chem. 45, 51 (1924). ³⁾ Helv. chim. Acta 14, 811 (1931). ⁴⁾ Arch. f. Pharm. 269, 218 (1931). ⁵⁾ Helv. chim. Acta 15, 479, 671 (1932). ⁶⁾ Гласник хем. друштва 2, 71 (1931).

i bromhidroelemolska kiselina. Iz ovih supstancija, i to iz prve hidrolizom a iz druge odcepljenjem bromovodika trebalo bi da se dobije čista elemolska kiselina, koja verovatno ne bi sadržavala onečišćenja koja bi delovala na rezultate analiza. Osim ovoga beše jedan od ciljeva ove radnje i taj, da se ustanovi, da li i na koji način deluju ovi zahvati na strukturu ovih supstancija, te da li možda ne izazivaju kakove intramolekularne premeštaje ili možda i samo cepanje molekile.

Acetil- α -elemolska kiselina sa talištem kod 225° , čije analize vrlo dobro odgovaraju formuli $C_{30}H_{47}O_8 \cdot COCH_3$ daje se vrlo lako hidrolizirati. Kod hidrolize sa natrijevim alkoholatom dobija se produkt koji se tali konstantno kod 226° . Ovaj produkt pokazuje, osim višeg tališta, inače potpuno iste osobine kao i obična elemolska kiselina. I analitičke vrednosti ovako dobijene α -elemolske kiseline odgovaraju sada potpuno novo postavljenoj formuli za elemolsku kiselinu. Specifična rotacija ovog produkta iznosi u acetonu $-29,56^{\circ}$ a u kloroformu $-21,8^{\circ}$.

Napominjemo da nam je kod hidrolize acetil- α -elemolske kiseline sa metilalkoholnom sumpornom kiselinom uspeo, da izolujemo ne — kako bi to bilo za očekivati — elemolsku kiselinu, nego jedan potpuno različit produkt, o kome će biti govora u jednoj od idućih publikacija.

Kako nekoji derivati α -elemolske kiseline nisu kod prijašnjeg načina izolovanja davali vrednosti, koje bi dobro odgovarale novopostavljenoj formuli, a isto tako i zbog toga, da bi se utvrdilo, da li je kod novog načina priredbe α -elemolske kiseline nastupila kakova strukturska promena, priređeni su od ove, verovatno potpuno čiste kiseline mnogi već i ranije priređeni derivati.

Kod hidriranja elemolske kiseline dobijene preko njenog acetilnog derivata po metodi u jednoj od prošlih radnji navedenoj, dobija se *dihidro- α -elemolska kiselina* sa talištem kod 238° (nekor.). Analize ovoga produkta davale su odmah vrednosti, koje odgovaraju formuli $C_{30}H_{50}O_8$ a i sve druge se osobine slažu sa osobinama dihidroelemolske kiseline dobijene direktnim hidriranjem elemolske kiseline. Specifična rotacija iznosi u alkoholu $-18,5^{\circ}$ a u kloroformu $-11,87^{\circ}$.

Adicijom bromovodika na elemolsku kiselinu čišćenu preko acetilnog derivata dobija se produkt koji se nakon višekratne prekrystalizacije tali kod 229° . Osobine ovoga produkta inače u

svemu skoro odgovaraju *bromhidroelemolskoj kiselini*, dobijenoj direktno iz elemi kiseline. Analize ovog produkta daju takove vrednosti koje se potpuno poklapaju sa formulom $C_{30}H_{48}O_8Br$.

U svojoj najnovijoj publikaciji o elemi kiselinama⁷⁾ spominju Ružička i saradnici da su između ostalih od nas priređenih produkata priredili po našem propisu i bromhidro- α -elemolsku kiselinu. Po njihovim se navodima ova supstanca tali kod $215-216^\circ$ a talište postaje prekriztalizacijom iz acetona $209-210^\circ$. Na osnovu toga zaključuje Ružička, da ova supstanca nije kod prekriztalizacije stabilna. Možda se u njegovom slučaju radi o smjesi, jer se i analize ovog njegovog produkta ne slažu sa našim vrednostima. Mi se sa njegovom primedbom o nestabilnosti ovog spoja ne možemo da složimo, jer ako se kod prekriztalizacije radi sa čistim i bezvodnim otapalima i — što je kod ovih produkata od osobite važnosti — ako se sa sirovim materijalom brzo radi, to se dobija homogeni produkt, čija je specifična rotacija u acetonu $-15,6^\circ$ a u alkoholu iznosi $-13,90^\circ$ za razliku od ovog produkta, koji je dobijen direktno iz elemolske kiseline, koja nije preko derivata čišćena i koja je optički inaktivna.

Deluje li se na bromhidro- α -elemolsku kiselinu, koja je dobijena direktno iz elemolske kiseline, sa metilalkoholnom kalijevom lužinom, to se kod toga cepa bromovodik. Dobija se dakle produkt koji je nezasićen, a talište mu je kod 226° . Ovaj je produkt potpuno identičan sa produktom, koji je dobijen hidrolizom acetil- α -elemolske kiseline. Kako rezultati analiza, tako i podaci titracije i određivanja molekularne težine vrlo dobro odgovaraju formuli $C_{30}H_{48}O_8$.

Iz ovako priređene α -elemolske kiseline priređen je acetilni produkt, čije se talište nalazi kod 225° a potpuno je identičan sa acetilnim derivatom koji je dobijen direktnim acetiliranjem α -elemolske kiseline.

Od elemolske kiseline dobijene iz bromhidroelemolske kiseline priređen je i hidrirani produkt. Njegovo se talište nalazi kod 238° a i po svojim drugim osobinama je potpuno identičan sa dihidro- α -elemolskom kiselinom.

Na α -elemolsku kiselinu dobijenu iz hidrolizovanog acetata elemolske kiseline adirana je jedna molekula broma i dobijen

⁷⁾ Helv. chim. Acta 15, 690 (1932).

produkt sa talištem kod 235° . Za razliku od elemolske kiseline koja nije preko acetilnog derivata čišćena, daje se ovaj produkt mnogo lakše da priredi u kristaliničnom stanju. To se jasno opaža po talištu za koje smo prije našli da je kod 207° a sada se popelo na 235° . I rezultati analiza ovoga produkta daju sada vrednosti, koje vrlo dobro odgovaraju novoj formuli sa 30 C-atoma. Ovo važi osobito za određivanje broma. Specifična je rotacija sada manja i iznosi u alkoholu $-8,2^{\circ}$ a u kloroformu $-5,6^{\circ}$.

Iz dibrom- α -elemolske kiseline sa talištem kod 235° odcepljena je pomoću alkoholne kalijeve lužine jedna molekula bromovodika. Dobijena je monobrom- α -elemolska kiselina koja je po svima svojim osobinama potpuno identična sa produktom dobijenim odcepljenjem HBr iz dibromelemolske kiseline sa talištem 207° . Ovu je supstancu priredio i *Ružička* i, radeći po našem propisu dobio je supstancu, koja se tali kod $282-283^{\circ}$. I analize koje daje *Ružička* za ovaj produkt potpuno se slažu sa našim vrednostima i odgovaraju formuli $C_{30}H_{47}O_8Br$. I ako je baš ovaj bromni produkt, o kome će još u jednoj od sledećih publikacija biti govora, vrlo stabilan, vrlo je čudno da baš na tom mestu *Ružička* spominje: „da se po mogućnosti treba da klonе toga, da se za odlučivanje o bruto formuli spojeva uzimaju u pomoć spojevi koji su nastali ulaskom broma u ugljični skelet, jer je vrlo teško steći sigurnost, da je supstanca zaista jedinstvena“. Nasuprot ovim navodima treba ovde da istaknemo, da su naš u našem istraživanju elemolske kiseline baš skoro isključivo njeni bromni derivati doveli do postavljanja nove bruto formule za elemi kiselinu. Ovu je formulu sada potvrdio i *Ružička* mada je još nedavno, a na osnovu mnogih načinjenih derivata, od kojih smo i mi mnoge načinili i koji su nama davali vrednosti koje odgovaraju našoj novoj formuli, tvrdio da je formula od *Lieb*-a i *Schwarzl*-a ispravna. Metoda bromiranja se pokazala vrlo dobrom u mnogim drugim slučajevima i u većini slučajeva vrlo dobro služi za postavljanje i utvrđivanje bruto formule jednoga spoja. Slučajevi pak u kojima ta metoda opterećivanja molekule sa bromom i to bilo u formi bromovodika bilo pak u formi elementarnog broma, ne dovode do cilja, su dosta malobrojni ako se uporede sa množinom pozitivnih rezultata koje ta metoda daje. Da ti bromni produkti nisu ni tako nejedinstveni kako to tvrdi *Ružička*, svedoče istraživanja, koja je jedan od

nas (Mladenović) izvršio na elemonskoj kiselini, priredivši iz bromhidroelemonske kiseline odcepljenjem jedne molekule bromovodika čistu elemonsku kiselinu.

I elemolska kiselina dobijena preko acetilnog derivata a isto tako i kiselina dobijena odcepljenjem bromovodika iz bromhidroelemolske kiseline daje oksidacijom sa anhidridom kromne kiseline u oba slučaja potpuno iste produkte sa talištem kod 274—275°, koji su identični sa elemonskom kiselinom i daju sve reakcije kao i elemonska kiselina, koja je u jednoj od prošlih radnja opisana.

Na osnovu svih tih rezultata možemo sa velikom verovatnošću da tvrdimo, da je na ovaj novi način — preko derivata — izolovana elemolska kiselina jedinstven produkt i da je njena nova formula, koju smo na osnovu derivata te kiseline postavili, dovoljno podkrepljena. O ispravnosti naše nove formule svedoče još i radovi *Ružičke* i saradnika kao i radovi *Winterstein-a* i *G. Stein-a*⁹⁾ koji su radili sa supstancama iz reda sapogenina. Kod tih supstanaca, koje svakako stoje u vezi sa *elemi* kiselinom, utvrdili su gore navedeni autori, da se i u njihovom skeletu nalaze 30 ili podekad i 31 C-atoma.

Elemonska kiselina i njeni derivati.

Lieb u i *Schwarzl-u*⁹⁾ nije uspjelo da priredbom za ketonsku skupinu karakterističnih derivata potpuno ekzaktno utvrde da je elemonska kiselina jedna tipična keto kiselina. Tek je *Bauer-u* i *Dimokostoulas-u*¹⁰⁾ uspjelo, da vrlo jednostavnim načinom prirede oksim od same kiseline, dok je skoro u isto doba *Ružička* sa saradnicima¹¹⁾ uspeo da izoluje oksim metilnog estera elemonske kiseline. Oba gore navedena oksima davala su ali takođe analitičke rezultate, koji se vrlo dobro slažu sa starom formulom sa 27 C-atoma.

Istraživanja na samoj elemonskoj kiselini, koju je jedan od nas (Mladenović) priredio u potpuno čistom stanju, kao i istraživanja derivata ove kiseline (hidrirana elemonska kiselina, bromhidroelemonska kiselina kao i elemonska kiselina koja se dobije ako se odcepi bromovodik iz bromhidroelemonske kiseline) dokazala su da se i kod elemonske kiseline radi o produktu čije

⁹⁾ Zeitsch. f. physiol. Chem. 208, 9 (1932).
45, 51 (1924).

¹⁰⁾ Arch. f. Pharm. 269, 281 (1931).

⁹⁾ Monatsh. f. Chem.
¹¹⁾ Helv. chim. Acta 14, 818 (1931).

analize odgovaraju formuli $C_{30}H_{46}O_8$. Ta nova formula potvrđena je i najnovijim publikacijama *Ružičke* i saradnika¹²⁾. *Ružička* je priredio po propisu od *Bauer*-a i *Dimokostoulas*-a oksim elemonske kiseline, kome je našao talište kod 236° (kod *Bauer*-a 230—231°). Analize ovoga produkta kao i podatci titracije govore jasno da produkt ima formulu $C_{30}H_{47}O_8N$. *Ružička* ispravlja ujedno i svoje navode u pogledu oksima metilnog estera elemonske kiseline. Analize ovoga produkta daju mu sada vrednosti koje odgovaraju našoj novo postavljenoj formuli.

Kod naših istraživanja elemonske kiseline i njenih derivata o kojima se u ovoj radnji govori, pošli smo od čiste elemonske kiseline koja je dobijena čišćenjem preko acetilnog derivata. Kod oksidacije ovog produkta dobili smo elemonsku kiselinu sa talištem kod 274—275°. Oksim koji je iz ove elemonske kiseline priređen po propisima koje navode *Bauer* i *Dimokostoulas* tali se kod 236—237° a analize vrlo dobro odgovaraju produktu čija je bruto formula $C_{30}H_{47}O_8N$. Kako je kod oksima elemonske kiseline sa formulom $C_{27}H_{40}O_8$ i formule $C_{30}H_{46}O_8$ razlika u procentnom sadržaju ugljika oko 1,20%, to se u ovom slučaju već iz samog određivanja ugljika može zaključiti na pravu formulu. Rezultati analiza govore kod našeg oksima jasno u prilog formuli sa 30 C-atoma.

Po navodima *Bauer*-a i *Dimokostoulas*-a¹³⁾ može se iz oksima elemonske kiseline pomoću redukcije sa natrijevim amalgamom da priredi jedna amino-kiselina. Ta amino-kiselina reaguje po njihovim navodima dalje sa HNO_2 i stvara jednu oksikiselinu, koju gore navedeni autori nazivaju dihidro- γ -elemolska kiselina. Pošto se ove poslednje dve supstance prema navedenim analizama slažu sa statom formulom, a pošto izgleda da kod dihidro- γ -elemolske kiseline nije dovoljno potkrepljeno da se zbija radi o jednoj oksikiselini, to smo mi ponovili ove eksperimente.

Mi smo pokušali, držeći se tačno propisa koje daju *Bauer* i *Dimokostoulas*, da priredimo prvo amino-kiselinu. No iako su eksperimenti nekoliko puta ponovljeni nije nam ipak uspeo da izolujemo amino-kiselinu koja se po navodima gornjih autora tali kod 225°. U svima slučajevima dobijali smo izlazni materijal t. j. nepromenjeni oksim. Ni pokušaji koje smo izveli sa većim

¹²⁾ Helv. chim. Acta 15, 479, 681 (1932).
218 (1931).

¹³⁾ Arch. f. Pharm. 269,

količinama natrijevog amalgama nego što je to u propisu navedeno nisu nas doveli ni do kakovog rezultata. Isto tako je bezuspešna bila priredba amino-kiseline pomoću katalitičkog hidriranja oksima sa paladijevim ugljem kao katalizatorom, jer je i kod toga ostao oksim nereduciran. Da se radi zaista o nepromenjenom oksimu vidi se jasno iz ponašanja ovog produkta prema dušičastoj kiselini. Da je produkt reagovao sa natrijevim amalgamom te da je zaista nastala amino-kiselina, morala bi ova da reaguje sa HNO_3 tako da stvori oksikiselinu. Međutim kod delovanja na naš — navodno amino — produkt sa HNO_3 dobili smo uvek samo elemonsku kiselinu sa talištem kod $274-275^\circ$. I druge osobine ovako dobijene kiseline odgovaraju potpuno elemonskoj kiselini o čemu svedoči i specifična rotacija, koja kod ovog produkta iznosi $-66,8^\circ$.

U jednoj od nedavno objavljenih radnji ¹⁴⁾ spominje *Mladenović*, da se prilikom katalitičkog hidriranja elemonske kiseline uz paladium-ugljalj kao katalizator, apsorpira dvostruko veći volumen vodika, nego što to odgovara spoju koji sadrži samo jedan dvostruki vez. Ovaj fakat je još pre uočio *F. Gschirner* ¹⁵⁾ koji u svojoj radnji navada, da se kod hidriranja apsorpira tolika količina vodika, koja odgovara potrošku od dva mola vodika, t. j. da postoje dva dvostruka veza. *Mladenović* navada dve mogućnosti, koje bi tumačile ovu veću apsorpciju. Jedna mogućnost postulira prisutnost dva dvostruka veza u molekuli. Ovu je *Ražićka* u svojim istraživanjima refraktometrijski i dokazao. Druga bi mogućnost bila ta da se prilikom katalitičkog hidriranja s jedne strane jedan dvostruki vez razveže a da se druga molekula vodika utroši na redukciju ketonske na sekundarno alkoholsku skupinu. Ova druga mogućnost nije ali verovatna i to zbog toga, što nije uspelo da se priredi acetilni derivat hidrirane elemonske kiseline. No i prva mogućnost nije više verovatna. Nama je sada uspelo da oksidacijom dihidroelemolske kiseline, čija je formula utvrđena sa $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_8$ sa anhidridom kromove kiseline u octeno kiseloj otopini, dobijemo produkt, koji se tali kod 293° , koji sa hidriranom elemonskom kiselinom pomešan ne daje nikakovu depresiju tališta, a i inače pokazuje potpuno iste osobine kao i hidrirana elemonska kiselina. I specifična rotacija je skoro ista i iznosi u kloroformu $-52,4^\circ$ (kod hidrirane elemonske kiseline $-54,7^\circ$). Iz svega toga rezultira da i hidrirana elemonska ki-

¹⁴⁾ Гласник хем. друштва 2, 201 (1931). ¹⁵⁾ Disertacija, Graz, 1929.

selina ima formulu $C_{80}H_{48}O_8$ a ne kao što je prije navedeno $C_{80}H_{50}O_8$. Protiv toga ne govore ni prijašnje analize toga produkta, jer one odgovaraju i novo postavljenoj formuli, pošto su vrednosti za ugljik i vodik za obe formule prilično slične.

I *Ružička*¹⁶⁾ je oksidacijom dihidroelemolske kiseline dobio produkt sa talištem kod 295—296° čije analize odgovaraju formuli $C_{80}H_{48}O_8$ no u optičkom skretanju se ova supstanca znatno razlikuje od naše. Specifična rotacija njegovog produkta iznosi $-93,5^\circ$ (naš $-52,4^\circ$). Možda se radi o izomernom produktu, no nije nemoguće da su to isti produkti a da različita specifična rotacija potiče od pogreške kod očitavanja skretanja. Ovo je kod ovih produkata tim verovatnije, što se u svima otapalima teško tope te je teško dobiti otopinu jače koncentracije, a kod slabog skretanja dolazi pogreška kod očitavanja vrlo mnogo do izražaja.

Dimokostoulas-u¹⁷⁾ nije uspjelo da iz dihidroelemonske kiseline priredi kristaliničan oksim. Nama je međutim uspjelo, da po propisima koje daju *Bauer* i *Dimokostoulas* priredimo kako oksim dihidroelemolske kiseline, tako i oksim od oksidacionog produkta dihidroelemolske kiseline. Oba oksima vrlo lepo kristalizuju. Analize obih produkata odgovaraju formuli $C_{80}H_{49}O_8N$. Postoji međutim između ova dva oksima dosta znatna razlika. Ova se ogleda već u samom talištu. Ovo iznosi kod prvoga produkta 231° , dok se drugi produkt (oksim oksidacionog produkta dihidroelemolske kiseline) tali kod 249° . Osim toga se ova dva oksima znatno razlikuju i po specifičnoj rotaciji. Obadva istina skreću levo, no skretanje kod oksima dihidroelemonske kiseline iznosi u kloroformu $-126,1^\circ$, dok oksim oksidacionog produkta dihidroelemolske kiseline u istom otapalu skreće samo $-6,2^\circ$. Možda se kod ova dva oksima radi o dva izomerna oblika, koji lako nastaju intramolekularnim premeštanjem. O ovim oksimima biće — u vezi sa oksimima iz drugih produkata priređenim — još govora u jednoj od sledećih publikacija.

Eksperimentalni deo.

Hidroliza acetil- α -elemolske kiseline.

11 g acetilelemolske kiseline otopi se u ca. 60 ccm 4%-tnog natrijevog alkoholata i grije na vodenoj kupelji oko 1 sat. Nakon

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta **15**, 685 (1932). ¹⁷⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1931.

što se otopina ohladi, izlije se u ca. 700 ccm 2%-tne sumporne kiseline. Kod toga se javlja pahuljasti talog, koji se preko Büchnerovog ljevka odfiltruje, do negativne reakcije na sumpornu kiselinu pere, suši i iz acetona do konstantnog tališta kod 226° prekrystalizuje. Kiseline se izlučuje u formi širokih, kratkih iglica i podseća potpuno na običnu elemolsku kiselinu. Topi se već za hlada lako u kloroformu, benzolu i piridinu a za hlada se teže otapa u ledenom octu, acetonu i alkoholu. Daje potpuno iste obojadasane reakcije kao i obična elemolska kiselina. Za analizu uzeta je supstanca, koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,200 mg supstance daje: 12,195 mg CO₂ i 3,90 mg H₂O;

4,020 11,595 3,77

3,490 10,080 3,36

4,394 12,680 4,20

Izračunato za C₃₀H₄₈O₉ (456,4): C 78,90% ; H 10,60% ;

Nadeno: C 79,19% ; 78,67% ; 78,77% ; 78,71% ;

H 10,49% ; 10,49% ; 10,77% i 10,70% .

Titracija. 4,935 mg supstance otopljeno je u alkoholu, koji je prethodno bio neutralizovan i uz fenolftalein kao indikator je potrošeno 1,08 ccm n/100 NaOH. 5,990 mg supstance potrošilo je pod istim okolnostima 1,30 ccm n/100 NaOH.

Izračunata molekularna težina: 456,4. Nadena molekularna težina: 457 i 460.

Određivanje specifične rotacije u mikro-polarizacionom aparatu po E. Fischer-u.

a) Aceton kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,29^\circ$; $c = 0,981$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -29,56^\circ$.

b) Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,56^\circ$; $c = 2,111$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -21,8^\circ$.

Dihidro- α -elemolska kiselina.

0,5 g α -elemolske kiseline koja je prethodno čišćena preko acetilnog derivata, otopljeno je u 40 ccm alkohola, dodato 0,2 g paladium-uglja i kod obične temperature a uz nešto povišeni tlak 14 sati hidrirano. Nakon hidriranja odfiltrirana je vruća otopina od paladijevog uglja a filtrat je ukoncentrovan na mali volumen. Iz ukoncentrovane otopine izlučuje se hidrirana kiselina u formi bezbojnih iglica, sa istim osobinama kao i na običan

način dobijena dihidro-elemolska kiselina. Supstanca se tali konstantno kod 238°. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

5,311 mg supstance daje: 15,27 mg CO₂ i 5,23 mg H₂O;

Izračunato za C₃₀H₅₀O₈ (458,4): C 78,53%; H 11,00%;

Nađeno: C 78,41%; H 11,02%.

Specifična rotacija.

Alkohol kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,25^\circ$; $c = 1,363$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -18,35^\circ$.

Bromhidro- α -elemolska kiselina.

2 g elemolske kiseline čišćene na gore opisani način preko acetilnog produkta otopljeno je u 50 ccm kloroforma i u ovu otopinu uvađan do zasićenja suhi i čisti bromovodik. Kloroform je nakon toga uklonjen isparavanjem kod obične temperature u vakuumu. Žućkasto obojadisani preostatak je zatim nekoliko puta izapran sa čistim, hladnim acetonom i na taj način uklonjen veći dio onečišćenja. Skoro sasvim bezbojni ostatak prekrizalizovan je zatim nekoliko puta iz acetona sve do konstantnog tališta kod 229°. Supstanca kristališe u bezbojnim dugim iglicama i pokazuje sve osobine kao i bromhidroelemolska kiselina dobijena iz obične elemi kiseline. Za analize uzet je produkt koji je sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,486 mg supstance daje: 11,02 mg CO₂ i 3,54 mg H₂O;

6,202 mg supstance potrošilo kod određivanja broma po Zacherl-Krainicku¹⁸⁾: 1,163 ccm n/100 NaOH;

5,450 mg supstance potrošilo 1,028 ccm n/100 NaOH;

C₃₀H₄₉O₈Br (537,3) izračunato: C 67,00%; H 9,19%; Br 14,87%;

nađeno: C 67,00%; H 8,83%; Br 14,99 i 15,07%.

Specifična rotacija.

a) Aceton kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,21^\circ$; $c = 1,346$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -15,6^\circ$.

b) Alkohol kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,15^\circ$; $c = 1,080$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -13,9^\circ$.

¹⁸⁾ Mikrochemie XI, 61 (1932).

α -Elemolska kiselina iz bromhidro- α -elemolske kiseline.

4 g. bromhidro- α -elemolske kiseline otopi se u 40 ccm alkoholske kalijeve lužine (25 g KOH + 100 ccm CH_3OH) i kuha na vodenoj kupelji oko 15 minuta. Otopina se nakon toga ohladi i izlije u ca. 500 ccm 3%-tne sumporne kiseline. Nastali pahuljasti talog se preko Büchnerovog ljevka odfiltruje, dobro se vodom ispere (negativna reakcija na sumpornu kiselinu) suši, i iz acetona prekrystalizuje. Supstanca kristališe u iglicama i nakon nekoliko prekrystalizacija se tali konstantno kod 226° . Po svojim osobinama potpuno odgovara α -elemolskoj kiselini dobijenoj hidrolizom acetilnog derivata. Za analize uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,414 mg supstance daje: 12,77 mg CO_2 i 4,22 mg H_2O ;

5,108 14,57 4,81 . . .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ Izračunato: C 78,90%, H 10,53%;

nađeno: C 78,88 i 78,70%, H 10,70 i 10,53%.

Specifična rotacija.

a) Aceton kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,18^\circ$; $c = 1,068$; $l = 100$ mm;

$[\alpha]_D^{20} = -17,25^\circ$.

b) Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,22^\circ$; $c = 1,974$; $l = 100$ mm;

$[\alpha]_D^{20} = -11,15^\circ$.

Specifična rotacija za α -elemolsku kiselinu priređenu iz bromhidroelemolske kiseline manja je nego kod α -elemolske kiseline priređene iz acetilnog derivata. Pošto su ispitivane otopine dosta slabe koncentracije, jer se ove supstance redovno dosta teško tope, a uz to je i specifična rotacija srazmerno mala, to već dosta male greške u očitavanju skretanja imaju dosta veliki uticaj na rezultat. To će verovatno i biti razlog, da skretanja kod jedne te iste supstance tako variraju.

Acetilovanje α -elemolske kiseline dobijene odcepljenjem HBr iz bromhidro- α -elemolske kiseline.

Acetiliranje je vršeno sa smjesom piridina i anhidrida octene kiseline na isti način kako je to navedeno u jednom od prošlih radova¹⁹⁾. Prekrystalizacijom do konstantnog tališta dobijen je

¹⁹⁾ Гласник хем. друштва 2, 139 (1931).

produkat, koji se leđi u tankim, dugim iglicama a talište mu je kod 225°. Osobine ovog produkta potpuno se poklapaju sa osobinama acetilnog derivata elemi kiseline a i talište mu ostaje nepromenjeno kod 225° ako se smeša sa acetil- α -elemolskom kiselinom.

4,798 mg supstance potrošilo je kod određivanja acetila po Pregl-Solty s-u: 0,87 ccm n/100 NaOH.

$C_{32}H_{50}O_4$ (498,4) izračunato: CH_3CO 8,63%; nađeno: 7,80%.

Dihidro- α -elemolska kiselina.

1 g elemolske kiseline priređene iz bromhidroelemolske kiseline otopljeno je u 70 ccm alkohola, dodato 0,5 paladijum-ugljena i kod obične temperature a kod nešto povišenog tlaka 14 sati hidrirano. Nakon toga je otopina odfiltrirana a filtrat na mali volumen ukoncentrovan. Iz filtrata se talože kristali u formi iglica koje imaju nakon višekratnog prekrizalizovanja konstantno talište kod 238°. Sve osobine potpuno odgovaraju dihidro- α -elemolskoj kiselini.

Specifična rotacija.

a) Alkohol kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,25^\circ$; $c = 0,9865$; $l = 100$ mm;

$$[\alpha]_D^{20} = -25,4^\circ.$$

b) Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,21^\circ$; $c = 1,401$; $l = 100$ mm.

$$[\alpha]_D^{20} = -15,0^\circ.$$

Specifična rotacija u kloroformu nalazi se baš između vrednosti koje su za dihidro- α -elemolsku kiselinu navedene u dva ranije objavljena rada.

U alkoholu je specifična rotacija veća nego što je bila nađena kod prije izolovanih dihidroelemolskih kiselina, no veća i od dihidroelemolske kiseline, koja je dobijena hidriranjem elemolske kiseline izolovane iz acetilnog derivata. I ovde izgleda da e dosta verovatno da te razlike više potiču od greške učinjene pri očitavanju, nego od čistoće same supstance.

Dibrom- α -elemolska kiselina.

Adicija broma ide mnogo lakše kod elemolske kiseline, koja je prethodno čišćena preko acetilnog derivata. Vršena je isto kao što je u jednom od prošlih radova navedeno²⁰⁾. Priređivanje čistog

²⁰⁾ Гласник хем. др штва 2, 139 (1931).

produkta iz kloroformove ili benzolove otopine taloženjem sa petroleterom je mnogo lakše. Dibromelemolska kiselina iz ovog čistog materijala daje se i iz acetona dobiti u čistom stanju, jer se već sirovi dibromid za hlada u acetonu dosta teško topi. Dibromid kristalizuje u bezbojnim finim iglicama a talište mu je nakon višekratnog prekrizalizovanja konstantno kod 235° za razliku od dibromida dobijenog iz nečišćene elemolske kiseline kod koga smo našli talište kod 207° . Za analize uzeta je supstanca sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,922 mg supstance daju: 10,66 mg CO_2 i 3,34 mg H_2O ;
 5,123 potrošilo: 1,679 ccm n. 100 NaOH;
 5,953 1,923
 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{Br}_2$ (616,22) izračunato: C 58,41%; H 7,85%; Br 25,95%;
 nađeno: C 59,07%; H 7,59%; Br 26,19 i 25,82%.

Specifična rotacija.

- a) Alkohol kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,10^{\circ}$; $c = 1,226$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -8,16^{\circ}$.
 b) Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,22^{\circ}$; $c = 3,323$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -6,62^{\circ}$.

Specifična rotacija je kod ovog produkta u kloroformu mnogo manja nego što je nađeno kod dibromelemolske kiseline dobijene adicijom broma na prethodno naročito nečišćenu α -elemolsku kiselinu.

Monobrom- α -elemolska kiselina.

Iz gore opisane dibrom- α elemolske kiseline daje se pomoću metilalkoholne kalijeve lužine na način koji je naveden u našoj drugoj publikaciji, prirediti produkt koji sadrži samo jedan bromni atom a nastao je odcepljenjem jedne molekule bromovodika. Ova kiselina ima talište kod 283° i pokazuje inače sve osobine koje su navedene za taj isti produkt opisan u našoj drugoj publikaciji. Za analizu uzeta je supstanca sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

5,898 mg supstance potrošilo: 1,113 ccm n/100 NaOH;
 5,932 1,123
 5,918 1,092
 Za $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Br}$ (535,3) izračunato: Br 14,93%; nađeno: Br 15,08%; 15,13%
 i 14,75%.

α -Elemonska kiselina.

a) Iz elemonske kiseline dobijene preko acetilnog derivata.

2,8 g čiste elemolske kiseline dobijene iz acetilnog derivata podvrgnuto je oksidaciji tačno onako kao što je to *Mladenović* naveo u trećoj publikaciji o elemi kiselini²¹). Dobijeni oksidacioni produkt je po svima svojim osobinama potpuno identičan sa elemonskom kiselinom. Tali se kod 274—275°. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4.887 mg supstance daje: 14,17 mg CO₂ i 4,33 mg H₂O;

4,265 " " " 12,37 " " " 3,87 " " "

C₉₀H₄₆O₈ (454,37) izračunato: C 79,23%; H 10,20%;

nađeno: C 79,08 i 79,10%; H 9,92 i 10,15%.

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,46^\circ$; $c = 0,6822$; $l = 100$ mm;

$[\alpha]_D^{20} = -67,43^\circ$.

b) Iz bromhidro- α -elemolske kiseline odcepljenjem HBr.

I iz ovog produkta dobija se oksidacijom na napred navedeni način jedan produkt koji ima talište kod 274—275°. Ako se ovaj produkt smeša sa oksidacionim produktom pod a) opisanim, ne nastaje nikakova depresija tališta. I sve druge osobine ove supstance potpuno odgovaraju elemonskoj kiselini.

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,76^\circ$; $c = 1,137$; $l = 100$ mm;

$[\alpha]_D^{20} = -66,85^\circ$.

Oksim α -elemonske kiseline.

2 g α -elemonske kiseline otopljeno je u alkoholu. Ovoj je otopini dodato 2 g hidroksilamin-klorhidrata i 3 g staljenog natrijevog acetata oba produkta otopljena u malo vode. Ova je smesa kuhana na vodenoj kupelji uz povratno hladilo kroz vreme od 2 sata. Otopina je ostavljena preko noći i iskristalizovao je oksim elemonske kiseline. Višekratnim prekrizalizovanjem iz alkohola dobija se produkt koji se konačno tali konstantno kod 236°. Kristališe u bezbojnim tankim iglicama i dosta se teško topi u

²¹) Гласник хем. друштва 2, 201 (1931).

većini organskih otapala. Za analizu uzet je produkt koji je sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,929 mg supstance daje: 13,88 mg CO₂ i 4,44 mg H₂O;

5,527 15,51 5,03

C₂₀H₁₅O₃N (469,39) izračunato: C 76,70%; H 10,10%;

nađeno: C 76,80 i 76,53%; H 10,08 i 10,18%.

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,76^\circ$; $c = 0,674$; $l = 100$ mm;

$[\alpha]_D^{20} = -112,8^\circ$.

Pokušaji redukcije sa oksimom elemonske kiseline.

Pošto nam nije uspjela redukcija oksima elemonske kiseline sa natrijevim amalgamom po navodima *Bauer*-a i *Dimokostoulas*-a to je ista pokušana sa većom količinom amalgama. No i kod ovih pokusa smo uvek dobili izlazni materijal t. j. oksim elemonske kiseline a ne amino kiselinu kao što to navodi *Bauer* i *Dimokostoulas*.

Mi smo pokušali redukciju oksima da izvedemo pomoću katalitičkog hidriranja sa paladijevim ugljenom i vodikom. U tu je svrhu uzeto 0,9 g oksima, otopljeno u 100 ccm alkohola, dodato 0,3 g paladijum-uglja i kod obične temperature i nešto malo povišenog tlaka hidrirano sve dotle dok se još vodik apsorbovao. Hidriranje je trajalo oko 36 sati. Iz otopine nakon što je oslobođena od paladium-uglja kristališe supstanca u bezbojnim dugim iglicama sa talištem kod 236—237°. Pomešana sa oksimom elemonske kiseline ne daje nikakovu depresiju tališta, te je prema tome identična sa oksimom elemonske kiseline. Da se nije sa oksimom nikakova promena dogodila, svedoči i to što ova supstanca daje nepromenjenu elemolsku kiselinu, ako se na nju deluje sa natrijevim nitritom u octeno kiseloj otopini. Kod ove reakcije dobili su *Bauer* i *Dimokostoulas* navodnu dihidro γ elemolsku kiselinu sa talištem kod 252°.

Oksidacija dihidro- α -elemolske kiseline.

5,6 g dihidro α -elemolske kiseline otopljeno je u ca. 60 ccm ledenog octa i ovoj otopini, koja je bila zagrejana na ca. 70° dodata je otopina koja je sadržavala u 40 ccm ledenog octa 2 g CrO₃ a bila je zagrejana na ca. 60°. Uz postepeno doda-

vanje obojadisala se je otopina potpuno zeleno. Otopina je nakon oksidacije bačena u vodu i kod toga se izlučio zelenkasto obojeni talog, koji je dobro izapran i osušen. Prekristalizacijom ovog produkta dobija se konačno supstanca koja se tali konstantno kod 293° . Ako se ova supstanca pomeša sa hidriranom elemenskom kiselinom ostaje talište nepromenjeno. I sve druge osobine kao n. pr. topivost, obojene reakcije i dr. govore za to da se radi o dva ista produkta. Za analizu uzeta je supstanca koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,800 mg supstance daje: 13,84 mg CO_2 i 4,26 mg H_2O ;
 4,548 " " " 13,14 " " 4,23 " "
 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_8$ izračunato: C 78,90%; H 10,60%;
 nađeno: C 78,64 i 78,80%; H 9,93 i 10,41%.

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,35^{\circ}$; $c = 0,6678$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -52,40^{\circ}$.

(U radnji o elemenskoj kiselinu nađeno je prije za dihidroelemonsku kiselinu skretanje u kloroformu $-54,7^{\circ}$).

Oksim oksidacijonog produkta dihidroelemolske kiseline.

2 g oksidirane dihidroelemolske kiseline otopi se u alkoholu, doda u vrlo malo vode otopljeno 2 g hidroksilaminklorhidrata i 3 g staljenog natrijevog acetata i kuha 2 sata na povratno hladilo. Nakon toga vremena ostavi se tekućini da se ohladi a zatim ju se izlije u vodu. Nastali se talog filtruje, suši i iz acetona prekristalizuje do konstantnog tališta od 249° . Supstanca kristalizuje u bezbojnim dugim iglicama i dosta se teško za hlada topi u alkoholu, acetonu, kloroformu i ledenom octu. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

4,533 mg supstance daje: 12,65 mg CO_2 i 4,13 mg H_2O ;
 $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{N}$ izračunato: C 76,37%; H 10,48%;
 nađeno: C 76,11%; H 10,19%.

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -0,07^{\circ}$; $c = 1,137$; $l = 100$ mm;
 $[\alpha]_D^{20} = -6,16^{\circ}$.

Oksim dihidroelemonske kiseline.

2 g katalitičkim hidriranjem dobijene dihidroelemonske kiseline oksimirano je pod istim okolnostima i na isti način kao što je opisano kod oksima oksidacijonog produkta dihidroelemolske kiseline. Dobijeni oksim prekrizalizovan je naizmenično iz acetona i alkohola. Konačno se oksim tali konstantno kod 231°. Kristališe u dugim bezbojnim iglicama i dosta se teško otapa i u hladnom alkoholu, acetonu, kloroformu i ledenom octu. Za analizu uzet je produkt koji je susen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

4,486 mg supstance daje: 12,53 mg CO₂ i 4,17 mg H₂O;

C₃₀H₄₈O₅N (471,39) izračunato: C 76,37% ; H 10,48% ;

nađeno: C 76,18% ; H 10,40% .

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: $\alpha_D^{20} = -1,90^\circ$; $c = 1,507$; $l = 100$ mm;

$[\alpha]_D^{20} = -126,1^\circ$.

Izvod.

Nova formula za elemolsku kiselinu sa 30 C-atoma kako su je postavili *Lieb* i *Mladenović* daje te vrednosti dosada samo za derivate α -elemolske kiseline, no ne i za kiselinu samu. U ovoj radnji je utvrđeno da se preko derivata elemolske kiseline može da dobije i sama α -elemolska kiselina u potpuno čistom stanju. Talište ove kiseline penje se na 226° prema 221° kako je pre nađeno. Do ove čiste elemolske kiseline došlo se je na dva načina:

- 1) hidrolizom acetil- α -elemolske kiseline, i
- 2) odcepljenjem HBr iz bromhidroelemolske kiseline.

U oba se slučaja dobiju potpuno identični produkti čije analize daju takove vrednosti, koje se potpuno poklapaju sa novo postavljenom formulom za elemolsku kiselinu.

Priređeni su i derivati ovih čistih kiselina. Ti se derivati u većini slučajeva potpuno poklapaju sa produktima dobijenim iz sirove elemolske kiseline. To su acetilelemolska kiselina iz bromhidroprodukta, dihidroelemolska kiselina iz oba produkta, monobromelemolska kiselina iz elemolske kiseline čišćene preko acetalnog derivata kao i elemonska kiselina dobijena oksidacijom

oba produkta. Razlika postoji kod bromhidroelemolske kiseline, koja sada ima talište kod 229° (prije 224°) i koja pokazuje skretanje u levo i to u acetonu $-15,6^{\circ}$ a u alkoholu $-13,9^{\circ}$ dok je prije bila optički inaktivna.

Razlika je još veća kod dibromelemolske kiseline. Kod produkta dobijenog preko acetilnog derivata mnogo se lakše dolazi do kristalinične supstance, dok je prije izolacija bila skopčana sa velikim poteškoćama. I talište je znatno više i iznosi 235° (prije 207°) a optičko je skretanje manje ($8,16^{\circ}$ odnosno $6,62^{\circ}$ prema $17,14^{\circ}$). Analize ovako čišćenog produkta vrlo se dobro slažu sa novo postavljenom formulom, dok baš kod ovog produkta to prije nije bio slučaj.

Po navodima *Ružičke* su naši bromni produkti nepodesni da služe za ustanovljenje bruto formule, nego je to moguće postići po njemu jedino titracijom. Tomu nasuprot treba istaći da su baš naši bromni produkti doveli do postavljanja nove formule, koju je naknadno i *Ružička* primio.

Bauer i *Dimokostoulas* su priredili oksim elemanske kiseline sa talištem $230-231^{\circ}$. Iz oksima su dobili redukcijom sa Na-amalgamom aminohidroelemonsku kiselinu a delovanjem HNO_2 na ovu kiselinu dobili su dihidro- γ -elemolsku kiselinu. Mi smo ove pokuse ponovili no nije nam uspelo da priredimo ni amino kiselinu a ni dihidro- γ oksi-kiselinu. Naš oksim je međutim imao talište kod $236-237^{\circ}$ i daje analitičke vrednosti koje odgovaraju formuli sa 30 C-atoma.

Na osnovu podataka dobijenih kod oksidacije dihidroelemolske kiseline koja daje produkt koji je identičan sa hidriranom elemonskom kiselinom, menja se formula hidrirane elemanske kiseline na $\text{C}_{90}\text{H}_{48}\text{O}_8$ mesto $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_8$.

Kako od hidrirane elemanske tako je i od oksidovane dihidroelemolske kiseline priređen oksim. Oksim hidrirane elemanske kiseline se tali kod 231° i pokazuje specifičnu rotaciju $-126,1^{\circ}$. Oksim oksidovane dihidroelemolske kiseline ima talište kod 249° a specifična mu je rotacija vrlo mala i iznosi $-6,2^{\circ}$. Verovatno se u ovom slučaju radi o izomernim oblicima.

Svi ovi novo priređeni produkti svojim analitičkim vrednostima potpuno odgovaraju formuli elemi kiseline $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_8$.

Zusammenfassung.

Weitere Untersuchungen über die α -Elemol- und Elemonsäure.

von

Hans Lieb und Miloš Mladenović.

Die neue Formel für die α -Elemolsäure mit 30 C-Atomen wie sie von *Lieb* und *Mladenović* aufgestellt, und kürzlich auch von *Ruzicka* bestätigt wurde, lieferte bis jetzt diese Werte nur für die Derivate der Säure, nicht aber für die Säure selbst.

Durch diese Arbeit ist festgestellt worden, dass man über die Derivate der Elemolsäure zu ganz reiner Elemolsäure gelangen kann. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt nun bei 226° während er früher bei 221° lag. Zu dieser ganz reinen Elemolsäure gelangt man auf zwei Wegen:

1) Durch alkalische Verseifung des Acetylderivates der α -Elemolsäure, und

2) durch Bromwasserstoffabspaltung aus der Bromhydro- α -elemolsäure.

In beiden Fällen bekommt man identische Produkte die in ihren Eigenschaften vollkommen der Elemolsäure entsprechen und jetzt auch Analysenwerte liefern, welche mit der neu aufgestellten Formel für die Elemolsäure vollkommen in Einklang stehen.

Von den beiden Substanzen sind auch Derivate dargestellt worden, welche grösstenteils mit denen aus der nicht vorher über Derivate gereinigten Elemolsäure erhalten wurden. Es sind dies: Acetyl- α -elemolsäure aus dem HBr-Abspaltungsprodukt der Bromhydroelemolsäure, Dihydroelemolsäure aus beiden Produkten, Monobrom- α -elemolsäure aus dem Dibromid der über das Acetylprodukt gewonnen wurde, und die Elemonsäure erhalten durch Oxydation beider Produkte.

Ein Unterschied besteht bei der Bromhydroelemolsäure, bei welcher jetzt der Schmelzpunkt bei 229° liegt, während er früher bei 224° angegeben war. Auch in der Drehung ist ein Unterschied zu verzeichnen; denn während früher das Produkt optisch inaktiv war, dreht es jetzt nach links u. zw. in Aceton $-15,6^\circ$ und in Alkohol $-13,9^\circ$.

Ein noch grösserer Unterschied besteht bei der Dibrom-
elemolsäure. Dieses Produkt wird aus der Elemolsäure, die über
Acetylderivat gewonnen wird, leichter im kristallinischen Zustande
erhalten, während früher die Darstellung des kristallisierten Pro-
duktes recht schwierig war. Der Schmelzpunkt liegt viel höher u. zw.
bei 235° , während er früher bei 207° lag. Die Drehung ist aber
niedriger geworden und beträgt $8,16$ resp. $6,62^{\circ}$ (früher $17,4^{\circ}$).
Die Analysen des Produktes liefern jetzt Werte, die sehr gut auf
die neue Formel stimmen.

Ružička's Angaben zufolge, sind die von uns dargestellten
Bromderivate für die Entscheidung über die Bruttoformel der
Elemolsäure nicht geeignet weil sie angeblich instabil sind und
dazu noch Gemische sind. Für die Entscheidung über die Brut-
toformel sind seiner Ansicht nach nur die Titrations massge-
bend. Dem gegenüber müssen wir aber sagen, dass uns bei der
Aufstellung der richtigen, jetzt auch von *Ružička* angenommenen
Formel, eben die Bromderivate die wertvollsten Dienste geleis-
tet haben.

Bauer und *Dimokostoulas* erhielten aus der Elemonsäure
das Oxim, welches bei $230-231^{\circ}$ schmolz, sich zu einer Amino-
säure reduzieren lässt, die durch Behandlung mit HNO_2 in eine
Oxysäure übergeht, welche Dihydro- γ -elemolsäure genannt wird.
Bei der Wiederholung dieser Versuche konnten wir keine Ami-
nosäure und auch keine Dihydro- γ -elemolsäure bekommen. Das
von uns erhaltene Oxim schmilzt bei $236-237^{\circ}$ und entspricht
der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}$.

Der in einer früheren Veröffentlichung beschriebenen hyd-
rierten Elemonsäure gab man damals die Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$.
Da inzwischen die Dihydroelemolsäure der Oxydation unterwor-
fen dasselbe Produkt vom Schmelzpunkt 293° lieferte, und da
diesem Produkt nach allem die Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ zukommt,
so ist auch für die hydrierte Elemonsäure dieselbe Formel zu
nehmen.

Von der hydrierten Elemonsäure wie auch von der oxy-
dierten Dihydroelemolsäure wurden die Oxime dargestellt. Das
Oxim der hydrierten Elemonsäure schmilzt bei 231° und zeigt
eine spezifische Drehung von $-126,1^{\circ}$. Das Oxim der oxydierten
Dihydroelemolsäure schmilzt dagegen bei 249° und die spezifi-
sche Drehung beträgt nur $-6,2^{\circ}$. Es handelt sich in diesem Falle

wahrscheinlich um einen Isomeriefall der möglicherweise durch Umlagerung entstanden ist.

Alle diese Präparate liefern solche analytischen Resultate die auf C_{30} -Formel gut stimmen.

Iz Medicinsko Kemijskih Instituta Univerziteta u Grazu i Zagrebu. Upravnici prof. Dr. H. Lieb i prof. Dr. F. Bubanović.

Примљено 5 октобра 1932.

Kemijska analiza Gizelinog vrela u Boračovi kod Slatine Radenci

od

Stanka S. Miholića.

U neposrednoj blizini ranije istraženog Kraljevog vrela ¹⁾ leži Gizelino vrelo. Prvobitno bušeno je to vrelo u blizini Radenskog potoka (Gizela I). Pošto se pretpostavljalo, da bušotina nije pogodila pravu žilu, poduzeta su daljna bušenja u pravcu Kraljevog vrela (Gizela II i III). U ovoj publikaciji istraženo vrelo identično je sa Gizela III. Vrelo se nalazi u diluvijalnoj terasi u zgradi, koja služi za punjenje i spremanje boca. Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid barometrom iznaša 230 m.

Voda izvire u bunaru iz betona dubokom 6.68 m, širokom 3.23 m. Na dnu bunara nalazi se bušotina. Ukupna dužina svih tih naprava iznaša 32 m. Prema tome daje Gizelino vrelo vodu iz trećeg vodonosnog sloja ²⁾. Temperatura vode mjerena na dnu bunara 21. septembra 1931. iznosila je 13.8° C. Voda je bistra bez boje i mirisa, okusa lužnato slana, reakcije alkalične (lakmus) i burno razvija mjehuriće ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje analiza na str. 218.

Usporedimo li s tom analizom raniju analizu istoga vrela od Prof. Dra. *Ad. Jolles*-a iz g. 1910. ³⁾, to razabiremo izvjesne razlike. Relativna količina alkalija nešto je manja, što se naročito očituje kod kalija, dok je relativna količina kalcija više no dva puta veća. Od srodnih vrela u najbližoj okolini pokazuje sadanje Gizelino vrelo još najveću sličnost sa prijašnjim Gizelinim vrelom (I), kako se to vidi iz posljednje analize tog vrela izvršene

¹⁾ Гласник Хемиског друштва Краљевине Југославије, 3, 43 i karta na str. 166 (1932). ²⁾ Ibid., 3, 47 (1932). ³⁾ Ibid., 3, Tabela I, 8 na str. 48, (1932)

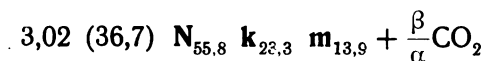
ANALIZA

Gizelinog vrela u Boračovi kod Slatine Radenci

Spec. težina: 1.00301 (kod 0°/0° C) Temperatura: 13.8° C					
1 kg vode sadržaje				Preračunano u postotcima krute tvari:	
jona:	grama:	milimola:	milivala:		
Kationa:					
Natrija (Na')	0,4713	20,49	20,49	Na	23,77
Kalija (K')	0,08566	2,191	2,191	K	4,320
Litija (Li')	0,0000561	0,00808	0,00808	Li	0,0028
Kalcija (Ca'')	0,1712	4,273	8,546	Ca	8,633
Magnezija (Mg'')	0,06653	2,736	5,472	Mg	3,355
Stroncija (Sr')	0,000726	0,00636	0,01272	Sr	0,0366
Barija (Ba'')	0,0000009	0,00001	0,00002	Mn	0,0006
Mangana (Mn'')	0,0000128	0,00023	0,00046	Zn	0,0016
Cinka (Zn'')	0,0000324	0,00050	0,00100	Pb	0,0001
Olova (Pb'')	0,0000021	0,00001	0,00001	Cl	1,906
Aniona:			36,72	Br	0,0176
Hlora (Cl')	0,03780	1,066	1,066	J	0,0027
Broma (Br')	0,000349	0,00437	0,00437	SO ₄	3,427
Joda (J')	0,0000542	0,00043	0,00043	CO ₃	51,65
Sulfata (SO ₄ '')	0,06795	0,7074	1,415	NO ₃	0,2888
Hidrokarbonata (HCO ₃ '')	2,083	34,14	34,14	SiO ₂	2,389
Nitrata (NO ₃ '')	0,005726	0,09234	0,09234	Al ₂ O ₃	0,1402
Koloidalno otopljenih oksida:			36,72	Fe ₂ O ₃	0,0555
Kretničnog oksida (SiO ₂)	0,04738	0,7857		100,00	
Alumin. oksida (Al ₂ O ₃)	0,00278	0,02720			
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0,00110	0,00689			
Ukupno:	3,042	190,50			
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	1,983			Salinitet (u 1000 dijelova vode)	
Isparni preostatak:	1,984				
Sulfatna kontrola:					
Računom:	2,611				
Nađeno analizom:	2,647			1,983	
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	2,095				

po C. kr. općem zavodu za istraživanje životnih namirnica u Grazu g. 1906. Po svom kemijskom sastavu voda ide u red mješovitih (alkalično zemnoalkaličnih) kiselica.

Prema internacionalnoj klasifikaciji¹⁾ vodu karakterizuje sastav: *natrij, bikarbonat*. Ukupna koncentracija $N/1000 = 73,4$; **Na** 20,5; **Ca** 8,5; **Mg** 5,4; HCO_3 34,1. Reakcija alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji²⁾ spada voda među *natronove vode* tipa



Kod poredbe sa analizom Kraljevog vrela³⁾ opažamo, da Gizelino vrelo uz gotovo istu koncentraciju Ca i Mg jona, koji potječu iz vode temeljnice, pokazuje manju koncentraciju Na, K, Cl i SO_4 jona, kao i manju koncentraciju elemenata magmatičke (Zn, Pb, Li) i biogene (J, Br) metalizacije. Pri tom je omjer J : Cl gotovo isti (Kraljevo vrelo 1 : 724, Gizelino vrelo 1 : 691). Mnogo je manji sadržaj i na željezu i manganu. Te su činjenice u toliko interesantnije, što voda Gizelinog vrela potječe iz veće dubine, nego voda Kraljevog vrela. Svi ovi podaci upućuju na to, da je prtok vode temeljnice u trećem vodonosnom sloju u području alkaličnih kiselica u Boračovi znatniji, nego u višem drugom sloju, iz kojega potječe voda Kraljevog vrela, dok je sama mineralna voda u jednom i drugom vodonosnom sloju po svom sastavu potpuno jednaka, što upućuje na isto zajedničko porijeklo i jedne i druge mineralne vode.

Hemijsko odelenje, Centralni higijenski zavod. Beograd.

Zusammenfassung.

Chemische Analyse der Giselaquelle in Boračova bei Slatina Radenci

von

Stanko S. Miholić.

Ursprünglich wurde diese Quelle in der Nähe des Radenski potok (Gisela I) erbohrt. Da man aber vermutete, dass die Bohrung nicht die richtige Ader getroffen hatte, wurden weitere Bohrun-

¹⁾ International Register of Spas and Medicinal Waters. Str. 4. (1931).

²⁾ Österreichisches Bäderbuch. Str. 62 (1928). ³⁾ Гласник Хемиског друштва Краљевине Југославије, 3, 49 (1932).

gen in der Richtung gegen die Königsquelle vorgenommen (Gisela II und III). Das Wasser dieser letzteren Quelle (Gisela III) wurde einer Neuanalyse unterworfen (Seite 218), die nicht unerhebliche Abweichungen von der älteren im Jahre 1910. ausgeführten Analyse derselben Quelle zeigt. Der Gehalt an Ca hat sich mehr als verdoppelt, während der Gehalt an Na und insbesondere an K zurückgegangen ist. Zu den in den älteren Analysen bestimmten Bestandteile treten in der neueren Analyse noch Bestimmungen von Sr, Ba, Mn, Zn, Pb und Br dazu, von denen die Anwesenheit der Schwermetalle auch genetisch von gewissem Interesse ist. (Vgl. Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie, 3, 51 (1932).

Примљено 15 јануара 1933.

О апсорбовању никла од стране *Aspergillus Niger*-а, култивисаног на Raulin-овом раствору

од

М. С. Мокрањца.

У раду који сам публиковао у овом часопису прошле године¹⁾ изнео сам резултате својих испитивања по питању дејства соли никла и кобалта на развиће биљака, специјално на развиће *Aspergillus Niger*-а.

Из резултата тих испитивања дало се закључити да соли никла у малим количинама дејствују повољно на развијање ове биљке. Повољно дејство осетило се већ при концентрацији од 2×10^{-6} никла. А са оптималном дозом никла ($6,6 \times 10^{-5}$) коефициенат корисности никла износио је до 2,13. Што се тиче кобалта није било могуће утврдити неко позитивно дејство на развитак ове биљке.

После ових испитивања намећу се сама по себи још некоја питања у вези са дејством ових метала на развој биљке. Прво је питање апсорбовања тих метала од стране биљке, затим питање дејства испробаног метала на лучење диастаза које ствара гљива, на размену материја и т. д.

У овом ћу раду изнети резултате својих испитивања у погледу апсорбовања испробаног метала од стране биљке. Експерименте у том погледу вршио сам само са никлом, пошто са кобалтом у првим испитивањима нисам добио никакво позитивно — повољно дејство на развитак биљке.

Да бих утврдио у којој мери биљка апсорбује никел, ја сам вршио велики број серијских испитивања, на исти начин како сам то изложио у првом раду. Опити су вршени

¹⁾ Гласник Хем. Друштва 2, 9 (1931) и Bull. Soc. chim. Biologique 13, 61 (1931).

развијајући биљку на Raouin-овом раствору, коме су додване различите количине никел-сулфата. После четвородневног боравка културе у термостату на 34°C . развијени мицелијум гљиве је извађен из раствора; доња страна мицелијума је добро испрана дестилисаном водом, како би се потпуно ослободила хранљивог раствора на коме је биљка израсла. Затим је мицелијум сушен на 100° , па онда жарен, и у пепелу биљке истраживан је и дозиран никел по нарочитој методи, коју смо, професор G. Bertrand и ја²⁾ специјално прилагодили за испитивање и дозирање минималних количина овог метала.

У главним линијама дозирање никла је вршено на следећи начин: пепео је третиран концентрисаном хлороводоничном киселином; ова је на купатилу испаравана до сува затим је исто третирање поновљено још два пута ради издвајања силицијум-диоксида. Талог је затим растворен у разблаженој хлороводоничној киселини. Овај раствор се сипа лагано, мешајући при томе стално, у вишак амонијака, па се затим дода 2 до 3 капи водоник-супер-оксида, ради оксидације. Кад се талог слегне, течност се филтрира, талог добро испере амонијакалном водом, и у филтрат се дода неколико капи раствора фенол-фталеина. Затим се раствор греје до кључања, и у њега се додаје опрезно, мало по мало, свеже спремљено кречно млеко, све дотле док се сав амонијак не истера из раствора.

Добивени талог се филтрира, испира кречном водом, и затим раствори у разблаженој хлороводоничној киселини. После испирања филтр се осуши и сагори; пепео од филтра се раствори у мало концентрисане хлороводоничне киселине, затим се киселина испари готово до сува и дода се вода, па се овај раствор помеша са првом течношћу, добивеном растварањем самог талога.

Кроз овај раствор пропушта се 10 до 15 минута сумпор-водоник, па се остави да стоји 12 часова. После тог времена филтрира се и испира сумпор-водоничном водом. Овим се издвоје трагови метала који таложе са сумпор-водоником у киселом раствору.

Кисели филтрат се испари затим до сува, па се талог

²⁾ Bull. Soc. chim. de France 33, 1539 (1923).

раствори у 10% раствор амонијум-ацетата, дода се 1 до 2 капи сирћетне киселине и поново се таложи сумпор-водоником. Остави се да стоји 24 часа, филтрира се, испира сумпор-водоничном водом, филтр са талогом се суши на 100°, и ижари.

Овако добивени пепео садржи сав никел, који се налазио у испитиваном раствору. Он се раствори у концентрисаној хлороводоничној киселини, ова се испари и исто се третирање понови још 2 до 3 пута, пошто се талог добивених оксида обично теже раствара. Најзад кад је сав талог претворен у хлориде, ови се растворе дестилисаном водом, раствор се загрева до кључања и у њега се тада сипа алкохолни раствор диметил-глиоксима. Најзад дода се 2 до 3 капи амонијака и добија се карактеристичан црвен талог никел-глиоксима.

Кад има довољно талого овај се филтрира кроз један тарирани гуч, талог се испира топлом водом суши на 100°C, и мери. Добивена тежина помножена са 0,203 даје одговарајућу количину никела. Кад су количине никла сувише мале, то јест кад је тежина добивеног талого испод границе осетљивости саме ваге, онда је количина никла, односно никел-глиоксима одређивана компаративно са талозима никел-глиоксима добивеним са одређеним минималним количинама раствора никел-сулфата.

Један део резултата добивених великим бројем серијских испитивања налази се изложен у следећим таблицама.

1

Количина Ni унетог у 100 cc хранљивог раствора	Тежина добивеног мицелијума у грамовима	Количина апсорбованог Ni у грамовима	Процент апсорбованог Ni на 100 гр. суве материје	Процент апсорбованог Ni на 100 дела унетог никла
гр.				
0,0002	0,705	0,00008	0,01	40,0
0,002	0,840	0,00062	0,073	31,0
0,004	0,986	0,00081	0,08	20,2
0,007	1,05	0,0013	0,12	18,5
0,01	0,986	0,0015	0,15	15,0

II

Количина Ni унетог у 150 cc хранљивог раствора	Тежина добивеног сувог мицелијума у грамовима	Количина апсорбованог Ni у грамовима	Проценат апсорбованог Ni на 100 гр. суве материје	Проценат апсорбованог Ni на 100 гр. унетог никла
гр.				
0,0003	0,836	0,00015	0,02	50,0
0,001	0,827	0,00044	0,054	44,0
0,003	0,860	0,00058	0,060	19,6
0,010	1,299	0,0015	0,11	15,0

Велики број осталих резултата које сам добио приликом ових испитивања истог су смисла као и ови изнети у горњим таблицама, и зато сам сматрао да није потребно да их уносим у нове таблице.

Као што се види из објављених резултата биљка апсорбује метал, што се могло и очекивати, и то она је у могућности да га апсорбује у релативно великим количинама. Али ни у једном случају ни код најмањих концентрација, биљка није фиксирала целокупну количину унетог метала, као што је то на пример случај са цинком. У својим експериментима вршеним у овом правцу Javillier¹⁾ констатовао је да *Aspergillus Niger*, кад се у раствору налази цинк у минималним количинама (1×10^{-5}) фиксира целокупну количину пруженог јој метала. Међутим у опитима са манганом²⁾ показало се да биљка ни овај метал никад не апсорбује потпуно. Дакле у том погледу никел се понаша слично мангану.

Апсолутна количина апсорбованог никла расте у колико се повећава и количина унетог метала. Али вредност односа између тежине апсорбованог никла и количине метала унетог у хранљиви раствор опада, у колико се повећава количина унетог метала.

Примљено 25 новембра 1932 г.

¹⁾ Bull. Sc. pharmac. 18, 321 (1911).
129 (1908).

²⁾ Bull. Sc. pharmac. 15,

Résumé.

Sur l'absorption du nickel par l'*Aspergillus Niger* cultivé sur la liqueur de Raulin, additionné du sulfate de nickel

par

Dr. M. Mokragnatz.

Comme suite à son premier mémoire sur l'action du nickel et du cobalt au développement de l'*Aspergillus Niger*, l'auteur publie maintenant les résultats de ses recherches en vue de déterminer dans quelle mesure la plante fixe le nickel.

D'après les résultats exposés dans ce travail la plante fixe le nickel. Elle est même susceptible de le fixer dans une proportion très appréciable. Comme dans le cas du manganèse, et contrairement à ce que l'on observe avec le zinc, l'*Aspergillus* ne fixe dans aucun cas la totalité du nickel mis à sa disposition.

La quantité absolue du métal fixé croît avec l'augmentation de la quantité introduite, mais la valeur du rapport entre le poids de nickel fixé et le poids de métal introduit dans le milieu nutritif va en décroissant.

О детекторским особинама неких галенита

ОД

С. Шљивића и М. Милосављевића.

(Претходно саопштење).

Садржај. — Поред електронских цеви, у кристалним детекторима имамо најосетљивије средство за примање електромагнетних таласа. Кристални детектори имају поред тога и извесног преминућства над аудионом и представљају најважнији део популарног типа пријемног радио апарата. У следећем раду дате су карактеристике извесног броја галенита (PbS) који се налазе у нашој земљи.

1. *Галениш као униполарни проводник.* — Код извесних течних и чврстих тела, интензитет струје која кроз њих протиче није линеарна функција потенцијалске разлике на крајевима проводника, већ зависи од правца струје. Тела која тако проводе, и за која не важи Омов закон, зову се униполарни проводници. Неки природни кристали као галенит, пирит, бакра сулфид и т. д. тако се понашају, а сем тога ако се кроз њих пропусти наизменична струја, онда ће се у колу јавити и једна компонента једносмислене струје. Овакви проводници дејствују дакле и као исправљачи струје, и баш због те њихове особине и могуће их је употребити у колу са телефоном као детектор за пријем електромагнетних осцилација.

Електронске лампе су ставиле кристалне детекторе у други ред пријемника, али они ипак остају у великој употреби јер не изискују ни струју за загревање ни помоћни напон, служе дуго а цена им је незнатна. С друге стране, појава необично јаких емисионих станица пружа нове могућности за њихову употребу, и кристални детектори остаће још за дуго најраспрострањенији тип пријемног радио апарата.

2. *Детекторске карактеристике кристала.* — Униполарне проводнике можемо испитивати у два правца: мерећи њихов отпор у функцији правца и интензитета струје, или испитивати у колико су подесни као радио детектори. За та испитивања служимо се било наизменичном струјом, коју пропуштамо кроз кристал па у колу меримо једносмислену компоненту (динамичка метода), или кроз кристал пропуштамо једносмислену струју па меримо њену јачину и напон на крајевима кристала (статичка метода). Криве које представљају мењање јачине струје у функцији напона на крајевима кристала, зову се карактеристике детектора и кад се конструишу за оба правца струје оне су код добрих детектора дисиметричне у односу на почетак координатног система. Ова дисиметрија је неопходан услов за детекцију и повећава се на тај начин, што се кристал веже у коло тако, да с једне стране има што више а с друге што мање додирних тачака са доводом струје, управо онако како је то већ примењено код пријемних апарата.

3. *Експериментални део.* — Пошто су ова испитивања предузета првенствено због примене кристала из наше земље у радиофонији, то је монтажа изведена са детекторским радио пријемницима. Кристал је учвршћен у јакој месинганој стезалици, а на њега се наслања врх танке спирално навијене жице од бакра, платине или челика. Притисак шиљка на кристал могао се мењати по вољи, али како се при томе карактеристика кристала не мења (мада отпор зависи од притиска) то притисак није мерен, већ је једино вођено рачуна да он за исту тачку у току једне серије мерења остане непромењен. Јачина струје у колу мерена је милиамперметром или шентираним галванометром, а напон на крајевима кристала мерен је волтметром (Weston 1—3 V) или је израчунаван. Најчешће је употребљена потенциометриска метода. Напон на половима израчунава се по обрасцу

$$e = E \frac{R_1}{R} - J \left[r - (R_1 - R) \frac{R_1}{R} \right]$$

где нам E означава електромоторну силу електричног извора, R је укупан отпор реостата употребљеног за потенциометар, па се према томе не мења, R_1 је онај део реостата који се налази у грани са кристалом, J је интензитет струје у тој

истој грани и најзад r је отпор галванометра или милиамперметра. Кад се јачина струје мери милиамперметром, производ Jr може се занемарити, пошто је отпор овог инструмента мали спрам фактора $(R - R_1)R_1/R$.

Резултати мерења. Испитали смо око 15 галенита из разних крајева предратне Србије, које нам је ставио на расположење Г. проф. Ј. Томић из збирке минералошког завода. Већина њих или не показује никакве знаке детекције, или је детекција необично слаба, тако да се ови кристали не могу практично употребити. Изузетак чине галенити из Криве Феје (Врање) који су нарочито погодни за пријем, затим као много лошији али ипак употребљиви за пријем показали су се галенити из Мајдан Пека, Кучајне и Трудеља (Рудник).

У следећим таблицама дати су резултати мерења на тим галенитима, према којима је лако конструисати детекторску карактеристику. Правац струје од кристала ка игли означен је са „игла негативна“ а од игле ка кристалу са „игла позитивна“.

Јачина струје која протиче кроз кристал изражена је у милиамперима, изузев табеле бр. 1, потенцијалска разлика на крајевима кристала у волтима, а отпор у омима.

ТАБЕЛА 1.

Галенит из Криве Феје (1 примерак).

Игла негативна			Игла позитивна		
$J \cdot 10^{-4} \text{ A}$	$e \text{ (V)}$	$\frac{e}{J}$	$J \cdot 10^{-4} \text{ A}$	$e \text{ (V)}$	$\frac{e}{J}$
17,8	0,282	159	5,9	0,304	511
21,6	0,333	154	7,1	0,353	495
23,2	0,387	166	7,6	0,425	561
30,2	0,432	142	9,2	0,472	514
31,9	0,488	153	9,2	0,544	592
37,2	0,537	147	10,3	0,604	582
31,9	0,614	190	9,2	0,670	730
35,1	0,672	191	9,2	0,734	799
38,9	0,741	190	10,8	0,785	702
42,7	0,793	188	11,3	0,858	757
44,3	0,862	194	11,9	0,923	776
48,6	0,930	191	13,0	0,977	754
98,8	1,045	105	21,1	1,115	528

ТАБЕЛА 2.

Галенит из Криве Феје (2 примерака).

Игла негативна			Игла позитивна		
$J \cdot 10^{-3}$ A	e (V)	$\frac{e}{J}$	$J \cdot 10^{-3}$ A	e (V)	$\frac{e}{J}$
1,0	0,391	391	2,0	0,382	204
2,0	0,768	384	4,0	0,736	184
3,0	1,137	379	5,0	1,095	219
4,0	1,504	376	8,0	1,408	176
5,0	1,875	375	10,0	1,750	175
6,0	2,256	376	12,0	2,112	176
8,0	2,632	329	14,0	2,506	179
9,0	3,056	339	19,0	2,896	152
13,0	3,483	268	22,0	3,402	154

ТАБЕЛА 3.

Галенит из Мајдан Пека (ситни кристали).

Игла негативна			Игла позитивна		
$J \cdot 10^{-3}$ A	e (V)	$\frac{e}{J}$	$J \cdot 10^{-3}$ A	e (V)	$\frac{e}{J}$
3,4	0,369	108	4,0	0,736	184
8,0	0,688	88	6,0	1,074	179
12,0	0,952	79	9,0	1,384	153
16,0	1,216	76	11,0	1,725	156
21,0	1,487	70	15,0	2,040	136
26,0	1,776	72	18,0	2,422	134
32,0	2,128	69	21,0	2,864	136
40,0	2,560	64	24,0	3,384	141
52,0	3,132	60			

ТАБЕЛА 4.

Галенит из Кучајне.

Игла негативна			Игла позитивна		
$J \cdot 10^{-3}$ A	e (V)	$\frac{e}{J}$	$J \cdot 10^{-3}$ A	e (V)	$\frac{e}{J}$
4,9	0,156	32	5,6	0,250	45
10,4	0,234	23	9,8	0,557	57
14,4	0,298	21	13,8	0,890	65
19,0	0,344	18	17,0	1,208	71
23,9	0,403	17	21,2	1,530	73
30,2	0,475	16	27,8	1,867	67
40,0	0,560	14	36,0	2,156	60
53,8	0,739	14	50,0	2,400	48
82,4	1,058	13	70,0	2,430	35

ТАБЕЛА 5.

Галенит са Рудника.

Игла негативна			Игла позитивна		
$J \cdot 10^{-3} \text{ A}$	$e \text{ (V)}$	$\frac{e}{J}$	$J \cdot 10^{-3} \text{ A}$	$e \text{ (V)}$	$\frac{e}{J}$
1,2	0,389	324	1,2	0,389	324
2,9	0,753	260	2,4	0,761	317
4,7	1,101	234	3,8	1,120	294
7,4	1,427	192	6,3	1,445	229
10,1	1,747	173	9,0	1,775	194
13,9	2,066	148	12,8	2,093	163
18,0	2,422	134	16,8	2,447	146
24,0	2,816	117	25,8	2,787	108
34,0	3,294	97	41,0	3,231	79

Извод.

Од испитиваних кристала галенита најбоље детекторске особине имају кристали из Криве Феје, па су према томе и најбољи за пријем емитованих електромагнетских таласа. То су крупни правилни кристали, лако се распадају и имају металну сјајност коју задржавају дуго време. Њихов електрични отпор варира у великој мери при промени правца струје, а такође и са јачином струје. Ова последња особина не може се објаснити термичким дејством струје с обзиром на мале количине развијене Џаулове топлоте. Али ипак јасно се запажа да је отпор овога кристала много мањи ако струја тече од кристала ка игли, него ли кад тече у супротном смислу. Слично се запажа и на остала три кристала само је код њих разлика отпора при промени правца струје много мања. О варијацији отпора са јачином струје, као и о детекторским особинама других кристала из наше земље, биће саопштено накнадно.

Гг. Др. Ј. Томићу управнику минералошко-петрографског завода и Др. Бранку Димитријевићу, најлепше захваљујемо на кристалима које су нам уступили.

Résumé.

Sur les propriétés détectrices de quelques galènes de Serbie.

S. Schlivitch et M. Milosavljevitch.

Dans cette communication préliminaire les auteurs donnent les caractéristiques de quatre cristaux (sur une quinzaine étudiés) qu'on peut employer pour la détection. Parmi ces cristaux le meilleur est celui de Kriva Feja (aux environs de Vranje).

Физички Завод Универзитета у Београду.

Примљено 31 децембра 1932.

Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу: проф. Н. Пушкин, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *résumé* 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 *separata* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректуру.

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. 73, Tehn. Fakul., Beograd

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratk *izvod* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *résumé* 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 belo *j* debljoj hartiji i to oko dva puta veći od kliše *a*, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

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

Svakih 50 otisaka više staju:

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

КЊИЖАРНИЦА ФРАЊЕ БАХА

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лабораторије да је отворила

одељење за целокупан лабораториски и фотографски материјал.

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

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

— Ново изашла дела —

на пољу хемије, хемиске технологије, физике и технике има увек на стоваришту.

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

Краља Милана бр. 6. преко пута старог двора
Тел. 21-602

Engleska-Jugoslavenska

DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i tehničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, formol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja za impregniranje, čisti kreozot.

Proizvodi na pilani:

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

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одговорни уредник проф. Н. Пушкин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Типографија „Славија“ — Бранкова ул. 20.