ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Књига 4.

Година 1933.

БЕОГРАД
1933

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једновремено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

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

САДРЖАЈ 4. КЊИГЕ.

Свеска 1.

Свеска 2.

Свеска 3.

Свеска 4.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 4. 1933. Свеска 1.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. ПУШИН.

Помоћник уредника:
др. Р. ЖИВАДИНОВИЋ.

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

Rédacteur en chef:
prof. N. PUŠIN.

Rédacteur:
Dr. R. ŽIVADINOVIĆ.

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

БЕОГРАД
1933

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једновремено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

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

САДРЖАЈ:

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Књига 4. 1933. Свеска 1.

Трећи извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију.[1])

Следећи извештај Одбора обухвата период од дванаест месеци и то од 30. септембра 1931. до 30. септембра 1932.

Одбор препоручује две измене у табели атомских тежина и то за лантан од 138.90 на 138.92 и за јод од 126.932 на 126.92.

Физичко-хемиске методе.

Угљеник. — *Moles* и *Salazar*[2]) су одредили нормалну густину угљен-моноксида добивеног на четири начина: 1. реакцијом натријум-формиата са фосфор-пентоксидом; 2. дехидрацијом мрављe киселине са фосфор-пентоксидом, 3. дехидрацијом мрављe киселине са концентрованом сумпорном киселином, 4. реакцијом између калијум-фероцијанида и концентроване сумпорне киселине. У свим овим случајевима гас је подвргнут хемиском пречишћавању, а затим је фракционо дестилисан. Просечна вредност свих одређивања је 1.25010. Тај се резултат тачно поклапа са вредношћу добивеном раније по *Pire*-у и *Moles*-у. Са вредностима од 22.414 и 1.0050 за R и $1+\lambda$, атомска тежина угљеника израчуната је на 12.006. Због малог коефицијента девијације од *Boyle*-овог закона угљен-моноксид веома је подесан за прецизна одређивања молекулске тежине перманентних гасова, па се тај резултат може узети као драгоцен прилог доказима прикупљеним у новије време, да је атомска тежина угљеника нешто виша од 12.00.

Азот. — *Batuecas*[3]) је наставио са својим испитивањима азотног оксидула, и то под притисцима мањим од једне атмосфере. Гас је добијен: 1. реакцијом између хидроксиламин-

[1]) Скраћен превод с енглеског. [2]) Anales Soc. Espan. Fis. Quim., **30**, 182 (1932). [3]) Ibid., **29**, 538 (1931).

хидрохлорида и натријум-нитрита, 2. декомпозицијом амонијум-нитрата. Гас је хемиски пречишћен и фракционо дестилисан. Са вредностима од 1.9804, 22.414 и 1.0085 за густину код једне атмосфере, R и $1+\lambda$, молекулска тежина азотног оксидула износи 44.014, а атомска тежина азота 14.007.

Флуор. — *Moles*[4]) је расправио критички ранија одређивања атомске тежине флуора и долази до закључка, да је атомска тежина овог елемента врло близу целом броју 19, па мисли да се више вредности, које су недавно нашли *Patterson*, *Whytlaw Gray* и *Cawood* одређујући густину метилфлуорида, имају објаснити присуством мале количине метана који се налазио у метил-флуориду. Они су добили[5]) метилфлуорид на два начина: 1. по методи *Collie*-овој пиролизом тетраметил амонијум-флуорида и 2. по методи *Moles*-а и *Batuecas*-а дејством калијум-метил-сулфата на калијум-флуорид и нашли, да је метил-флуорид у оба случаја у границама грешака имао идентичне критичне константе. Одбор држи, да је већина доказа у прилог нижој вредности за атомску тежину флуора и не види за сада разлога, да се садашња вредност мења.

Криптон и ксенон, — *Allen* и *Moore*[6]) су издвојили криптон из течног ваздуха фракционом дестилацијом. Средња вредност густина најчишћих фракција криптона изнашала је 3.733, а најчишћег ксенона 5.887. Служећи се вредностима за компресибилитет тих гасова израчунатих по *Watson* у 1910 год. нашли су атомску тежину за криптон 83.6, а за ксенон 131.4 са несигурношћу од 0.1 у сваком случају. Ови су резултати, који се поклапају са недавним резултатима *Aston*-а, *Watson*-а и *Whytlaw Gray*-а, *Patterson*-а и *Cawood*-а (види извештај за 1931. год.) измакли пажњи Одбора, кад је спремљен извештај за 1931. год.

Хемиске методе.

Johnson[7]) тврди, да је метода титрације халогених једињења са сребром до једнаке опалесценције неосетљива и да не даје тачне резултате, те да је сребров халогенид вероватно запрљан адсорпционим продуктима. Он предлаже

[4]) J. Chim. phys., **29**, 53(1932); Nature, **128**,966(1931). [5]) Nature, **129**, 245 (1932); J. chem. Soc., **1932**,2180. [6]) Jour. Am. Chem. Soc., **53**, 2512 (1931). [7]) J. phys. Chem., **35**, 540,830,2237,2581(1931); **36**, 1942 (1932).

нову методу, да се нађе коначна тачка: треба упоређивати течност, која се испитује, са стандард растворима, који садрже познату количину сребра и халогенида.

Калијум. — *Heller* и *Wagner*[8]) нису анализом калијумхлорида из биљака могли да нађу акумулацију вишег изотопа калијума. То потврђује њихове раније налазе[9]).

Лантан. — *Baxter* и *Behrens*[10]) су одредили атомску тежину лантана анализом лантан-бромида. Лантам-амонијумнитрат, који је већ раније добијен у веома чистом стању подвргнут је тридесетострукој фракционој кристализацији. Пошто је то једињење претворено у бромид, дотична је со пажљиво дехидрирана у струји сувог азота и бромоводоника и то тако, да се избегло топљење кристала. Најзад је безводна со топљена у атмосфери чистог бромоводоника. Пошто је количина соли измерена, растворена је и титрисана са сребром на уобичајени начин. Најзад је сребро-бромид сакупљен и количина његова измерена. Добивена средња вредност за атомску тежину лантана 138.926 нешто је већа од вредности, коју су раније добили *Baxter, Tani* и *Chapin*. Средња вредност 138.92 вероватно је ближа истини, него вредност, која је раније дата у Интернационалној табели. Ради тога је измењена атомска тежина лантана у табли од 138.90 на 138.92.

Талијум. — *Briscoe, Kikuchi* и *Peel*[11]) су поново одредили атомску тежину талијума упоређивањем талијум-хлорида са сребром. Процес пречишћавања састојао се у поновљеној кристализацији талосулфата и хлорида добивених: А. из енглеског талијума непозната порекла и В. из немачког талијума добивеног из вестфалских пирита. Новина у истраживању лежи у методи титрације хлорида са сребром. У сваком случају додат је мали вишак (2—3 милиграма) сребра раствору тало хлорида. Пошто се талог сталожио, течност (6—7 литара) декантацијом испарена на мали волумен и сребро одређено титрацијом са n/1000 раствором тиоцијаната.

Аналитичка метода, коју су аутори употребили ради тобожње несигурности уобичајених нефелометријских метода, даје повода приговорима. Велика количина течности и воде за испирање морала је да садржава много милиграма раство-

[8]) Z. anorg. Chem., **206**, 152 (1932). [9]) Ibid., **200**, 105 (1931). [10]) Jour. Amer. Chem. Soc., **54**, 591 (1932). [11]) Proc. Roy. Soc., **A 133**, 440 (1931).

реног сребро-хлорида, јер је вишак сребра био врло мали. Тешко је што рећи о коначној судбини сребро хлорида, а још је теже веровати, да на титрацију сувишног сребра није у знатној мери деловала позната сметња, коју присутност сребро хлорида узрокује код титрације сребра помоћу тиоцијаната. Стварно, тешко је схватити, зашто је сувишак сребра у појединим одређивањима био тако мали, какав је нађен. Последица те тешкоће би била, да се атомска тежина талијума повиси. Тим више изненађује, да је нађена атомска тежина мања од оне, коју је недавно нашао *Hönigschmid* (204.39). Резултати тих одређивања изгледа, да су од сумњиве вредности.

Селен и телур. — *Hönigschmid*[12]) је објавио у претходној публикацији своје нове резултате у погледу атомских тежина селена и телура.

Квантитативна синтеза сребро-селенида Ag_2Se добивеног загревањем чистог сребра у пари селена и држањем добивеног једињења у вакууму до константне тежине дала је као средњу вредност од једанаест одређивања $Se = 78.962 \pm 0.002$, вредност, која се потпуно поклапа са вредношћу добивеном по *Aston*-у, рачуном из спектра масе.

Аналогна синтеза сребро телурида везана је са тешкоћама, пошто је то једињење слабе стабилности. Због тога је *Hönigschmid* извео анализу телур-тетрабромида и добио је средњу вредност $Te = 127.587 \pm 0.019$. Та се вредност не слаже са вредношћу израчунатом по *Aston*-у (128.03), али се подудара врло добро са вредношћу 127.58 израчунатом недавно по *Bainbridge*-у, који је узео у обзир нови по њему описани изотоп (види овај извештај стр. 6).

У вези с тиме *Hönigschmid* упозорује на околност, да *Aston* сам одобрава резултате *Bainbridge*-ове и сматра, да је спектар масе, који је он сам проучавао, био непотпун.

Јод. — *Hönigschmid* и *Striebel*[13]) су наставили са својим експериментима претварања сребро-јодида у сребро-хлорид, са сребро-јодидом добивеним таложењем за разлику од материјала, који је синтетизован из елемената и којим су се раније служили.

Јод је дестилован три пута из раствора, а затим субли-

---

[12]) Naturwiss., **20**, 659 (1932). [13]) Z. anorg. Chem., **208**, 53 (1932).

мисан у струји кисеоника преко зажарене платине. Из овога јода добијена је јодоводонична киселина, растворена у води, а раствор је дестилисан. Тај је раствор додан раствору сребра. Талог је испран, сушен и топљен у струји ваздуха, који је садржавао елементарног јода, затим грејан у струји чистог ваздуха у измереној цеви од кварцног стакла и цев поновно мерена. Сребро-јодид је затим претворен у сребро-хлорид у струји хлора код температуре, која је постепено расла до тачке топљења сребро-хлорида. Вођено је рачуна о томе, да сребро-јодид не садржи слободног јода и да конверзија у сребро хлорид буде потпуна. Средња вредност свих одређивања за атомску тежину јода износи 126.917.

Како се тај резултат слаже са ранијим резултатима које су добили *Hönigschmid* и *Striebel* (види извештај за 1931 год.), измењена је у табели атомска тежина јода од 126 932 на 126.92.

Атомске тежине израчунате из изотопа.

Опширан извештај Немачког хемиског друштва од *Hahn*-а [14]) обухвата годину 1931.

Питање фактора конверзије од физичке на хемиску скалу још је увек нерешено. *Birge* и *Menzel* [15]) дају предност вредности по *Mecke*-у и *Childs*-у 1.00022 пред оном од *Babcock*-а и *Naudé*-а 1.00012. *Aston* у [16]) је успело да фотографише линије O^{16} O^{17} и O^{16} O^{18}, које су толико интензивне, да допуштају поређење са O_2^{16}. Из релативног интензитета 1 : 4 : 1072 следи за O^{17}, O^{18} и O^{16} релативна количина 0.24 : : 1 : 536. Овај се резултат подудара са односом $O^{18}:O^{16}=$ $=1:630$, који су нашли *Mecke* и *Childs*. Пошто тачност спектрографа масе није већа од 1/10000, а несигурност у фактору конверзије очито исто тако велика, степен је тачности код одређивања атомских тежина из података спектрографа масе мањи, него код најбољих хемиских метода, премда очигледно подударање резултата добивених обим методама у већини случајева пружа на сваки начин извесну сигурност.

Водоник. — *Urey*, *Brickwedde* и *Murphy* [17]) испитујући спектроскопски најтеже испарљиве фракције, које су заостале код испаравања велике количине течног водоника,

[14]) Ber., A, 65, 1 (1932). [15]) Phys. Rev., 37, 1669(1931). [16]) Proc. Roy. Soc., A 134, 571 (1932); Nature, 123, 221 (1931); 128, 725 (1931); 129, 649 (1932). [17]) Phys. Rev., (2) 39, 164 (1932).

нашли су црте, које одговарају главној серији H^2. Испитивање спектра обичног водоника упућивало је на приближни однос 1 : 4000. *Bainbridge*[18]) налази, да је маса H^2 2.01353 узевши He=4.00216, а H^1=1.00778. Атомска тежина водоника је стога незнатно виша од вредности, коју је *Aston* нашао за H^1.

Бор. — *Elliott*[19]) изучавајући спектар бор-моноксида нашао је однос изотопа 3.63, а атомску тежину бора 10.794.

Литијум, натријум, калијум, цезијум. — *Bainbridge*[20]) служећи се спектрографом масе по *Dempster*-у налази, да је однос количине изотопа литијума независан од температуре извора јона. Тај је однос одређен у три огледа, и износи просечно 11.18, док је *Aston* нашао однос 11.

Van Wijk и *van Koeveringe*[21]) и *Nakamura*[22]) проучавајући спектар литијума нашли су нижу вредност за однос изотопа Li^7 и Li^6 и према томе атомску тежину за литијум 6.89.

За натријум се нашло, да садржава мање од 1/3000 Na^{21} или Na^{25} и мање од 1/800 Na^{22}, ако га уопште садржава, док калијум садржи мање од 1/1500 K^{43}, мање од 1/600 K^{42} и мање од 1/300 K^{40} у односу према K^{39}.

Bainbridge[23]) се слаже са закључком *Aston*-овим, да је спектар масе за цезијум једноставан. Разлика у атомској тежини одређеној физичким и хемиским методама далеко је већа, него што износи просечна грешка код једне и друге методе.

Цинк. — Спектар масе за цинк (*Bainbridge*)[24]) добивен помоћу цеви за електрично пражњење новог облика, којом се избегава присуство цинк-хидрида, није пружио никаквих доказа за егзистенцију изотопа Zn^{65} и Zn^{69}, о којима је и вестио *Aston*. Атомска тежина поновно израчуната из односа *Aston*-ових износи 65.33.

Телур. — Нове изотопе телура нашао је *Bainbridge*[25]). Њихови су бројеви маса 122, 123, 124 и можда 127, а њихова количина у процентима: 122=2.9, 123=1.6, 124=4.5, 125=6, 126=19.0, 127=?, 128=32.8 и 130=33.1. Из тих података следује атомска тежина за телур 127.58, вредност,

---

[18]) Phys. Rev., **41**, 115 (1932). [19]) Z. Physik, **67**, 75 (1931). [20]) Jour. Franklin Inst, **212**, 317 (1931). [21]) Proc. Roy. Soc., A **132**, 98 (1931). [22]) Nature, **128**, 759 (1931). [23]) Phys. Rev., **36**, 1668 (1930). [24]) Phys. Rev., **39**, 147 (1932). [25]) Phys. Rev., **39**, 1021 (1932).

која се много боље подудара са вредношћу добивеном хемиским методама, него она, коју је добио *Aston* (128.03).

Извештај су потписали као чланови Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију:

G. P. Baxter, претседник

Г-ђа **P. Curie** **P. Lebeau**

O. Hönigschmid **R. J. Meyer**

АТОМСКЕ ТЕЖИНЕ 1933.

	Симбол	Редни број	Атом. теж.		Симбол	Редни број	Атом. теж.
Азот	N	7	14.008	Неодим	Nd	60	144.27
Алуминијум	Al	13	26.97	Неон	Ne	10	20.183
Антимон	Sb	51	121.76	Никал	Ni	28	58 69
Аргон	Ar	18	39.944	Ниоб	Nb	41	93.3
Арсен	As	33	74.93	Олово	Pb	82	207.22
Бакар	Cu	29	63.57	Осмијум	Os	76	190.8
Баријум	Ba	56	137.36	Паладијум	Pd	46	106.7
Берилијум	Be	4	9.02	Платина	Pt	78	195.23
Бизмут	Bi	83	209.00	Празеодим	Pr	59	140.92
Бор	B	5	10 82	Радијум	Ra	88	225.97
Бром	Br	35	79.916	Радон	Rn	86	222
Ванадијум	V	23	50.95	Ренијум	Re	75	186.31
Водоник	H	1	1.0078	Родијум	Rh	45	102.91
Волфрам	W	74	184.0	Рубидијум	Rb	37	85.44
Гадолинијум	Gd	64	157.3	Рутенијум	Ru	44	101.7
Галијум	Ga	31	69.72	Самаријум	Sm	62	150.43
Гвожђе	Fe	26	55 84	Селен	Se	34	79.2
Германијум	Ge	32	72.60	Силицијум	Si	14	28.06
Диспрозијум	Dy	66	162.46	Скандијум	Sc	21	45.10
Ербијум	Er	68	167.64	Сребро	Ag	47	107.880
Еуропијум	Eu	63	152.0	Стронцијум	Sr	38	87.63
Жива	Hg	80	200.61	Сумпор	S	16	32.06
Злато	Au	79	197.2	Талијум	Tl	81	204.39
Индијум	In	49	114.8	Тантал	Ta	73	181.4
Иридијум	Ir	77	193.1	Телур	Te	52	127.5
Итербијум	Yb	70	173.5	Тербијум	Tb	65	159.2
Итријум	Y	39	88 92	Титан	Ti	22	47.90
Јод	J	53	126.92	Торијум	Th	90	232.12
Кадмијум	Cd	48	112.41	Тулијум	Tm	69	169 4
Калај	Sn	50	118 70	Угљеник	C	6	12.00
Калијум	K	19	39.10	Уран	U	92	238.14
Калцијум	Ca	20	40.08	Флуор	F	9	19 000
Касиопеијум	Cp	71	175.0	Фосфор	P	15	31.02
Кисеоник	O	8	16.0000	Хафнијум	Hf	72	178.6
Кобалт	Co	27	58.94	Хелијум	He	2	4.002
Криптон	Kr	36	83.7	Хлор	Cl	17	35.457
Ксенон	X	54	131.3	Холмијум	Ho	67	163.5
Лантан	La	57	138.92	Хром	Cr	24	52.01
Литијум	Li	3	6 940	Цезијум	Cs	55	132.81
Магнезијум	Mg	12	24 22	Церијум	Ce	58	140.13
Манган	Mn	25	54 93	Цинк	Zn	30	65.38
Молибден	Mo	42	96.0	Цирконијум	Zr	40	91.22
Натријум	Na	11	22.997				

Електрична спроводљивост смеша сирћетне киселине са различитим аминима.

од

Н. А. Пушина и П. С. Тутунџића.

Органске киселине граде, као што је познато, са различитим аминима, солима слична једињења, која се топе на различитим температурама, већ према природи киселина и амина. Природна је претпоставка да ова једињења у растопљеном стању спроводе струју. И заиста су *Коновалов* [1]), а доцније *Patten* [2]), *Саханов* [3]) и *Басков* [4]) успели да докажу знатну спроводљивост смеша сирћетне киселине и других киселина са неким аминима. *Коновалов* је на основу добивених дијаграма електричне спроводљивости извео чак и закључак о саставу једињења, које сирћетна киселина гради са аминима (А—6Е, А—3Е, 2А—3Е, где је А амин, а Е сирћетна киселина). По *Баскову* одговара максимум електричне спроводљивости једноставним стехиометриским односима и то: у смешама бензоеве киселине са α-нафтил-амином, β-нафтил-амином и о-толуидином—еквимолекуларном односу компонената, у смешама са пиридином и хинолином односу: један мол амина — два мола бензоеве киселине, а еквимолекуларној смеши бензоеве киселине са анилином одговара минимум електричне спроводљивости.

По дијаграмима *Patten-а* и *Саханова* не одговара максимум електричне спроводљивости ни у једном случају једноставним стехиометриским односима компонената. *Басковљев* рад није досада проверен. Што се пак тиче *Коноваловљевих* закључака, они су се показали неисправним, јер даља испи-

---

[1]) Konowalow, Wied. Ann. **49**, 233 (1893). [2]) Patten, Journ. Phys Chem. **6**, 554 (1902). [3]) Саханов, Журн. Русск. Физик. Хим. Общ. **43**, 526 (1911). P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II, 221 (1924). [4]) Басков, Журн. Русск. Физик.-Хим. Общ. **45**, 1604 (1913); **46**, 1699 (1914); **50**, 589 (1918); C. 1914, I, 134; 1915, III, 149; 1923, III, 1025.

тивања нису потврдила егзистенцију ни једног једињења оног састава, који им је он приписао. Питање, да ли се може на основу дијаграма електричне спроводљивости извести закључак о саставу једињења, која се стварају из компонената, остаје још увек нерешено.

Ми смо покушали да и са своје стране допринесемо решењу овог питања, и у ту сврху смо испитали електричну спроводљивост смеша сирћетне киселине са пиридином, α-пиколином, 2-4 лутидином, хинолином и етилбензиланилином. Наш задатак је био донекле олакшан тиме што су сада за два система од пет горе наведених, и то: сирћетна киселина — пиридин и сирћетна киселина — хинолин, познати дијаграми стања, израђени методом термиске анализе [5]), и према томе тачно познат састав једињења која се излучују у кристалној фази.

Сирћетна киселина била је пречишћена вишеструком кристализацијом и за одређивање је употребљена она фракција која је кристалисала на 16,7°; амини су пречишћени вишеструким дестилисањем у вакуму. Смеше сирћетне киселине са пиридином и његовим хомологама: α-пиколином и 2-4 лутидином остале су и после дужег стајања безбојне. Смеше пак са хинолином и етилбензиланилином обојиле су се после краћег времена, и то са хинолином тамно црвено, а са етилбензиланилином тамно зелено, што показује да су се у овим смешама временом дешавале унутрашње промене секундарног карактера. Спроводљивост смеша сирћетне киселине са пиридином, α-пиколином, 2-4-лутидином и хинолином није се мењала са временом, док је спроводљивост смеша сирћетне киселине са етилбензиланилином расла у току времена. Тако је н. пр. у смеши са концентрацијом од 39 мол% етилбензиланилина порасла електрична спроводљивост на 18° за 24 часа за 14,2%, а на 40° за 16,6% После једног часа од тренутка мешања компонената износиле су промене електричне спроводљивости чак и у овој смеши, која је била једна од најнепостојанијих, на 18° само 0,4%, а на 40°—0,9%. И поред ове релативне постојаности прављене су за сваку концентрацију свеже смеше при испитивању не само система сирћетна киселина — етилбензиланилин него и свих осталих система.

[5]) N. Puschin u. J. Rikovski, Z. physikal. Ch. (A) **161,** 336 (1932).

За одређивање електричне спроводљивости прављене су смеше у једној узаној цилиндричној посуди, добро затвореној гуменим запушачем, кроз који је пролазила електрода за урођавање. Одређивања су вршена на двема температурама и то на 18,0° и 40,0°, што је омогућило и одређивање температурног коефицијента електричне спроводљивости. У следећим таблицама 1—5 и слици 1 наведени су добивени резултати.

ТАБЛИЦА 1.

Сирћетна киселина — пиридин.

Сирћетна киселина мол %	Спроводљивост $\varkappa \cdot 10^6$ 18°	40°	$d\varkappa/dt \cdot 10^6$ У интервалу 18—40°	Сирћетна киселина мол %	Спроводљивост $\varkappa \cdot 10^6$ 18°	40°	$d\varkappa/dt \cdot 10^6$ У интервалу 18—40°
10,1	7,6	9,2	0,072	81,1	6258	9178	132,7
20,1	15,9	21,3	0,154	81,7	6289	—	—
30,8	39,4	56,3	0,768	82,9	6336	9398	139,2
40,9	108,9	160,9	2,93	84,8	6281	9330	138,5
46,3	212,6	307,9	4,33	86,5	6071	9064	136,0
50 9	387,6	553,0	7,52	90,1	5019	7626	114,3
57,1	936,2	1267	15,0	91,1	4606	6865	106,7
60,8	1554	2068	23,4	94,9	2231	3261	42,8
66,4	2794	3757	43 7	96,3	1135	1678	24,7
70,2	3897	5312	64,3	97,1	736,1	1117	17,3
74,8	5135	7064	87,7	98,8	85,2	150,4	2,96
79,8	6108	8890	126,4				

ТАБЛИЦА 2.

Сирћетна киселина-α-пиколин.

Сирћетна киселина мол %	Спроводљивост $\varkappa \cdot 10^6$ 18°	40°	$d\varkappa/dt \cdot 10^6$ У интервалу 18°—40°
30,8	9,8	15,1	0,241
40,9	37,1	59,8	1,03
49,3	149,6	235,3	3,89
60,3	935,9	1394	20,8
70,3	2698	4249	70,5
79,9	4540	7637	140,7
81,9	4824	8137	150,6
83,6	5009	8483	157,9
85,6	5140	8693	161,4
86,3	5171	8768	163,4
87,8	5099	8575	158,0
89.5	4931	8210	149,0
92,6	3998	6564	116,6
97,0	1166	1891	33,0
98,5	280,9	491,2	9,56

ТАБЛИЦА 3.

Сирћетна киселина-2-4-лутидин.

Сирћетна киселина мол %	Спроводљивост $\varkappa \cdot 10^6$ 18°	40°	$d\varkappa/dt \cdot 10^6$ У интервалу 18°—40°
29,5	5,4	9,0	0,16
40,1	23,7	41,9	0,83
50,4	150,6	258,5	4,90
59,7	714,4	1201	22,1
69,4	1998	3537	70,0
78,9	3567	6573	136,6
82,7	4111	7603	158,7
85,4	4460	8111	165,9
87,1	4581	8256	166,8
87,6	4598	8261	166,6
88,0	4599	8268	166,7
89,0	4577	8157	162,7
91,8	4155	7144	135,8
93,6	3491	5944	111,4
95,5	2376	4008	74,2
97,7	8006,0	1407	27,3

ТАБЛИЦА 4.

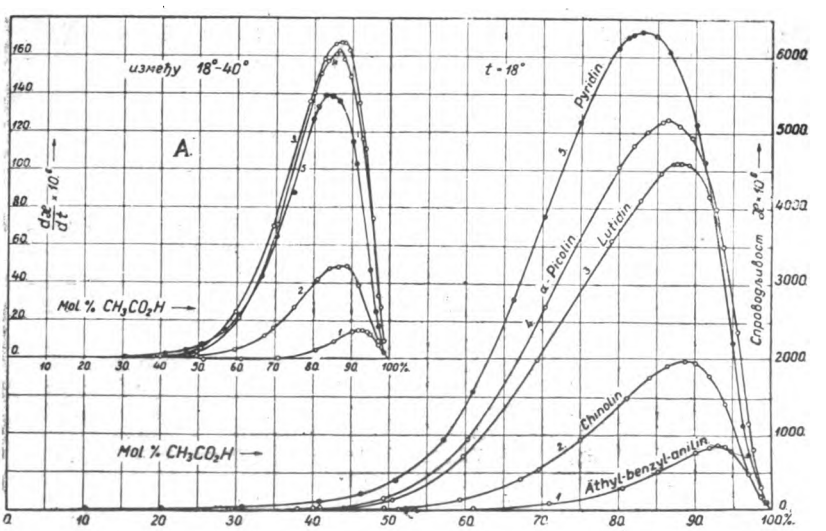
Сирћетна киселина — хинолин.

Сирћетна киселина мол %	Спроводљивост % 10^6 18°	40°	$d\varkappa/dt \cdot 10^6$ у интервалу 18°—40°
29,0	1 8	—	—
38,2	5,2	10,8	0,25
49,3	25,6	50,5	1,13
59,3	129,3	229,1	4,53
67,2	405,0	674,8	12,3
69,6	538,0	893,7	16,2
75,0	934,0	1534	27,3
81,0	1498	2416	41,7
84,1	1764	2811	47,6
86,4	1919	2981	48,3
88,7	1967	3043	48,9
90,2	1958	—	—
91,8	1791	2648	38,9
94,0	1427	—	—
97,0	485,4	700,8	9,8

ТАБЛИЦА 5.

Сирћетна киселина — етилбензиланилин.

Сирћетна киселина мол %	Спроводљивост % . 10^6 18°	40°	$d\varkappa/dt \cdot 10^6$ у интервалу 18°—40°
40,8	—	0,2	—
51,3	1,6	1,2	—0,018
61,0	14,7	11,4	—0.150
После 24 часа			
61,0	16,8	13,3	—0,159
70,8	79,9	82,4	0,114
80,5	298,6	390,6	4 18
После 24 часа			
80,5	306,8	418,9	5,09
85,1	501,3	701,7	9,11
90,0	766,9	1078	14,2
91,8	838,5	1173	15,2
92,9	862,5	1198	15,3
94,0	840,6	1157	14,4
94,06	836,8	1147	14,1
95,0	781,6	1068	13,0
97,0	474,3	642 9	7,66
98,5	151,2	219,0	3,08



Сл. 1.

Као што се из сл. 1 види имају дијаграми електричне спроводљивости свих пет система један и исти карактер и показују максимум у области богатој сирћетном киселином.

Вредност максималне спроводљивости зависи од јачине употребљене базе. Базицитет испитаних база смањује се следећим редом: пиридин → α-пиколин → 2 4-лутидин → хинолин → → етилбензиланилин, а истим редом опада и вредност максималне електричне спроводљивости. Интересантно је да се паралелно са падом електричне спроводљивости помера и максимум по оси концентрације на страну сирћетне киселине, као што се јасно види из другог и трећег ступца ниже наведене таблице.

Систем	$\varkappa_{18} . 10^6$	Мол % сирћ. кис.	$d\varkappa/dt . 10^6$
Сирћетна кис. — пиридин	6336	82,9	139,2
Сирћетна кис. — α-пиколин	5171	86,3	163,4
Сирћетна кис. — 2 4-лутидин	4599	88,0	166,7
Сирћетна кис. — хинолин	1967	88,7	48,9
Сирћетна кис. — етилбензиланилин	862,5	92,9	15,3

Апсолутна вредност електричне спроводљивости је доста знатна. Тако је она у систему сирћетна киселина — пиридин 15 пута већа од спроводљивости 5%-ног воденог раствора $HgCl_2$, али је ипак 100 пута мања од максималне електричне спроводљивости најјачих анорганских електролита. Из сл. 1 се осим тога види да је област концентрација које показују приметну спроводљивост у толико шира, у колико је јача база која је комбинована са сирћетном киселином. Ако се као приметна електрична спроводљивост узме спроводљивост $k_{18}=0,0001$, то се она опажа у смешама сирћетне киселине са етилбензиланилином тек почевши од концентрација од 71,5 мол % сирћетне киселине, у смешама са хинолином од концентрација од око 57 мол %, са α-пиколином и 2 4-лутидином од 46 мол %, а са пиридином већ од 40 мол % сирћетне киселине.

Паралелно са порастом електричне спроводљивости расте и вискозитет смеша, тако да максималној електричној спроводљивости одговара приближно и максимални вискозитет. Релативни пораст вискозитета је био нарочито изразит у систему сирћетна киселина-α-пиколин.

Сирћетна киселина ствара са пиридином и хинолином, као што су показали *Н. Пушин* и *И. Риковски*[6]), у кристал-

[6]) l. c.

ном стању еквимолекулска једињења. Може се сматрати врло вероватним да она ствара слична једињења и са осталим горе наведеним аминима. Међутим, према *Н. Пушину* и *П. Матавуљу*[7]), у течној су фази стабилнији кисели ацетати, комплекси који су састављени од једног мола амина и два мола киселине. Према томе се сама намеће претпоставка, да је узрок знатне електричне спроводљивости смеша сирћетне киселине са наведеним аминима баш стварање ових једињења. Па ипак се не примећује на ординатама, које одговарају моно- и диацетатима на дијаграмима електричне спроводљивости, никакав максимум ни превојна тачка. Максимум електричне спроводљивости не одговара ни у једном систему никаквим простим молекуларним односима компонената. Ово је уосталом разумљиво, јер је електрична спроводљивост смеше резултат дисоцијације једињења на јоне, и то на катјоне пиридинијума, хинолинијума и сл. и на анјон сирћетне киселине. Са повећавањем концентрације једињења у сирћетној киселини, расте електрична спроводљивост смеше, али се зато смањује степен дисоцијације једињења. Као резултат међусобног супротног дејства оба фактора — концентрације и степена дисоцијације — мора максимум електричне спроводљивости лежати негде *између* ординате чистог једињења и чисте сирћетне киселине, и *не мора* да одговара ординати чистог једињења. У сагласности са тим не може се из наших дијаграма електричне спроводљивости извести никакав закључак о саставу комплекса које ствара сирћетна киселина са испитаним аминима.

У свих пет система не спроводе смеше богате аминима скоро никако електричну струју, док смеше богате сирћетном киселином показују знатну електричну спроводљивост, као што је већ горе наведено. Другим речима горе наведена једињења (ацетати пиридина, хинолина и т. д.), растворена у одговарајућим аминима не јонизују се, док у сирћетној киселини подлежу знатној јонизацији. Ово је у толико чудноватије, што је константа диелектрицитета пиридина ($D_{21^0}=12,4$) већа од исте за сирћетну киселину, за коју су дате вредности $D=6,2-9,7$, док су константе диелектрицитета α-пиколина ($D_{20^0}=9,8$) и хинолина ($D_{21^0}=8,8$) скоро једнаке са њом.

---

[7]) N. Puschin u. P. Matavulj, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 341 (1932).

У таблицама 1—5 наведен је поред електричне спроводљивости и њен температурни коефецијент, израчунат по формули $\frac{\kappa_{40}-\kappa_{18}}{22}$. За све смеше сирћетне киселине са пиридином, α-пиколином, 2·4-лутидином и хинолином има температурни коефицијент позитивну вредност, т. ј. електрична спроводљивост расте са повишењем температуре. У систему пак сирћетна киселина — етилбензиланилин опажена је позитивна вредност само у смешама при концентрацијама од 71—100 мол % сирћетне киселине. У интервалу од 0—60 мол % сирћетне киселине опада електрична спроводљивост смеша са порастом температуре; промена знака температурног коефицијента се дешава у близини од 67 мол % сирћетне киселине. При графичком приказивању зависности температурног коефицијента од концентрације добивају се за наше системе дијаграми који су врло слични дијаграмима електричне спроводљивости (сл. 1, А). Са порастом концентрације сирћетне киселине у смеши — до извесне границе — расте не само апсолутна вредност електричне спроводљивости, већ до исте границе расте и повећање електричне спроводљивости са повишењем температуре.

Извод.

Систематски је испитана електрична спроводљивост и њен температурни коефицијент смеша сирћетне киселине са пиридином, α пиколином, 2·4-лутидином, хинолином и етилбензиланилином. Као најбољи спроводници показале су се смеше са пиридином, као најслабији — смеше са етилбензиланилином. Из дијаграма електричне спроводљивости није се могао извести никакав закључак о саставу оних једињења, која гради сирћетна киселина са испитаним аминима у течним смешама.

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

Résumé.

Sur la conductibilité électrique des mélanges de l'acide acétique avec les différentes amines

par

N. A. Pouchine et P. S. Tutundžić.

Les auteurs ont étudié systématiquement la conductibilité électrique et son coefficient de température pour les mélanges de l'acide acétique avec la pyridine, la α-picoline, 2-4 lutidine, la chinoline et l'éthylbenzylaniline. Parmi les substances examinées les meilleurs conducteurs ont été les mélanges avec la pyridine, tandis que les plus faibles ont été les mélanges avec l'éthylbenzylaniline. L'étude du diagramme de la conductibilité électrique n'a pas permis d'en tirer aucune conclusion sur la composition des combinaisons que l'acide acétique forme avec les amines examinées en mélanges liquides.

Beograd, Institut de chimie physique et de l'électrochimie à la Faculté technique.

О 2-(α- и β-пиридил)-бензимидазолима

(друго саопштење)

од

Александра Леко и Гојка Влајинца.

Ако се алкохолном раствору живе-(II)-хлорида дода алкохолни раствор α-пиридил-бензимидазола, онда се издваја једињење састава $C_{12}H_9N_3HgCl_2$. Са β-пиридил бензимидазолом под истим условима добија се једињење састава $(C_{12}H_9N_3)_2HgCl_2$.

У поређењу са једињењима добивеним под сличним условима са бакар-(II) хлоридом[1]) разлика у понашању ова два бензимидазола према хлориду живе истога је смисла, т. ј. један молекул α-пиридил-бензимидазола везује се с једним молекулом хлорида бакра одн. хлорида живе, док се у другом случају два молекула β-пиридил-бензимидазола везују с једним молекулом хлорида живе одн. хлорида бакра и то у последњем случају заједно са два молекула кристалне воде, коју је бакар-(II)-хлорид већ садржавао. Овде вреди истаћи, да је у β-једињењу бакар вероватно комплексно везан, судећи по безбојности раствора у разблаженој азотној киселини.

Није без интереса овде потсетити на разлику у особинама између α- и β-амино-пиридина. Док се 3-амино пиридин даје диазотовати, дотле се то на уобичајени начин не може извести са 2-амино-пиридином, па ни са његовим супституционим производима[2]).

У вези с овим испитивањима потребно је упоредити понашање пиридина и његових хомолога с једне стране, и

---

[1]) Гласник Хем. Др. Кр. Југ. **3**, 86 (1932). [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **44**, 52, (1931).

разних супституисаних бензимидазола с друге стране према хидраргири-хлориду.

Пиридин гради са живе (II)-хлоридом три молекулска једињења:

$HgCl_2 \cdot C_5H_5N$ [3]); $HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ [4]); $3HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ [5]).

Ова једињења постају, када се ради с воденим растворима хлорида живе.

Једињење $3HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ постаје такође када се алкохолном раствору пиридин-трихлор-ацетата дода алкохолни раствор хлорида живе [6]).

Интересантна је разлика у топлоти постајања („пиридинатациона" топлота) [7]) ових једињења:

$3HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$	25239 cal.
$HgCl_2 \cdot C_5H_5N$	11455 „
$HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$	18756 „

Судећи по овим бројевима изгледа да однос 3:2 има преимућства над осталим. За то једињење изнето је тврђење да је комплексно [8]).

Мешањем алкохолних раствора α-пиколина и хлорида живе *Garbarini* је добио једињење састава $C_6H_7N \cdot HgCl_2$ [9]), док се уношењем оксида живе, HgO, у α-пиколин добија једињење $5C_6H_7N \cdot 3HgCl_2$.

Међутим хлор-хидрати како пиридина тако и сва три пиколина граде са живе-(II)-хлоридом једињења сличног састава. Тако је *Ladenburg* [10]) из одговарајућих раствора, којима је било додато нешто пушљиве соне киселине, добио ова једињења:

$C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$; (α-, β- и γ-) $CH_3C_5H_4N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$.

Исто тако и хлор хидрати α- и γ-етил-пиридина дају са хлоридом живе једињења истог типа [11]).

(α- и γ-) $C_2H_5C_5H_4N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$.

Док хлор-хидрат 3,4 диметил-пиридина даје са хлоридом живе једињења истог типа као и пиридин и сва три пиколина, дакле

$(CH_3)_2C_5H_3N \cdot 2HgCl_2$ [12])

---

[3]) Lang, Ber. **21**, 1586, (1888). [4]) Pesci, Beilstein IV, 106, (III Aufl.). [5]) Monari, Beilstein IV, 106 (III Aufl.). [6]) Reitzenstein, Ann. **326**, 314 (1903). [7]) J. Howard Mathews, Ellis L. Krause, L. Van Bohnson, **C. 1918, I**, 207. [8]) Prafulla Cnandra Rây, Nilratan Dhar, **C. 1913, I**, 1416. [9]) Garbarini, Beilstein IV, 103 (III Aufl.). [10]) Ladenburg, Ann. **247**, 5ff. (1888). [11]) Ladenburg, Ber. **32**, 44 (1899). [12]) Ahrens, Ber. **29**, 2997 (1896).

дотле су односи код осталих виших хомолога пиридина већ сложенији. Тако на пример 2,5-лутидин даје са хлоридом живе ова два једињења:

$(CH_3)_2C_5H_3N \cdot 6HgCl_2$ и $(CH_3)_2C_5H_3N \cdot 5HgCl_2$ [18]).

Понашање раствора живе-(II)-хлорида према алкохолним растворима бензимидазола и његових деривата сасвим је друге врсте. Овде се таложе једињења, која су постала уз издвајање једног молекула HCl. Тако су *F. Feigl* и *H. Gleich* [14]) добили ова једињења:

са бензимидазолом	$C_7H_5N_2HgCl$
„ метил-бензимидазолом	$C_8H_7N_2HgCl$
„ фенил-бензимидазолом	$C_{13}H_9N_2HgCl$
„ метокси-метилен-бензимидазолом	$C_9H_9ON_2HgCl$
„ етокси-метилен-бензимидазолом	$C_{10}H_{11}ON_2HgCl$
„ фенокси-метилен-бензимидазолом	$C_{14}H_{11}ON_2HgCl$
„ 1,2 -нафтимидазолом	$C_{11}H_7N_2HgCl$

Експериментални део.

2-(α-пиридил)-бензимидазол + $HgCl_2$.

У врућ полупроцентни алкохолни раствор живе-(II)-хлорида (2.25 гр. хлорида живе у 450 ксм. 96%-ног алкохола) додат је врућ полупроцентни алкохолни раствор 2-(α-пиридил)-бензимидазола (2,25 гр. бензимидазола у 450 ксм. 96%-ног алкохола). Добивена смеша остаје кратко време бистра, али се убрзо издваја талог у виду микроскопски ситних плочица, неправилног облика, који одмах пада на дно суда. Талог се оцеди, испере алкохолом и исуши на 100°. Добивено 3,90 гр., што одговара 72,5% теориског искоришћења.

Како је анализом утврђено да се ствара једињење састава $C_{12}H_9N_3HgCl_2$ то значи да се у филтрату мора налазити вишак бензимидазола. Да би се тај вишак бензимидазола претворио у живино једињење филтрат је сконцентрисан толико, да запремина раствора износи 100 ксм. Ових 100 ксм. врућег раствора додани су врућем алкохолном раствору хлорида живе (1 гр. у 100 ксм. 96%-ног алкохола). По хлађењу

[18]) Errera, Ber. **34**, 3698 (1901). [14]) F. Feigl, H. Gleich, Mon. Ch. **49**, 385ff (1928).

издваја се талог, који је оцеђен, испран алкохолом и сушен на 109°. Добивено 1,5 гр. Укупно је добивено 5,4 гр. што одговара теориском искоришћењу.

За одређивање живе одмерена количина једињења растворена је у конц. HCl на хладно. Увођењем водоник сулфида издваја се HgS, који је оцеђен, испран, сушен на 105° и мерен. На сличан начин одређивали су *F. Feigl* и *H. Gleich*[15]) живу у живиним једињењима неких бензимидазола.

Хлор је одређиван по методи *Baubigny* и *Chavanne*[16])

0,2023 гр.	супстанце	даје 0,1019 гр.	HgS
0,2162 „	„	„ 0,1079 „	„
0,2212 „	„	„ 0,1118 „	„
0,2515 „	„	„ 0,1512 „	AgCl
0,2685 „	„	„ 0,1688 „	„
0,2692 „	„	„ 0,1699 „	„

За $C_{12}H_9H_3$ - $HgCl_2$	израчунато	нађено
Hg	43,00%	43,43%; 43,03%; 43,58%.
Cl	15,20%	14,87%; 15,55%; 15,61%.

2-(β-пиридил)-бензимидазол + $HgCl_2$.

У врућ 2%-ни алкохолни раствор живе-(II)-хлорида (2,1 гр. хлорида у 110 ксм. 96%-ног алкохола) додат је врућ 2%-ни алкохолни раствор 2-(β-пиридил)-бензимидаиола (2,2 гр. у 110 ксм. 96%-ног алкохола) а затим око 200 ксм. вруће воде. По хлађењу издваја се талог, који је оцеђен, испран водом и сушен на 100°. Добивено 3,75 гр. што одговара теориском искоришћењу.

Одређивање живе вршено је на исти начин као и код α-једињења, само с том разликом, што је супстанца у овом случају растварана у разблаженој HCl на хладно. Хлор је одређиван по методи *Baubigny* и *Chavanne*[17]).

0,2008 гр.	супстанце	даје 0,0703 гр.	HgS
0,2973 „	„	„ 0,1040 „	„
0,2934 „	„	„ 0,1288 „	AgCl
0,3061 „	„	„ 0,1338 „	„

За $(C_{12}H_9N_3)_2$ - $HgCl_2$	израчунато	нађено
Hg	30,32%	30,20%; 30,16%.
Cl	10,72%	10,86%; 10,81%.

---

[15]) F. Feigl, H. Gleich, l. c. [16]) Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie, 2. Aufl. I Bd., 61; Гласник Хем. Др. Кр. Југ. 3, 88, (1932). [17]) Houben-Weyl, l. c.

Извод.

Са живе-(II)-хлоридом 2-(α-пиридил)-бензимидазол гради једињење $C_{12}H_9N_3 \cdot HgCl_2$, док 2-(β-пиридил)-бензимидазол гради под истим условима једињење $(C_{12}H_9N_3)_2 \cdot HgCl_2$.

Zusammenfassung.

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

A. Lecco und G. Wlainatz.

Es wurden die Quecksilberchlorid-doppelsalze mit beiden Benzimidazole dargestellt. Die α-Verbindnng gibt $C_{12}H_9N_3 \cdot HgCl_2$, während man mit dem β-Pyridylbenzimidazol unter denselben Verhältnissen die Verbindung $(C_{12}N_9N_3)_2 \cdot HgCl_2$ erhält.

Hemisko-Tehnički Zavod, Univerzitet, Beograd.

Примљено 14 маја 1933 г.

K pitanju o amfoternom karakteru organskih kiseoničnih jedinjenja.

od

N. A. Pušina i R. Živadinovića.

Prošle godine naveli su *N. A. Pušin* i *I. I. Rikovski*[1]) ceo niz dokaza da se organska kiseonična jedinjenja mogu smatrati kao jedinjenja amfoternog karaktera. Oni su ispitali niz sistema, sastavljenih s jedne strane od alkohola, etara, aldehida, ketona, fenola i slabih kiselina, a s druge strane od kiselina različite jačine, i pokazali, da jake kiseline daju sa predstavnicima prve grupe stabilna jedinjenja. Odavde se može zaključiti da se organska kiseonična jedinjenja ponašaju prema jakim kiselinama kao jedinjenja baznog karaktera.

Ali pomenuta organska jedinjenja (alkoholi, etri, aldehidi, ketoni, fenoli i kiseline) mogla bi se smatrati i kao jedinjenja kiselog karaktera. U koliko se to odnosi na kiseline, anhidride kiselina i fenole, o tome nema nikakve sumnje. Kiseli pak karakter aldehida, ketona, estara, etara i alkohola mogao bi se dokazati, kad bi bila dobivena njihova jedinjenja sa bazama, na primer sa jakim aminima.

Iz tehničkih razloga primorani smo bili da prvo ispitamo odnos ovih supstanca prema slabim aminima.

Pomoću metode termiske analize izradili smo dijagrame stanja sistema koji su sastavljeni s jedne strane iz piperonala, kamfora, kumarina i anhidrida ftalne kiseline, a s druge iz *p*-toluidina, β-naftilamina i difenilamina. Kod svih sistema proučene su potpune krive ohladjenja. Radi kontrole određena je sem

---

[1]) Vidi referat N. A. Pušina i I. I. Rikovskog na sednici Hemiskog Društva Kr. Jugoslavije od 13 aprila 1932 g.

toga, gde je bilo moguće, temperatura potpunog topljenja kristalizovane smeše i trajanje kristalizacije na eutektičkoj temperaturi.

U dole navedenim tablicama 1—4, u kojima su prikazani dobiveni rezultati, znače: t_1—temperatura izlučivanja prvih kristala iz tečne smeše; t_2—temperatura eutektičke kristalizacije.

Aldehidi.

Poznato je da aldehidi lako stupaju sa amonijakom, primarnim aminima i jačim sekundarnim aminima u reakciju, koja ide uz izlučivanje vode i stvaranje karakterističnih kristalnih jedinjenja. Odavde se može zaključiti da se aldehidi mogu smatrati kao jedinjenja kiselog karaktera prema aminima. Otuda je razumljivo i to, što su naši sistematski pokušaji da izradimo dijagrame stanja sistema piperonal—*p*-toluidin, piperonal—piperidin i vanilin—piperidin ostali bez uspeha, jer se pri reakciji piperonala i vanilina sa *p*-toluidinom i piperidinom, ne stvaraju jedinjenja molekulskog već konstitucionog karaktera.

I zaista pri stapanju ekvimolekulskih količina piperonala (temp. toplj. 36°) sa *p*-toluidinom (temp. toplj. 44°) dobija se nova supstanca koja se rastvara u vrućem alkoholu i petroleteru a koja ispada pri hlađenju u obliku žućkastih kristala. Ovi se kristali tope na 99,5°. Po *Senier* i *Shepheard-u*[2]) izlučuje smeša piperonala sa *m*-toluidinom vodu i stvara piperonal—*m*-tolilimid (temp. toplj. 71°). Vrlo je verovatno da i *p*-toluidin reaguje sa piperonalom analogo *m* toluidinu, stvarajući piperonal—*p*-tolilimid.

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3{\cdot}CHO + H_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_3 =$$
$$= CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3{\cdot}CH : N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_3 + H_2O$$

Pri mešanju ekvimolekulskih količina piperonala i piperidina stvara se žućkasta masa, koja je na običnoj temperaturi potpuno čvrsta, a koja se topi na temperaturi od oko 42°. Prema *Dilthey* i *Stallmann-u*[3]) daje piperonal sa piperidinom jedinjenje, koje se sastoji iz 2 molekula piperidina i 1 molekula piperonala, uz izlučivanje 1 molekula vode. Prema njihovim podacima ovo se jedinjenje topi na 69—71°.

---

[2]) A. Senier a. F. G. Shepheard, J. chem. Soc. **95**, 1943, (1909).
[3]) W. Dilthey u. B. Stallmann, Ber. **62**, 1603. (1929).

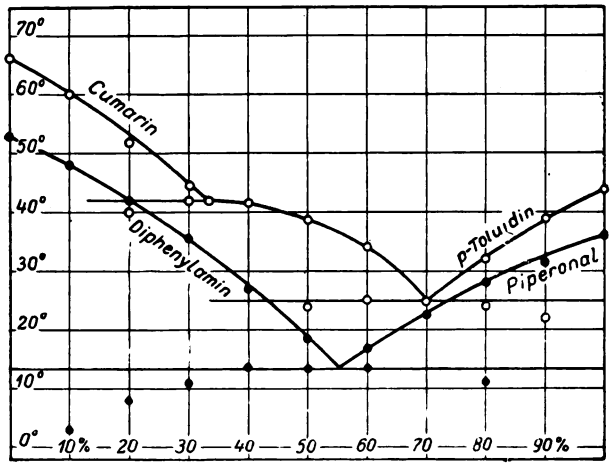
Smeše vanilina sa piperidinom brzo se bojadišu tamno crveno. Rastopljena ekvimolekulska smeša pri hlađenju stvara čvrstu masu, koja se rastvara u etru. Iz etra se supstanca izlučuje u obliku žućkastih kristala koji na vazduhu brzo dobijaju ugasito višnjevu boju.

Sa slabim sekundarnim aminom, difenilaminom, piperonal ne daje ni konstituciono ni molekulsko jedinjenje, kao što se vidi iz sl. 1 i tab. 1.

Tabela 1.

Difenilamin—piperonal.

Tež. % piperonala.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1 . .	53	48	42	35,5	27	18,5	17	22,5	28	31,5	36
t_2 . .	—	3	8	9	13,5	13,5	13,5	13	11	9	—



Sl. 1.

Dijagrami stanja binarnih sistema:

1) kumarin—*p*-toluidin 2) difenilamin—piperonal.

Dijagram stanja ovog sistema sastoji se iz dve grane, koje se seku u eutektičkoj tačci, a koja leži kod 55 tež.-% piperonala i na 13,5°. Eutektička kristalizacija opažena je na razmaku celog dijagrama. Ovo dokazuje da u sistemu ne postoje ni čvrsti rastvori, ni određeno jedinjenje.

U vezi sa pitanjem, koje nas interesuje, bilo bi od važnosti odrediti odnos piperonala prema jakim tercijarnim aminima, gde se može očekivati stvaranje stabilnih molekulskih jedinjenja.

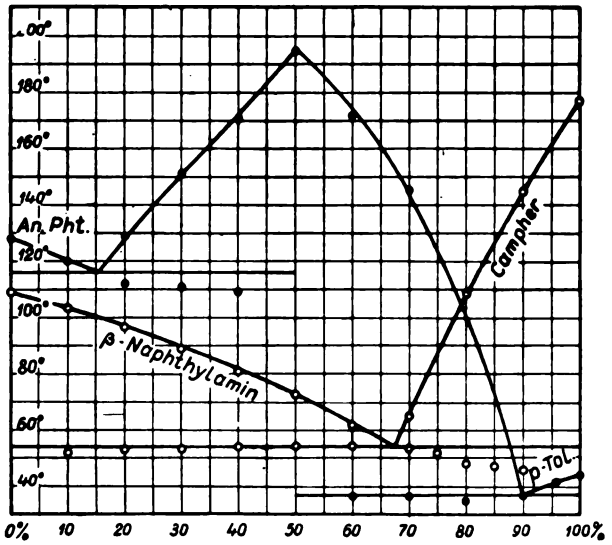
Ketoni.

Od sistema, koji sadrže ketone, ispitali smo samo jedan: kamfor sa β-naftilaminom (tab. 2, sl. 2).

Tabela 2.

Kamfor—β-naftilamin.

Tež. % kamfora. .	0	10	20	30	40	50	60	70	75
t_1 . . .	109	103,5	96,5	89	81	72,5	62	65	—
t_2 . . .	—	52	53	53	54	54	54	53,5	52
Tež. % kamfora. .	80	85	90	100					
t_1 . . .	108,5	—	145	177					
t_2 . . .	48	47	46	—					



An. Pht. = anhidrid ftalne kiseline.

p-Tol. = para-toluidin.

Sl. 2.

Dijagrami stanja binarnih sistema:

1) *p*-toluidin—anhidrid ftalne kiseline 2) β-naftilamin—kamfor.

Dijagram stanja ovog sistema sastoji se od dve grane, koje se seku u eutektičkoj tačci. Ova odgovara koordinatama: 67 tež. % kamfora i 54°.

Nije opaženo ni izlučivanje čvrstih rastvora, ni stvaranje kakvog određenog jedinjenja. Bazne osobine β-naftilamina, kao

i kisele osobine kamfora nisu dovoljno jake za stvaranje stabilnog kompleksa.

Pri ispitivanju sistema β-naftilamin—kamfor, primetili smo da se ove dve supstance mogu lako razdvojiti jedna od druge kuvanjem u vrućoj vodi, u kojoj se β-naftilamin rastvara za razliku od kamfora. Međutim rastvorljivost β-naftilamina u hladnoj vodi je neznatna. Zbog toga postepenim digeriranjem vrućom vodom može se iz smeše β-naftilamina sa kamforom izvući sav β-naftilamin, a zatim kristalizacijom iz vode dobiti ga u čistom stanju u obliku sitnih kristala.

p-Toluidin — kumarin.

Kumarin $C_6H_4<\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}$ je lakton kumarinske (oksicimetne) kiseline. Premda je on unutrašnji estar, on ipak stvara određeno molekulsko jedinjenje sa *p*-toluidinom, čime se dokazuje kiseli karakter kumarina.

Tabela 3.

p-Toluidin—kumarin.

Mol. % *p*-toluidina.	0	10	20	30	33,3	40	50	60	70
t_1 . .	66	60	52	44,5	42	41,5	38,5	34	—
t_2 . .	—	—	40	42	—	—	24	25	25
Mol. % *p*-toluidina.	80	90	100						
t_1 . .	32	39	44						
t_2 . .	24	22	—						

Dijagram stanja kumarin—*p*-toluidin sastoji se iz tri grane (sl. 1). Srednja je okarakterisana prisustvom prelazne tačke na koncentraciji 66,6 mol. % kumarina, što ukazuje na stvaranje određenog jedinjenja $CH_3{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH_2{\cdot}2C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\O-CO\end{matrix}$. Ovo se jedinjenje topi na 42°. Srednja se grana odvaja od grane sa strane *p*-toluidina eutektičkom tačkom, kojoj odgovaraju koordinate: 30 mol.-% kumarina i 25°.

U svoje vreme *Kendall* i *Carpenter*[4]) pokazali su da kumarin stvara sa sumpornom kiselinom ekvimolekulsko jedinjenje

[4]) Kendall a. Carpenter, J. Amer. Chem. Soc. 36, 2513 (1914).

(topi se na 35,5°). Ako se uzme u obzir da kumarin stvara jedinjenje i sa *p*-toluidinom, onda se može smatrati da je amfoteran karakter kumarina dokazan.

Anhidridi kiselina.

Anhidridi kiselina, kao jedinjenja nesumnjivo kiselog karaktera, moraju reagirati sa aminima. Naši pokušaji da sistematski izradimo dijagrame stanja sistema: *p* toluidin—anhidrid sirćetne kiseline i *p*-toluidin—anhidrid benzoeve kiseline ostali su bez uspeha, jer se pokazalo da se pri mešanju *p*-toluidina sa oba anhidrida izlučuje voda i stvaraju odgovarajući toluididi. I zaista mešanje ekvimolekulskih količina *p*-toluidina i anhidrida sirćetne kiseline vodi stvaranju dosta teško topljive supstance, koja posle čišćenja pokazuje tačku topljenja 153°. Ova odgovara temperaturi topljenja acet-toluidida. Slična operacija sa smešom *p*-toluidina i anhidrida benzoeve kiseline daje kristale, koji se tope na 157°, što odgovara temperaturi topljenja benzoil-toluidida. Od interesa je da same kiseline, sirćetna i benzoeva ne daju sa *p*-toluidinom jedinjenja konstitucionog već molekulskog karaktera, kao što su to pokazali *O'Connor*[5]), *Vignon*[6]) i *Kremann*[7]) sa saradnicima.

Za razliku od anhidrida sirćetne i benzoeve kiseline, daje anhidrid ftalne kiseline sa *p*-toluidinom molekulsko jedinjenje, kao što se to vidi iz tabl. 4 i sl. 2.

Tabela 4.

p-Toluidin—anhidrid ftalne kis.

Mol. % *p*-toluidin.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
t_1 . .	128	120	129	151	171	195	172	145,5	—	—
t_2 . .	—	—	112	111	109	—	36,5	36,5	35	37
Mol. % *p*-toluidin.	96	100								
t_1 . .	41	44								
t_2 . .	—	—								

Dijagram stanja sistema *p*-toluidin—anhidrid ftalne kiseline sastoji se iz tri grane. Srednja je ovde okarakterisana

---

[5]) O'Connor, J. Chem. Soc. **125**, 1422 (1924). [6]) Vignon, Bull. Soc. Chim. (3) **6**, 387 (1891). [7]) Kremann, Weber u. Zechner, Mon. Chem. **46**, 193 (1925).

prisustvom jednog maksimuma. Ovaj odgovara ekvimolekulskom odnosu komponenata i dokazuje stvaranje jedinjenja $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Ono se topi na 195°. Dvema eutektičkim tačkama, koje odvajaju srednju granu od grana sa strane, odgovaraju koordinate: 10 mol.-% anhidrida ftalne kiseline i 37° i 85 mol.-% anhidrida ftalne kiseline i 116°.

Ekvimolekulsko jedinjenje *p*-toluidina i anhidrida ftalne kiseline spada u onu malu grupu jedinjenja amina sa anhidridima kiselina čiju je egzistenciju dokazao *Pfeiffer*[8]) sa svojim saradnicima.

Po *Kendall* i *Carpenter-u*[9]) daje anhidrid benzoeve kiseline sa sumpornom kiselinom tri molekulska jedinjenja. Međutim gore smo videli da isti anhidrid benzoeve kiseline lako reaguje i sa *p*-toluidinom stvarajući benzoil-*p*-toluidid. Iz ovoga se može zaključiti, da anhidridni kiseonični atom u anhidridu benzoeve kiseline ima amfoterni karakter.

Izvod.

Metodom termiske analize izrađeni su dijagrami stanja četiri binarna sistema. Dokazano je:

1. da difenilamin sa piperonalom i β-naftilamin sa kamforom u kristalnom stanju ne stvaraju hemiska jedinjenja, već daju samo mehaničke smeše.

2. da *p*-toluidin stvara sa anhidridom ftalne kiseline ekvimolekulsko jedinjenje a sa kumarinom jedinjenje tipa 1 *p*-toluidin : 2 kumarina.

Navedeni su razlozi zašto se aldehidi, laktoni i anhidridi kiselina moraju smatrati kao jedinjenja amfoternog karaktera.

---

[8]) P. Pfeiffer, O. Angern u. L. Wang. ZS. physiol. Chem, **154**, 276 (1926); **164**, 182 (1927). [9]) l. c.

Résumé.

Sur le caractère amphotère des combinaisons organiques oxygénées

par

N. A. Pouchine et R. Živadinović.

Par la méthode d'analyse thermique les auteurs ont obtenu des diagrammes d'état pour quatre systèmes binaires. Ils ont démontré:

1. que la diphénylamine avec le pipéronal et la β-naphthylamine avec le camphre ne donnent à l'état cristallin aucune combinaison chimique, mais seulement des mélanges méchaniques.

2. que la *p* toluidine forme avec l'anhydride de l'acide phtalique une combinaison équimoléculaire, et avec la coumarine une combinaison du type 1 *p*-toluidine : 2 coumarine.

Les auteurs expliquent pourquois les aldéhydes, les lactones et les anhydrides d'acides doivent être considérés comme des combinaisons ayant le caractère amphotère.

Beograd, Univerzitet, Zavod za fizičku hemiju i elektrohemiju, Tehničkog fakulteta.

Примљено 20 децембра 1932 г.

Jedan novi oksidacijski produkt iz α-elemolske kiseline

od

Miloša Mladenovića.

Kao što je već u jednoj od prošlih radnja[1]) prilikom izolacije α-elemonske kiseline spomenuto, nastaje kod oksidacije α-elemolske kiseline, koja nije čišćena preko derivata na način kao što je to u prošloj radnji opisano[2]), osim α-elemonske kiseline sa talištem kod 274° još i jedan drugi produkat. Nastaje istina u dosta malim količinama, a pokazuje sasvim druge osobine, nego što ih ima α-elemonska kiselina. Vrlo je verovatno da su ovu supstancu imali u rukama već *Lieb* i *Schwarzl*[3]) a oni su taj produkat, koji ima slično talište kao izlazni materijal, smatrali za nepromijenjenu α-elemolsku kiselinu. Tako isto u jednoj svojoj publikaciji spominje i *Ružička*[4]) jedan produkat, koji po njegovim navodima otežava izolaciju čiste α-elemonske kiseline. I on drži ovaj produkat za nepromijenjenu α-elemolsku kiselinu.

Ja sam već u napred navedenoj publikaciji o elemonskoj kiselini[5]) spomenuo, da se kod ovog novog produkta nikako ne radi o nepromijenjenoj α-elemolskoj kiselini. Već je tom prilikom bilo konstatovano, da ova supstanca pomiješana sa čistom α-elemolskom kiselinom daje dosta veliku depresiju ledišta, što je bio već dovoljan dokaz, da se ne radi o istoj supstanci. No i po kristalnoj formi razlikuje se novi spoj od α-elemolske kiseline. Dok ova posljednja kristališe u dosta velikim širokim iglama, to novo izolovana supstanca kristališe u dugim, tankim i bezbojim iglicama. Što se tiče topivosti novo izolovanog spoja u raznim

---

[1]) Glasnik hem. društva 2, 201, (1931). [2]) Glasnik hem. društva 3, 196, (1932). [3]) Monatsh. f. Chem. 45, 51, (1924). [4]) Helv. chim. Acta 14, 811, (1931). [5]) l. c.

organskim otapalima, to treba da se istakne, da je ona skoro ista kao i kod α-elemolske kiseline i ako se možda nešto manje od ove posljednje topi. No kako je ova supstanca izolovana iz oksidovane α elemolske kiseline, dakle u smjesi sa u većini organskih otapala vrlo teško topivom α-elemonskom kiselinom, to izoliranje ove supstance ne nailazi na naročite poteškoće.

Naročito pada u oči jedna razlika kojom se ova nova supstanca razlikuje od izlaznog produkta a i od α-elemonske kiseline. To je optička aktivnost ove tvari. Kao što je u našim radovima o elemolskoj kiselini i njenim derivatima istaknuto, skoro svi ti produkti sa sporadičnim izuzecima, skreću ravninu polarizovanog svjetla lijevo. Novi produkt pokazuje skretanje u desno i to skretanje iznosi u različitim otapalima oko +32°.

Dalnje istraživanje novo izolovane supstance pokazalo je, da je i ovo jedna kiselina. Podaci titracije, koji svjedoče o kiselom karakteru, daju nam ujedno i uporište za molekularnu težinu, koja po tim rezultatima iznosi oko 445. Određivanje molekularne težine po mikro-metodi od Rasta, kod čega su dobiveni skoro isti rezultati, potvrdili su rezultate titracije.

Na osnovi rezultata titracije i određivanja molekularne težine, dopunjeno još rezultatima elementarne analize, data je novoj supstanci, koja se tali konstantno kod 220° (nekor.) bruto formula $C_{30}H_{46}O_3$. Rezultatima titracije je nedvoumno utvrđeno, da dva kisikova atoma pripadaju karboksilnoj skupini. Postoji vjerojatnost, da treći kisikov atom pripada ketonskoj skupini. Za ovo govori već i samo dobijanje ovog spoja prilikom oksidacije α-elemolske kiseline. No meni je uspjelo da sa hidroksilaminklorhidratom izolujem jedan produkat, koji sadrži dušika i koji po svoj prilici pretstavlja *oksim* ove kiseline.

Novo izolirana supstanca je *nezasićenog karaktera.* Ovo je utvrđeno na taj način, što vrlo *lako adira brom i bromovodik* i što se vrlo lako dade katalitički hidrirati. Koliko aktivnih dvostrukih vezova sadrži, nije još tačno ustanovljeno i predmet je dalnjeg istraživanja. O svim tim istraživanjima, kao i o novo priređenim derivatima biće govora u jednoj od idućih publikacija.

U jednom od svojih posljednjih radova o kiselinama iz elemi smole opisuje *Ružička*[6]) jednu novu kiselinu, koju naziva δ-elemi kiselinom. On ju je izolovao iz jedne frakcije α-elemi

[6]) Helv. chim. Acta **15**, 479 i 681, (1932).

kiseline nakon dugotrajnog i mučnog prekristalizovanja. Po podacima koje on daje, tali se ova kiselina kod 218—219°. Priredio je i njen metilni ester, koji sa metilmagnezijevim jodidom (Grignard-ov reagens) ne razvija metan. Na osnovi toga drži *Ružička*, da nije u molekuli prisutna OH-skupina, nego da se radi vjerojatno o ketonskoj ili eterskoj grupi.

Postoji velika mogućnost, da se u ovom slučaju radi o istoj supstanci, koju je meni uspjelo izolovati iz oksidacione smjese prilikom oksidacije α-elemolske klseline. Za ovo dosta uvjerljivo govori fakat, da talište ostaje nepromijenjeno, ako se pomiješa, od mene izolovana supstanca s δ-kiselinom, koju mi je u maloj količini stavio na raspoloženje gosp. prof. *Ružička*. Nažalost je priposlana količina bila suviše mala. Zato mi nije bilo moguće uporediti i druge fizikalne konstante ovoga spoja i sravniti s mojom supstancom. To se u prvom redu tiče optičkog skretanja. Ako su ove dvije supstance zaista identične, onda bi taj produkat bio već primarno u elemi smoli prisutan. Zbog vrlo slične topivosti sa α-elemolskom kiselinom njegovo je izolovanje iz sirove elemi kiseline skopčano s vrlo velikim poteškoćama. Oksiduje li se elemolska kiselina, to bi novo izolovani produkt ostao kod toga nepromijenjen, a njegovo odeljivanje je zbog teške topivosti α-elemonske kiseline znatno olakšano.

Kao što se iz svega vidi nova je supstanca jedna ketonska kiselina, koja ima istu molekularnu težinu i istu bruto formulu kao i α-elemonska kiselina. Zbog toga držim, da je zgodno da se ovoj novoj kiselini dade ime *β-elemonska kiselina.*

Eksperimentalni dio.

Priprava i izolovanje produkta.

Uzeta je veća količina α-elemolske kiseline (oko 100 g) koja nije prethodno preko derivata čišćena, te oksidovana tačno po navodima *Lieb-a* i *Schwarzl-a*[7]) sa anhidridom hromne kiseline u ledenom octu. Nakon što je prilikom prve prekristalizacije u pretežnoj količini iskristalizovala skoro čista α-elemonska kiselina, bačena je otopina u mnogo vode, kod čega je ispao zelen-

[7]) Monatsh. f. Chem. **45**, 51. (1924).

kasti pahuljasti talog. Ovaj talog, koji sadrži još dosta α-elemonske kiseline, je filtrovan i dobro s toplom vodom ispran. Osušeni produkt je ponovo iz octene kiseline prekristalizovan i kod toga je iskristalizovala još jedna manja količina α-elemonske kiseline. Octeno kiseli rastvor je ponovo na isti način obrađivan, no sa tom razlikom, da je sad osušeni produkt otopljen u acetonu. Supstanca se u početku vrlo lako rastvara u acetonu. Iz zeleno obojenog, koncentrovanog acetonskog rastvora talože se nakon nekog vremena u velikoj količini sitne kristalne iglice. Ako se talog nakon nekog vremena odfiltruje, dobije se zelenkasta supstanca, koja postaje skoro potpuno bijela, ako se nekoliko puta ispere sa malim količinama acetona. Iz matičnice, koja se ostavi otvoreno da stoji, taloži se još dosta supstance. Matičnica se dotle obrađuje, dok se iz nje ni nakon duljeg stajanja ništa više ne taloži. Na ovaj se način dobije supstanca, koja se tali obično kod 210° i koja pretežnim dijelom sadrži novu supstancu onečišćenu malim količinama α-elemonske kiseline. Ovaj se sirovi produkt dotle frakcijonirano prekristalizuje, dok se ne dobije supstanca, koja se tali konstantno kod 220° (nekor.) Talište ostaje kod ove temperature nepromijenjeno, ako se supstanca dalje kao i iz drugih otapala prekristalizuje.

Još se lakše i sa boljim korisnim dobitkom može ovu novu kiselinu izolovati ako se oksidacija sirove α-elemolske kiseline vrši po metodi, koju u jednoj svojoj radnji navodi *Ružička*[8]).

Novo izolovani produkt kristališe u dugačkim, tankim i bezbojnim iglicama. Dosta se teško rastvara u hladnom metilnom i etilnom alkoholu, acetonu, ledenom octu, anhidridu octene kiseline i octenom esteru, a razmjerno se lako otapa u svim tim vrućim otapalima. U hladnom kloroformu se lako otapa.

Ova supstanca daje karakteristične obojadisane reakcije, koje su slične onima kod α-elemolske i elemonske kiseline. Rastvori li se nešto supstance u kloroformu i doda par kapi anhidrida octene kiseline, te podlije s koncentrovanom sumpornom kiselinom nastaje na dodirnoj površini nakon duljeg vremena crveni prsten. Rastvori li se pak nešto supstance u anhidridu octene kiseline i podlije s koncentrovanom sumpornom kiselinom, nastaje na dodirnoj površini odmah crveno-ljubičasti prsten.

---

[8]) Helv. chim, Acta **14**, 818, (1931).

Gornji sloj tečnosti obojadiše se vrlo brzo crveno-ljubičasto i fluorescira crveno-smeđe.

Za analize uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

3,833 mg supstance daje 11,15 mg CO_2 i 3,58 mg H_2O;
3,899 „ „ „ 11,36 „ „ „ 3,54 „ „
$C_{30}H_{46}O_3$ (454,4) Izračunato: C 79,23%; H 10,21%;
Nađeno: C 79,23% i 79,46%; H 10,31 i 10,16%.

Titracija: 7,770 mg supstance otopljeno je u 10 ccm alkohola, koji je prethodno neutralizovan, te je uz indikator fenolftalein potrošeno 1,75 ccm n/100 NaOH; 7,120 mg supstance potrošilo je pod istim prilikama 1,60 ccm n/100 NaOH.

$C_{30}H_{46}O_3$; Izračunato COOH: 9,91%; Nađeno: 10,41 i 10,11%.

Određivanje molekularne težine.

A. Iz rezultata titracije:
Molekularna težina, izračunata 454,4; nađena 444 i 445.

B. Metoda mikro Rast:
0,340 mg supstance u 2,737 mg kamfora $\Delta = 10,3°$; $M = 454$.
0,308 „ „ „ 1,762 „ „ $\Delta = 14,8°$; $M = 449$.

Određivanje specifične rotacije u mikro-polarizacijonom aparatu po E. Fischer-u.

a) Kloroform kao otapalo: $d = 1,4865$; $p = 0,643$; $l = 100$ mm;
$\alpha_D^{20} = +0,31°$; $[\alpha]_D^{20} = +32,43°$.
b) Alkohol kao otapalo: $d = 0,8128$; $p = 0,683$; $l = 100$ mm;
$\alpha_D^{20} = +0,18°$; $[\alpha]_D^{20} = +32,43°$.
c) Benzol kao otapalo: $d = 0,8856$; $p = 0,9098$ $l = 100$ mm;
$\alpha_D^{20} = +0,26°$; $[\alpha]_D^{20} = +32,27°$.

Izvod.

Kod oksidacije α-elemolske kiseline nastaje uz α-elemonsku kiselinu još i jedan novi produkt za koga je utvrđeno, da nije izlazni materijal, nego da je jedna nova kiselina sa bruto formulom $C_{30}H_{46}O_3$. Ova nova kiselina sadrži ketonsku skupinu, a nezasićenog je karaktera. Sudeći po tome što ima isto talište kao i substanca, koju je *Ružička* izolovao iz α-elemolske kiseline, te što pomiješana s njome ne daje depresiju tališta, izgleda da se radi o istim produktima. Po tome bi ova nova supstanca, za koju se predlaže ime β-elemonska kiselina, bila primarni produkt i nalazila bi se već kao takova u nativnoj elemi smoli.

Zusammenfassung.

Ein neues Oxydationsprodukt der α-Elemolsäure.

von

Miloš Mladenović.

Bei der Oxydation der α Elemolsäure mit Chromsäureanhydrid in Eisessig entsteht neben der α-Elemonsäure noch ein zweites Produkt, welches sicher kein Ausgangsmaterial darstellt. Es handelt sich um eine ungesättigte Ketosäure von der Bruttoformel $C_{30}H_{46}O_3$. Da der Mischschmelzpunkt dieser Säure mit der δ-Elemisäure *Ružička*'s unverändert bleibt, so ist anzunehmen, dass es sich um diesselbe Substanz handelt. Demnach wäre diese Säure, für die der Name β-Elemonsäure vorgeschlagen wird, ein primäres Produkt und schon in dem nativen Harze vorhanden.

Iz Medicinskog Kemijskog Instituta Univerziteta u Zagrebu. Upravnik: Prof. Dr. Fran Bubanović.

Примљено 9 маја 1933 г.

Prilog poznavanju ljekovitih mineralnih voda Rogaške Slatine.

II. Katalitičko djelovanje [1]).

od

A. Režeka i T. Pintera.

Poznata je činjenica, da obična kemijska analiza ne prikazuje u potpunosti kemijski, odnosno fizikalno-kemijski karakter neke mineralne vode. Mnogobrojna ispitivanja su pokazala, da se mnoge prirodne mineralne vode po svojem terapeutskom djelovanju, djelovanju na biokoloide, krvna tjelešca, fermente i t. d. vladaju sasvim drugačije od voda, koje su priređene na „umjetan" način, t. j. ponovnim otapanjem onih soli i u onim koncentracijama, koje je nadala kvantitati na kemijska analiza. Što više i same prirodne mineralne vode pokazuju različito djelovanje prema tome da li su svježe ili odležane.

Kemijska nauka današnjice proučavajući prirodne mineralne vode navratila je pažnju i na one kemijske tvari (željezo, mangan, jod, brom, nikalj, kobalt, olovo, radioaktivni elementi i t. d.), koji u mineralnim vodama dolaze u takovim koncentracijama i u takovim oblicima, koje je veoma teško, a koji puta gotovo nemoguće odrediti običnim analitičkim metodama. Mnogi pak autori pripisuju baš tim malim količinama i izvjesnim oblicima tvari nekoja specifična svojstva i učinke mineralnih voda od kojih na prvo mjesto dolazi njihovo katalitičko djelovanje na raspadanje vodikovog superoksida.

1. *R. Glénard* [2]) opazio je među prvima, da vode Vichy-a

---

[1]) A. Režek, Glasnik Hem Dr. Kr. Jugoslavije **4**, 214 (1931).
[2]) **C. 1927**, I. 765.

rastvaraju vodikov peroksid i da daju reakciju s benzidinom analogno onoj kod peroksidaza. To je svojsto pripisao koloidnom željeznom oksidu, odnosno koloidnoj formi ostalih sličnih metala, koji su u tim vodama sadržani u tragovima.

Poslije *R. Glénard-a* i mnogi drugi autori ispitali su u tom smislu čitav niz prirodnih mineralnih voda i dali toj pojavi različita tumačenja.

2. Tako su među ostalim *O. Baudisch* i *A. Welo*[3]) mišljenja, da spomenuto katalitičko djelovanje uzrokuje ferohidrokarbonat. Autori su ga i priredili i našli, da je veoma nestabilan i da je zato ovo osobito stanje željeza u mineralnim vodama veoma teško imitirati. Osim toga *O. Baudisch* i *H. Euler*[4]), da bi što bolje objasnili specifična svojstva mineralnih voda drže, da su neke soli u mineralnim vodama u labilno „aktivnom" stanju, pa da od tuda i potiče reakcija s benzidinom, redukovanim fenolftaleinom i t. d.

3. *F. Geisser*[5]) proučio je katalitičko svojstvo mineralnih voda Württemberga i ustvrdio, da ono doduše zavisi od prisutnosti fero- i mangan-iona, ali da ne postoji neki naročiti odnos između katalitičkog djelovanja i soli spomenutih metala. Upozorio je i na teškoće oko reakcije s benzidinom, koja često ide veoma brzo, a koji puta mjesto modre boje nastaje ljubičasta i smeđa.

4. *L. Fresenius*[6]) i saradnici ispitali su katalitičko djelovanje voda Wiesbadena, pa su također došli do zaključka da to svojstvo zavisi o željeznim i manganovim solima, ali da se i umjetnim načinom mogu dobiti otopine tih soli, koje djeluju katalitički. Djelovanje i aktivitet soli zavisi od koncentracije vodikovih iona tako, da fero-ion djeluje intenzivnije u kiselom, a mangano-ion u lužnatom području. Vode poslije ultrafiltracije pokazuju jače katalitičko djelovanje, a početne vrijednosti za brzinu raspadanja vodikovog superoksida zavise i od koncentracije prisutne ugljične kiseline.

5. *A. Mougeot* i *V. Aubertot*[7]) bavili su se proučavanjem bikarbonatnih voda, pa su iznijeli misao, da je katalitičko dje-

---

[3]) Naturwissenschaften **13**, 749 (1925); **14**, 1005 (1926); Zeitsch. f. Wissenschaft. Bäderkunde **6**, 517 (1929). [4]) Biochem. Zeitschr. **212**, 149 (1929). [5]) Zeitschr. f. angew. Chemie **41**, 401 (1928). [6]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **160**, 273 (1927); **166**, 99 (1927); Klin. Wochenschrift **5**, 2304 (1926). [7]) C. **1928**, II, 1248.

vanje osobito prokuhane vode funkcija koncentracije vodikovih ionata.

6. *M. Frenkel*[8]) ispitujući vode Vichy-a (alkalične kiselice) daje interesantno tumačenje. Po njemu nije neko naročito koloidalno stanje fero-željeza uzrokom katalitičkog djelovanja, nego je ono uvjetovano prisustvom natrijevog bikarbonata i oksidacijom nastalog feri-hidroksida. Da je svježa voda u početku inaktivna uzrokom je antagonistično djelovanje, kalcij, magnezij, klor i sulfat-iona, koje poslije nekog vremena uslijed taloženja kalcijevog i magnezijevog karbonata oslabi, a time kombinovano djelovanje bikarbonata i ferihidroksida dolazi do izražaja. Kod prokuhane pak vode zaostaje otopina natrijevog karbonata, koja je veoma aktivna.

7. Konačno *G. Schilder*[9]) proučio je katalitičko djelovanje mineralnih voda Vrnjačke Banje i još nekih drugih voda okoliša i našao, da ispitane vode sadrže fero-ion, da reaguju s benzidinom, da je spomenuta reakcija koji puta pozitivna i onda kada fero-ion nije više prisutan (Fresenius: aktivitet mangana), da djeluju katalitički, a djelovanje opada i slabi nestankom fero-iona. Prokuhana svježa voda pokazuje nešto jaču katalizu, a isto tako i prokuhana ostarjela voda i ako po vrijednostima ne dostiže svježe vode. Povečani aktivitet prokuhane vode pripisuje kao i *Fresenius* aktivitetu mangana u lužnatijem području. I po *Schilder*-u voda filtrovana kroz ultrafilter katalizira nešto jače od nefiltrovane vode.

Eksperimentalni dio.

Zadaća je našeg eksperimentalnog rada bila, da odredimo i proučimo katalitičko djelovanje ljekovitih mineralnih voda triju glavnih vrela Tempel A, Donat A i Styrie Rogaške Slatine i da usporedno sa određenjem toga djelovanja ispitamo i reakciju s benzidinom i onu na fero-ion, pa prema tome da ukažemo na eventualnu zavisnost između katalitičkog djelovanja i tih dviju reakcija u onom smislu, kao što su to zamislili naprijed spomenuti autori.

---

[8]) Zeitschr. f. Wissenschaftl. Bäderkunde **9** 805 (1929). [9]) Liječnički Vjesnik **5**, 1932. Zagreb.

Za određivanje katalize poslužili smo se reakcijom sa vodikovim peroksidom, koju je razradio *L. Fresenius* sa saradnicima[10]). Raspadanje je vodikovog peroksida monomolekularna reakcija, pa za brzinu reakcije vrijedi jednadžba: $K = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$. **K** je konstanta za brzinu raspadanja vodikovog superoksida; **t** je vrijeme u minutama; **a** je broj ccm n/10 kalijevog permanganata, potrošenih za titraciju vodikovog superoksida odmah po dodatku u reakcionu smjesu tj. u vrijeme **t**=0; **a**—**x** isti broj ali za vrijeme **t**. Prema tome je vrijednost K, odnosno $K \cdot 10^3$ ujedno i mjera za katalitičko djelovanje.

Za dokaz peroksidaza služila nam je reakcija s benzidinom i to u kiseloj (koncentrovana otopina benzidina u razrijeđenoj octenoj kiselini i 3% vodikov peroksid) i u lužnatoj (0,5% otopina benzidina u koncentrovanom alkoholu i 0,1% vodikov peroksid) otopini. Kod izvođenja reakcije s benzidinom opazili smo istu pojavu kao i *F. Geisser*, pa smo iz toga razloga za pozitivnu reakciju uzeli pojavu modro-zelene ili modre boje i to unutar vremena od ca. 5 minuta, dok u nekim slučajevima, gdje se nijesmo toga pridržali opisali smo tu reakciju zasebno.

Fero-ion dokazivali smo reakcijama s amonijevim rodanidom i ferocijanidom poslije oksidacije s dušičnom kiselinom i s izonitrozo-acetofenonom[11]) po Kröhnke-u, a mangan-ion je dokazivan s amonijevim peroksidom i srebrnim nitratom[11]).

Koncentracija vodikovih ionata određivana je metodom po *Sörensen*-u, a djelomično po *Michaelis*-u[12]).

Uzorci voda u koliko kod pokusa drugačije ne spominjemo, uzimani su uvijek direktno na vrelu sa najnižeg mjesta rezervoara. Stakleno posuđe, koje smo upotrebljavali prije je iskuhano i ako smo se uvjerili, da nove vrste stakla ne djeluju katalitički u tolikoj mjeri, da bi to vidljivo utjecalo na konačne rezultate. Kod donošenja naših rezultata dajemo samo vrijednosti za vrijeme u minutama, za $K \cdot 10^3$ i za koncentraciju vodikovih ionata.

---

[10]) Loc. cit. Kionka, Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralquellen. Abderhalden Handbuch Abt. IV. I. 8.

[11]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 1931.

[12]) L. Michaelis — P. Rona, Praktikum der Physikalischen Chemie 1930.

TEMPEL A. Voda je alkalijska kiselica. U jednoj litri sadrži 3,495 g suhog ostatka, 0,00279 g fero, 0,00038 g mangan-iona, zatim tragove barij, hidroarsenat-iona i mravlje kiseline [13]). Prosječna godišnja temperatura iznosi 10,4° C, p_H svježe vode 6,1. Reakcija na fero-ion i reakcija s benzidinom u kiseloj i u lužnatoj otopini jače pozitivna, na mangan-ion slabo pozitivna. Sa prokuhanom, pa zatim ohlađenom vodom reakcije na fero-ion i s benzidinom negativne.

1a. Voda se kod grijanja do 39° C zamutila i obojila vrlo slabo žućkasto. Dodatkom vodikovog superoksida žućkasta boja postala je nešto intenzivnija. Do dodatka vodikovog superoksida prošlo je 10'.

t'	15	30	60	150	300	603	1323	2643	3582
K. 10^3	7,346	7,894	6,100	3,591	2,316	1,469	0,854	0,536	0,426
p_H	6,8							8,38	

Istovremeno na drugom uzorku vode bez dodatka vodikovog peroksida ispitano je slabljenje reakcije na fero-ion i one s benzidinom.

t'	Fe:	Benzidin kisela otopina:	Benzidin lužnata otopina:
5	tragovi	pozitivno	tragovi
95	—	jedva pozitivno	—
200	—	—	—

1b.

t'	15	35	55	95	170	320	520	935	1475	1645
K. 10^3	9,847	8,742	7,691	6,226	4,182	2,447	1,577	1,300	1,177	0,674

Pored tih određenja izvedeno ih je još nekoliko, ali u nijednom slučaju početna vrijednost za K. 10^3 nije bila manja od 7, a veća od 9,9.

2. Uzorak svježe vode kuhan 5 minuta, a zatim brzo ohlađen. Voda se kuhanjem zamutila, a stajanjem u termostatu slegao se talog slabo smeđe boje. Titrimetrijski alkalitet nefiltrovane vode odgovarao bi 0,21% otopini natrijevog karbonata (Na_2CO_3).

t'	15	30	60	256	736	1276	2116	2750
K. 10^3	4,085	4,296	4,107	2,904	1,664	1,150	0,790	0,560
p_H	8,9							

3. Uzorak svježe vode spremljen u široku čašu i pušten da kroz 4 dana stoji na uzduhu i difuznom svjetlu. U početku voda se zamutila, a kasnije ispao je fini talog vrlo slabe smeđe boje. Reakcija na fero-ion negativna. Reakcija s benzidinom u kiseloj otopini daje tek poslije duljeg stajanja slabo modro obojenje, dok u lužnatoj otopini ostaje negativna.

t'	30	60	205	345	635	915	1370	1905	2940
K. 10^3	0,289	0,236	0,262	0,333	0,487	0,560	0,494	0,399	0,320
p_H	8,3								

4. Uzorak vode spremljen kao u pokusu 3 i pušten da stoji kroz 6 dana. Reakcija na fero-ion negativna. Sa benzidinom u obe otopine negativna.

t'	30	60	203	348	513	768	1608	2868
K. 10^3	0,570	0,524	0,443	0,394	0,368	0,333	0,364	0,355
p_H	8,5							8,8

[13]) K. Diem, Oesterreich. Bäderbuch 1914.

5. Uzorak vode spremljen u bocu za mineralne vode. Boca zatvorena čepom kao za promet i čuvana u skladištu 26 dana. Stupac zraka nad vodom u boci bio je 3,5 cm visok. Od otvaranja boce do dodatka vodikovog superoksida proteklo je 2 minute. Reakcija na fero-ion negativna, s kiselim benzidinom jedva tragovi, s lužnatim negativna.

t'	30	60	160	495	795	1395	2625	4235
K. 10^3	3,383	3,726	2,523	1,830	1,465	1,088	0,748	0,495
p_H	6,8					7,9		8,5

6. Voda spremljena kao u pokusu 5, ali je boca zatvorena reklamnim čepom za stol. Stupac uzduha nad vodom bio je neznatan. Voda stajala je 12 dana na difuznom svijetlu. Na dnu skupio se fini crvenkasto-smeđi talog. Od otvaranja boce do dodatka vodikovog peroksida prošlo je 5 minuta. Reakcija na fero-ion pokazala je jedva tragove, s benzidinom bila je u obje otopine negativna.

t'	15	30	60	150	395	760	1170	1590	2760	3220
K. 10^3	0,271	0,204	0,258	0,395	0,573	0,974	0,844	0,704	0,538	0,538
p_H	6,8							8,—		

7. Voda iz pokusa 6 kuhana pet minuta i zatim odmah ohlađena. Reakcija na fero-ion i s benzidinom negativna.

t'	15	30	60	150	411	1131	1471	1980	2790	3246
K. 10^3	0,964	1,674	2,065	2,425	2,063	1,161	0,989	0,798	0,650	0,589
p_H	9,—									

8. Uzorak vode spremljen u bocu za mineralne vode. Boca zatvorena čepom za promet. Stupac uzduha nad vodom iznosio je 4 cm. Poslije 87-dnevnog stajanja u laboratoriju boca je otvorena, a do dodatka vodikovog superoksida prošlo je 2 minute. Na dnu boce nalazio se fini crvenkasto-smeđi talog. Reakcija na fero-ion i s lužnatim benzidinom bila je negativna, a s kiselim benzidinom dala je jedva tragove.

t'	13	60	134	329	674	1184	2789
K. 10^3	0 660	0,128	0,158	0,378	0,465	0,431	0,288
p_H	7,1						8,4

9. U ovom pokusu odredili smo brzinu raspadanja vodikovog superoksida, što ga prouzrokuje „umjetno" načinjena voda Tempel A. Vodu Tempel A isparili smo lagano na uzduhu u porcelanskoj zdjeli. Ostatak neznatno smeđe obojen otopljen je za hlada (3,485 g u litri) u vodi. Otopilo se 46%. Titrimetrijski alkalitet nefiltrovane otopine odgovarao bi 0,08% otopini natrijevog karbonata. Isparni ostatak daje reakciju na željezo. Sve reakcije izveli smo sa nefiltrovanom otopinom. Reakcija na fero-ion i obe s benzidinom negativne.

t'	30	60	180	370	855	1520	2135
K. 10^3	0,031	0,018	0,026	0,028	0,025	0,024	0,023
p_H	8,9						

10. „Umjetna" voda Tempel A iz pokusa 9, kuhana zajedno sa neotopljenim dijelom 5 minuta, a zatim ohlađena. Titrimetrijski alkalitet ostao je isti.

t'	30	60	160	357	845	1510	2125
K. 10^3	0,024	0,064	0,031	0,023	0,050	0,046	0,043
p_H	8,9						

Budući, da smo za priredbu „umjetne" vode upotrijebili destilovanu vodu, a u nekojim određenjima i vodovodnu, to smo i tim vodama odredili djelovanje na vodikov peroksid. Reakcija na fero-ion i one s benzidinom u svim su ovim određenjima bile negativne.

11. Destilovana voda.

t'	15	33	122	382	862	1312
K. 10^3	0,025	0.017	0,006	0,002	0,001	—

12. Prokuhana destilovana voda.

t'	30	60	120	300	660	1000
K. 10^3	0,033	0,020	0.011	0,006	0,005	0,003

13. Vodovodna voda (Zagreb).

t'	15	35	100	310	1565
K. 10^3	0,118	0,102	0.100	0,058	0,024
p_H	7,23				

14. Prokuhana vodovodna voda (Zagreb).

t'	30	60	145	335	637	1236	1771	2279
K. 10^3	0,479	0,523	0,466	0,466	0,652	1,257	1,146	0,954
p_H	8,2							

STYRIA. Voda je alkalijska kiselica. U jednoj litri ima 3,0 g suhog ostatka[14]), 0,003 g fero 0,0003 mangan-iona i tragovi barija, cezija, rubidija i mravlje kiseline, a u sedimentu hidroarsenat-iona i titanove kiseline. Prosječna godišnja temperatura vode iznosi 10,1° C, p_H svježe vode 6,4. Reakcija svježe vode na fero-ion jače pozitivna sa kiselim benzidinom, sa lužn tim slabije pozitivna. Sa prokuh nom, pa zatim ohlađenom vodom sve tri reakcije negativne.

1. Grejanjem do 39° C svježa se voda slabo zamuti i jedva primjetno obojadiše žuto, a stajanjem u termostatu ispada fini talog slabo smeđe boje. Do dodatka vodikovog peroksida proteklo je 8 minuta.

t'	15	30	60	150	300	700	1420	1795	2875
K. 10^3	3,606	4,366	4,872	4,288	3,161	1,642	1,062	0,878	0,686
p_H	7,43							8,6	

Istovremeno na drugom uzorku bez dodatka vodikovog peroksida ispitana je reakcija s benzidinom i na fero-ion.

t'	$Fe^{\cdot\cdot}$	Benzidin kiseli:	Benzidin lužnati:
2	negativno	pozitivno	tragovi
70	„	jedva tragovi	negativno
300	„	tek poslije dugog stajanja jedva modro obojenje	„

Određenje katalize svješoj vodi ponovljeno je nekoliko puta, pa su kao i kod vode Tempel A dobivene koji puta različite početne vrijednosti za K. 10^3. Kod Styrie najveća vrijednost za K. 10^3 iznosila je 5,800, a najmanja 2,495. Kod ove vode slabljenje benzidinske reakcije nije u svim ispitanim slučajevima bilo jednako.

---

[14]) Srednja vrijednost velikog broja određenja. Neobjavljeni podaci.

2. Svježa voda kuhana 5 minuta, a zatim ohlađena. Kuhanjem nastali talog slabo smeđe boje skupio se stajanjem u termostatu. Reakcija na fero-ion i obje reakcije s benzidinom negativne.

t'	15	30	60	127	397	682	1257	1697	2670
K. 10^3	0,917	1,356	1,687	2,029	2,259	1,809	1,247	1,085	0,779
p_H	9,43								

3. Uzorak vode spremljen u širokoj čaši. Voda stajala je izložena kroz 4 dana uzduhu i difuznom svijetlu. U kratko vrijeme voda se zamutila, a doskora ispao je obilniji talog svijetlo smeđe boje. Reakcija na fero-ion negativna. S benzidinom u kiseloj otopini tek poslije dugog stajanja reakcione smjese slabo modro obojenje. U lužnatoj otopini reakcija negativna.

t'	30	60	210	360	650	925	1475	2020	3058
K. 10^3	0,831	0,893	0.716	0,793	0,730	0,655	0,555	0,530	0,514
p_H	8,—						8,5		

Sa vodom starom 6 dana, a spremljenom pod istim okolnostima kao u pokusu 3 dobivene su za K. 10^3 gotovo iste vrijednosti.

4. Uzorak vode spremljen u bocu za mineralne vode začepljenu sa običnim čepom za promet. Stupac uzduha nad vodom u boci bio je 1,5 cm visok. Boca sa vodom stajala je u laboratoriju na difuznom svijetlu kroz 23 dana. Na dnu boce skupio se za to vrijeme obilniji talog smeđe boje, a voda bila je neznatno zamućena. Od otvaranja boce do dodatka vodikovog peroksida prošlo je 5 minuta. Reakcija na fero-ion negativna. S kiselim benzidinom iza kratkog stajanja slabo modro obojenje. U lužnatoj otopini reakcija negativna.

t'	30	60	220	710	1410	2660
K. 10^3	0,878	0,943	1,246	1,128	0,714	0,465
p_H	7,2				8,4	

5. Uzorak vode spremljen kao i u pokusu 4. Određenje izvedeno je poslije 3 dana. Stanje vode kao u pokusu 4. Reakcija na fero-ion dala je jedva tragove, a isto tako i sa kiselim benzidinom, dok je reakcija s benzidinom u lužnatoj otopini bila negativna. Do dodatka vodikovog peroksida proteklo je 5 minuta.

t'	15	30	60	200	530	1020	1920	2740
K. 10^3	2,741	2,923	2,650	2,130	1,870	1,610	0,034	0,754
p_H	7,—						8,5	

6. Voda spremljena, kao i u pokusu 4. Određenje izvedeno poslije 90 dana. Na dnu boce skupio se obilan talog smeđe boje, a voda bila je zamućena Od otvaranja do dodatka vodikovog superoksida prošlo je 2 minute. Reakcija na fero-ion i s lužnatim benzidinom negativna, dok je reakcija s kiselim benzidinom poslije dugog stajanja dala slabo modro obojenje.

t'	30	60	160	340	730	1380	2010	2950	3090
K. 10^3	0,190	0,300	0,354	0,444	0,621	0,611	0,383	0,378	0,422
p_H	7,3								8,45

7. Priređena je „umjetna" Styria na isti način kao i kod Tempel A. Od isparnog ostatka slabo smeđe boje, koji daje reakciju na željezo uzeto je 3 g na litru vode, a od toga otopilo se 52,13%, pa bi prema tome nova voda imala 1,564 g suhog ostatka. Titrimetrijski alkalitet otopine odgovarao bi 0,69% oto-

pini natrijevog karbonata. Za određenje upotrebljena je nefiltrovana tekućina. Reakcija na fero ion i obe reakcije s benzidinom negativne.

t'	30	60	232	660	1400	2515
K. 10^3	0,037	0,055	0,065	0,045	0,036	0,014
p_H	8,8					

8. Voda iz pokusa 7 kuhana 5 minuta i zatim odmah ohlađena.

t'	30	60	120	359	666	1515
K. 10^3	0,092	0,142	0,100	0,074	0,073	0,071
p_H	8,8					

DONAT A. I voda Donat A je alkalična kiselica, ali visoke koncentracije. U litri vode sadržano je 8 g suhog ostatka, 0,0026 g fero, 0,00054 manganiona, tragovi cezija, rubidija, barija, hidroarsenata, titanove i mravlje kiseline[15]. Temparatura vode je 12,4° C, p_H 6,6. Reakcija na fero i mangan-ion je negativna. Reakcija svježe vode s benzidinom u kiseloj otopini slabo pozitivna, u lužnatoj otopini negativna. Sa prokuhanom, pa odmah ohlađenom vodom obje reakcije negativne.

1. Grijanjem svježe vode do 39° C voda se zamutila, a stajanem u termostatu ispao je fini talog potpuno bijele boje. Do dodatka vodikovog peroksida proteklo je 10 minuta.

t'	15	30	60	150	300	420	620	938	1373	1688	2423
K. 10^3	1,424	1,279	2,068	1,926	2,517	2,569	2,280	1,829	1,543	1,430	1,083
p_H	7,4									9,24	

I kod vode Donat A dobivene su za K. 10^3 kod pojedinih određenja različite početne vrijednosti. Najveća je vrijednost u našim određenjima bila 3,054, a najmanja 1,524.

2. Svježa voda kuhana 5 minuta, a zatim ohlađena. Kuhanjem voda se jako mliječno zamutila. Stajanjem u termostatu ispao je obilan talog potpuno bijele boje. Titrimetrijski alkalitet bio bi ekvivalentan s 0,41% otopinom natrijevog karbonata.

t'	30	60	185	482	738	1395	1968
K. 10^3	1,699	1,859	2,118	2,888	2,032	1,241	0,912
p_H	9,18						

3. Voda stajala je u širokoj čaši kroz 4 dana na difuznom svijetlu. Isprva se zamutila, a doskora ispao je obilan bijeli talog. Reakciona smjesa s kiselim benzidinom poslije dugog stajanja neznatno pomodri. Reakcija s lužnatim benzidinom negativna.

t'	35	60	172	522	1247	1717
K. 10^3	3,605	3,833	3,637	2,806	1,507	0,687
p_H	9,17					9,23

Sa vodom, koja je pod istim prilikama stajala 6 dana dobivene su za K. 10^3 nešto veće vrijednosti.

4. Uzorak vode spremljen u bocu za mineralne vode zatvorenu običnim čepom za promet. Voda stajala je 3 dana. Od otvaranja boce do dodatka vo-

---

[15]) E. Ludwig, E. Zdarek, Wiener Klin. Wochenschr. 22, 30 (1909).

dikovog peroksida prošlo je 18 minuta. Reakcija s kiselim benzidinom dala je poslije kraćeg vremena modro obojenje. U lužnatoj otopini bila je negativna.

t'	30	60	120	319	752	1257	1919
K. 10^3	1,301	1,274	1,559	2,734	2,231	1,574	1,081
p_H	7,4						9,24

5. Uzorak vode spremljen u bocu za mineralne vode. Boca zatvorena običnim čepom i nekoliko puta otvarana. Voda je stajala u boci 18 dana. U reakciji s kiselim benzidinom dobilo se modro obojenje poslije dugog stajanja. Reakcija sa lužnatom otopinom bila je negativna.

t'	30	60	216	526	901	1558	2141
K. 10^3	1,108	1,225	2,065	2,429	1,814	1,331	0,622
p_H	7,5						9,20

6. Svježa voda spremljena u bocu za mineralne vode, a boca začepljena običnim čepom. Stupac uzduha nad vodom bio je 2,5 cm. Voda stajala je 27 dana. Od otvaranja boce do dodatka vodikovog peroksida prošlo su 3 minute. Reakcija s kiselim benzidinom pokazala je jedva tragove, s lužnatim bila je negativna.

t'	30	60	184	364	629	1239	1739	2579
K. 10^3	0,550	0,560	0,531	0,707	0,987	1,017	0,907	0,409
p_H	7,5							9,25

7. U litri vode otapano je 8 g soli dobivene laganim isparavanjem vode Donat A kod obične temperature. Isparni ostatak bio je potpuno bijele boje i nije dao reakcije na željezo. Otopilo se svega 50,10%. Za određenje upotrebljena je nefiltrovana otopina. Obe reakcije s benzidinom negativne.

t'	30	60	120	520	1060	1570
K. 10^3	0,041	0,051	0,061	0,057	0,031	0,029
p_H	9,8					

Prokuhani „umjetni" Donat A ima za K. 10^3 neznatno veće vrijednosti.

DJELOVANJE LUŽNATIH OTOPINA NA VODIKOV SUPEROKSID. U slijedećem nizu tabela dajemo nekoliko rezultata iz pokusa, koje smo izveli u svrhu da bi vidjeli kako utiče slabo lužnata sredina na vodikov superoksid. Upotrijebili smo otopine natrijevog bikarbonata i natrijevog karbonata u takovim koncentracijama, da smo dobili od prilike onu koncentraciju vodikovih iona, koju imaju prokuhane ili ostarjele vode. Osim toga ispitali smo djelovanje i takovih otopina čija bi koncentracija bila blizu titrimetrijskom alkalitetu ispitanih mineralnih voda. U svim ovim određenjima postupljeno je po istoj metodici kao i kod ispitivanja samih mineralnih voda. Reakcije s benzidinom bile su uvijek negativne.

1. Ispitano je djelovanje 0,01% otopine natrijevog bikarbonata. Otopina kod dodatka vodikovog peroksida požuti.

t'	30	60	208	357	757	1289	2007
K. 10^3	0,593	0,557	0,467	0,473	0,642	1,253	1,163
p_H	7,22						7,9

2. Određeno je djelovanje 0,01% otopine žarenog natrijevog karbonata. ovdje kod dodatka vodikovog peroksida otopina požuti.

t'	30	60	201	350	749	1282	2002
K. 10^8	0,680	0,831	0,611	0,640	0,951	1,508	1,354
p_H	8,7						

3. U 0,01% otopinu natrijevog karbonata uvođen je kroz 10 sati ugljični dioksid, a sa uvođenjem nastavljeno je i u termostatu tako, da se kroz cijelo vrijeme održala kisela reakcija reakcione smjese.

t'	30	60	150	338	485	815	1485	2055
K. 10^8	0,356	0,216	0,128	0,073	0,054	0,039	0,030	0,027
p_H	5,93							6,—

4 ispitano je djelovanje 0,1% otopine natrijevog karbonata sa p_H 9,4, što bi približno odgovaralo koncentraciji vodikovih ionata prokuhanih voda Rogaške Slatine. Kod prve titracije potrošeno 23,9 ccm (vrijednost a) kalijevog permanganata, a poslije 5.0 minuta samo 0,2 ccm. Istoj smjesi dodano je ponovno 25 ccm 1,5% vodikovog peroksida i kod prve titracije potrošeno 39.7 ccm, a poslije 1.500 minuta samo 0,5 ccm kalijevog permanganata.

Zaključak.

Kako smo u uvodu naše radnje naglasili, već je sam *L. Fresenius* sa saradnicima razradivši metodiku određivanja katalitičkog djelovanja mineralnih voda na raspadanje vodikovog peroksida opazio, da koncentracija vodikovih ionata igra izvjesnu ulogu u koliko se to odnosi na prisutno željezo i mangan. *A. Mougeot* i *V. Aubertot* tek su nabacili pomisao, da je katalitičko djelovanje funkcija koncentracije vodikovih ionata. *M. Frenkel* što više ide tako daleko da uzimlje, da je natrijev bikarbonat onaj agens, koji posredno uzrokuje katalitičko djelovanje.

I svježe i t. zv. ostarjele mineralne vode, alkalične kiselice Rogaške Slatine proučene u našoj radnji gube tijekom pokusa polagano slobodnu ugljičnu kiselinu, a time se poremećuje ne samo ravnoteža u sistemu bikarbonata, nego i u cjelokupnom odnosu otopljenih soli. Usporedo s time gubi se i kiselost vode, koja pomalo postaje sve lužnatijom. Grijanjem pak vode do 39°C, pa podržavanjem reakcijone smjese na toj temperaturi u termostatu kako to traži metodika, ti se procesi još ubrzaju.

Međutim poznato je, da je vodikov peroksid u lužnatoj otopini veoma nestabilan i da se raspada tim brže, što je sredina lužnatija. Osim toga imaju li se u vidu i ostala svojstva peroksida, naime da je slabo kiselog karaktera, da se termički polagano raspada, da ga i tragovi teških metala u lužnatoj sredini

lako rastvaraju, zatim da se u izvjesnim prilikama spaja sa nekim anorganskim solima (alkalijski karbonati, fosfati, sulfati) analogno kao što se sa tim solima spaja voda, to se mora uzeti da i pomenuta svojstva vodikovog peroksida kao reagensa igraju sigurno neku ulogu kod proučavanja katalitičkog djelovanja mineralnih voda po metodici *L. Freseniusa* i saradnika.

Treba dakle pomisliti, da katalitičko djelovanje mineralnih voda u koliko je mjera toga djelovanja raspadanje vodikovog peroksida, nije uvjetovano isključivo nekim naročitim specifičnim stanjem voda. Isto tako ni cjelokupni proces djelovanja mineralnih voda na vodikov superoksid nije sav karakterističan za njihov katalitički kapacitet, jer se brzina raspadanja vodikovog peroksida kad reakciona smjesa dosegne jače lužnatu reakciju ne može uzeti kao posljedica samo katalitičkog djelovanja ispitivanih voda.

Vodeći dakle računa i o svojstvima alkaličnih kiselica i o svojstvima vodikovog peroksida uzimamo, da ljekovite mineralne vode Rogaške Slatine Tempel A, Styria i Donat A djeluju katalitički, ali da su za to svojstvo karakteristične samo one vrijednosti za $K \cdot 10^8$, koje su dobivene unutar prvih 600—700 minuta. Po intenzitetu djelovanja, vode se međusobno dosta razlikuju. Najjači aktivitet pripada vodi Tempel A. Katalitičko djelovanje predstavljeno vrijednostima $K \cdot 10^8$ nije konstantno, nego podliježe laganoj fluktuaciji unutar prilično stalnih granica isto onako, kao što lagano fluktuira i koncentracija pojedinih sastavnih dijelova [16]), što je još razumljivije ako se uzme, da je katalitičko djelovanje doista vezano na prisustvo tvari, koje se u vodama nalaze u malenim koncentracijama. Sa takovim promjenama vjerojatno da je u vezi i pojava koju je utvrdio *L. Fresenius*, a po kojoj o koncentraciji prisutne slobodne ugljične kiseline zavisi i početna prijednost za katalitičko djelovanje odnosno pojava, da mineralne vode poslije ultrafiltracije (gubitak ugljične kiseline) pokazuju nešto veći aktivitet. Iste pojave zapazili smo i mi u toku naših ispitivanja.

Svježe vode Tempel A i Styria sadrže fero i mangan-ion i daju izrazitu pozitivnu reakciju s benzidinom. (Vrijednost reakcije s benzidinom veoma je teško fiksirati, pogotovo kod starijih voda. U toj reakciji redovno se javlja bijeli talog, koji stajanjem

---

[16]) Loc cit.

za dulje ili kraće vrijeme postaje jaće ili slabije modar). No pored toga ne može se uočiti naročita pravilnost s jedne strane u međusobnom odnosu reakcije na fero-ion i one s benzidinom, a s druge strane između tih dviju reakcija i katalitičkoga djelovanja.

Uzevši u obzir samu metodiku i rezultate opisanih pokusa možemo kazati, da nam se čini vjerojatnim, da katalitičko djelovanje mineralnih voda Tempel A i Styrie, kako se ono očituje naročito u početku pokusa, u znatnoj mjeri ovisi od prisutnoga fero-iona. Smanjenjem koncentracije ugljične kiseline tijekom pokusa, počevši po prilici od 700-te minute i prema tome povećanjem vrijednosti p_H dolazi do izražaja u jednu ruku katalitičko djelovanje mangana i koje druge u lužnatoj sredini aktivne tvari, a u drugu ruku i djelovanje same lužnate sredine na raspadanje vodikovog peroksida. Za to djelovanje lužnate sredine naročito su instruktivni naši pokusi sa natrijevim karbonatom i natrijevim bikarbonatom, odnosno pokus sa otopinom natrijevog karbonata, koja je zasićena ugljičnom kiselinom i u kojoj je za čitavo vrijeme trajanja pokusa koncentracija vodikovih ionata podržavana na visini koncentracije vodikovih ionata kod nativnih voda. (Kod Styrie pokus 3, Tempel A pokus 4 i 0,01% otopine natrijevog karbonata 3, dobivaju se za $K \cdot 10^8$ osobito na kraju određenja ponešto različite vrijednosti. Uzrok toj pojavi leži vjerojatno u heterogenosti otopina). Iz svih se tih pokusa razabire, da se katalitičko djelovanje na uzduhu odležanih voda može gotovo isključivo svesti na djelovanje alkalične reakcije tih voda.

Kod prokuhanih svježih voda, vrijednosti za $K \cdot 10^8$ ne dosižu istih vrijednosti kod svježih voda, ali su znatno veće, osobito kod vode Tempel A i Styrie, od onih za ostarjele vode. Ovakovo vladanje moglo bi se rastumačiti ako se uzme, da se kod kuhanja katalizator samo djelomično inaktivira i da prema tome katalitičko djelovanje svježih prokuhanih voda potiče u jednu ruku od kuhanjem oslabljene aktivne stvari a u drugu ruku od lužnate reakcije.

Ponovnim otapanjem isparnih ostataka dobivaju se potpuno inaktivne otopine. Što je pak katalitičko djelovanje kod svih triju „umjetno“ priređenih voda usprkos većeg p_H gotovo jednako djelovanju destilovane vode, dakle sasvim neznatno, govori za pretpostavku, da je djelomična otopina njihovog isparnog ostatka u takovom stanju, koje slabi utjecaj alkalične sredine.

Sasvim je drugačiji odnos kod svježe vode Donat A. Voda Donat A ne daje reakcije na fero i mangan-ion i ako po rezultatima starijih kvantitativnih analiza sadrži željezo i mangan-ion barem u tolikoj koncentraciji kao vode Tempel A i Styria. Voda Donat A daje doduše reakciju s benzidinom, ali ta je daleko slabija od one kod vode Tempel A i Styrie, a isto tako manje je intenzivno i njezino katalitičko djelovanje. Slična voda Donat B Rogaška Slatina daje s izonitrozoacetofenonom reakciju na fero ion, jače pozitivnu reakciju s benzidinom, a i katalitički djeluje intenzivnije [17]).

Prema tome katalitičko djelovanje vode Donat A trebalo bi za sada pripisati kojem drugom uzroku.

Isto je tako izuzetno i ponašanje na uzduhu i svjetlu odležane vode Donat A. Dok je u tim prilikama kako smo spomenuli, katalitičko djelovanje voda Tempel A i Styrie dosta slabo i uglavnom ovisno o njihovom alkalitetu, vrijednost $K \cdot 10^8$ na uzduhu i svjetlu odležane vode Donat A veća je od vrijednosti za samu nativnu vodu. Razloge toj pojavi možemo za sada samo naslućivati. Može biti, da se na svjetlu i uzduhu aktivira izvjesna tvar, koja toj vodi daje pojačano katalitičko djelovanje.

U svemu voda Donat A pokazuje dosta različnosti od ostalih mineralnih voda Rogaške Slatine, pa ćemo joj tokom naših daljnih istraživanja u tom smjeru, posvetiti naročitu pažnju.

Zusammenfassung:

Ein Beitrag zur Kenntnis der Mineralwässer von Rogaška Slatina (Rohitsch Sauerbrunn, Jugoslavien).

II. Katalytische Wirkung.

von

A. Režek und T. Pinter.

Die katalytische Wirkung der Mineralwässer von Rogaška Slatina (Rohitsch-Sauerbrunn) wurde von den Autoren studiert. Es wurden in dieser Richtung die Mineralwässer der Quellen

---

[17]) Neobjavljeni rezultati naših istraživanja.

Tempel A, Styria und Donat A untersucht und man fand, dass alle drei die Reaktion mit Benzidin geben und katalytisch wirksam sind. Die Mineralwässer der Tempel A und Styriaquelle enthalten Ferroion und Manganoion und geben eine intensivere Reaktion mit Benzidin und stärkere katalytische Wirkung als das Wasser der Donat A-Quelle welches diese beiden Ionen nicht enthält. Die katalytische Wirkung der Mineralwässer der Tempel A- und Styriaquelle schreiben die Autoren der Aktivität des Ferro- und Manganoions zu, während sie bei den Wässer der Donat A- Quelle diese Wirkung einem anderen — bis jetzt noch unbekannem Bestandteil zuschreiben.

Die Verfasser sind der Meinnung, dass für die katalytische Wirkung der alkalischen Säuerlinge vom Typus Rogaška Slatina (bestimmt nach der Methode von Fresenius) nur diejenigen Werte für den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds charakteristisch sind, welche man in den ersten 700 Minuten bekommt. Die weiteren Werte sind nicht für diese Wirkung charakteristisch, da sie grösstenteils vom Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischem Reaktionsgemisch herrühren.

(Medicinski Kemijski Institut univerziteta Kraljevine Jugoslavije u Zagrebu. Upravnik: Prof. Dr. Fran Bubanović).

Primljeno 31 jauuara 1933 r.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије одржало је 20 маја 1933 г. годишњу скупштину, на којој је Управа Друштва поднела извештај о раду у 1932 год. Из извештаја се види, да је и у години 1932. стање друштва било повољно, премда је општа криза била још тежа, него годнне 1931

Захваљујући дотацији, коју је друштво примило из Фонда Луке Ћеловића у износу од 15.000 динара и потпори од стране Министарства просвете у износу од 3.600 динара, друштво је у прошлој години могло да изда Гласник у четири свеске са 22 оригинална научна рада експерименталног карактера, 2 реферата и 2 некролога, на укупно 232 стране. Према 1931 години смањио се часопис за 14 страна, али се успркос нешто смањеног опсега повећао број оригиналних научних радова од 18 на 22.

Број чланова повећао се за 43, па сада износи 234.

У прошлој друштвеној години одржано је 7 редовних седница, на којима је одржано 9 предавања.

Предавали су: др. Фран Подбрежник: „Проблем наше хемиско-технолошке индустрије"; инж. Атанасије Поповић: „О првом југословенском конгресу за примењену хемију и технологију"; др. Станко Михолић: „О животу и раду Марка Т. Леко"; проф. др. Никола Пушин: „О легурама галијума"; др. Радивоје Живадиновић: „К питању о амфотерном карактеру органских кисеоничних једињења"; др. Момчило Мокрањац: „О апсорбовању никла од стране Aspergillus Niger-а култивираног на Raulin-овом раствору"; др. Момчило Мокрањац: „Један нов реагенс за идентификацију разних алкалоида"; др. Панта Тутунџић: „Електрична спроводљивост смеша сирћетне киселине и амина"; проф. др. Синиша Станковић: „Методе и резултати хидрохемиских испитивања у морима и језерима".

Прошле године задесио је друштво тежак удар, јер је изгубило четири своја члана: 1) др. Милорада М. Поповића, професора физике на филозофском факултету у Београду, 2) др. Марка Т. Леко, једног од својих оснивача и почасног председника. 3) дип. хем. Радомира Мајсторовића, помоћника управника држ. монопола у пензији и 4) инж. Јевгенија Марковског. Поводом смрти проф. М. Т. Леко одржало је друштво 4 новембра 1932. комеморативну седницу, на којој је др. Михолић приказао живот и рад покојников. На пратњи опростио се од покојника у име друштва подпредседник др. Мокрањац, а на својој седници од 13 децембра 1932. закључила је Управа друштва, да се оснује фонд Марка Т. Леко, из којег ће се делити награде за најбоље хемиске радове.

Поводом представке, коју су Управи друштва поднели дипломирани хемичари, Управа је подузела кораке код надлежних министарства, да се и дипломирани хемичари узимају у обзир при расписивању конкурса и при попуњавању места хемичара по разним местима хемиске струке.

На позив приређивача Првог југословенског конгреса примењене хемије и технологије Управа је закључила, да друштво узме учешћа на конгресу и делегирала чланове Управе: др. Михолића, др. Мокрањца, др Владу Николића и инж. Атанасија Поповића као делегате.

Поводом важног питања о уједињењу свих хемичара Кр. Југославије у једну организацију пало је неколико предлога и скупштина је после дискусије једногласно решила да нова управа предузме кораке за стварање Савеза свих Хемиских Друштава Кр. Југославије, у циљу сталешке заштите свих хемичара.

Из благајничког извештаја види се, да је Друштво 1932. године примило свега 30.276.01 дин., а издало 19.598.10 дин. Према томе остала је крајем године готовина од 10.677.91 дин. од којих је 6.000 динара ангажовано за прву свеску „Гласника" за 1933 год.

На скупштини је једногласно изабрана нова управа:

Претседник: проф. унив. инж. Коста Тодоровић

Подпретседници:

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

Секретари:

др. Станко Михолић — др. Јелена Ђорић

Благајник: инж. Зора Марковић

Чланови Управног Одбора:

инж. Милутин Вукадиновић
инж. Миодраг Кановић
др. Вукић М. Мићовић
инж. Ђорђе Николајевић
др. Стеван Николић
др. Стеван Ружичка
др. Једвига Решовска
дип. хем. Даница Станковић
др. инж. Панта Тутунџић
инж. Велибор Митровић
др. инж. Фран Подбрежник

Чланови Надзорног Одбора:

Претседник: проф. инж. Душан Томић

Чланови:

др. инж. Риста Бесарић — дип. хем. Светолик Дреновац

Чланови Редакционог Одбора:

Уредник: проф. унив. др. Никола Пушин

Помоћник уредника: др. Радивоје Живадиновић

Чланови:

проф. унив. др. Фран Бубановић — проф. унив. др. Макс Самец
проф. унив. др. Александар Леко

† Радомир Мајсторовић

Помоћник управника Држ. Монопола у пензији.

Хемиско Друштво Кр. Југославије изгубило је још једног свог члана. 17 априла о. г. умро је Радомир Мајсторовић.

Записници из првих година живота нашег Друштва говоре нам о великој његовој активности на хемиском пољу.

Радомир Мајсторовић родио се 22 априла 1871. Хемију је студирао на философском факултету ондашње београдске Велике Школе. Одмах по завршетку студија (1894) примио се наставничке службе и предавао најпре у шабачкој, а затим у лозничкој гимназији. Г. 1895 постаје државни хемичар, а одмах затим хемичар Управе Држ. Монопола. Г. 1905 постаје директор државне фабрике жижица. Г. 1919 постаје директор фабрике дувана у Нишу, с кога положаја долази још исте године за помоћника управника држ. монопола. Г. 1922 одлази у пензију, а 1925 изабран је за генералног директора фабрике шећера на Чукарици (код Београда). На том месту остаје све до јула месеца 1932.

Хемиски радови пок. Радомира Мајсторовића односе се поглавито на анализе наших пољопривредних продуката, као и на студије о петролеуму и кујинској соли.

Списак

чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије на дан 31. априла 1933.

1. Алтарац Силвије, др., Пантовчак 2, Загреб.
2. Андрић Дејан, инж., Крушевац-Обилићево.
3. Андрић Мирко, инж. Београд.
4. Анђелковић-Драгићевић, инж. Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.
5. Анђелковић Радмила, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
6. Аранђеловић-Мишић Милица, дипл. фарм., Кр. Фердинанда 9, Београд.
7. Арсенијевић Миро, инж. Г. Дир. Царина, Мин. Финанс., Милоша Великог, Београд.
8. Арсинова Љубица, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
9. Атанацковић Љубица, проф. Друга Жен. Гимн., Кр. Наталије 31, Београд.
10. Бабић Миховил, инж., Крушевац-Обилићево.
11. Бајдалаков Виктор, дип. хем., Пољопр. Станица Топчидер—Београд.
12. Бајић Даница, проф. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
13. Барух Исак, инж., Барањска ул. 2, Београд.
14. Белан Антун, инж., Крушевац-Обилићево.
15. Белински Никола, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7, Београд.
16. Бељајев Никола, инж., Маршала Пилсудског 49-а, Београд.
17. Бељајев Сергије, инж., Миљковића ул. 7, Зајечар.
18. Берић Милена, инж., Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул., Београд.
19. Бертелс Андрија, дип. хем., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
20. Бесарић Риста, др. инж., Војна Академија, Београд.
21. Бешлин Стеван, инж., Крушевац-Обилићево.
22. Биримиша Божа, инж., Крушевац-Обилићево.
23. Благојевић Богдан, инж., Студеничка 41, Београд.
24. ~~Божовић Јован, инж., Млетачка ул. 19, Београд.~~
25. Борисављевић Петар, дип. хем., Г. Дир. Царина, Мин. Фин. Милоша Великог, Београд.
26. Боснић Анте, проф., II мушка гимн., Београд.
27. Брунети Владимир, проф. Унив., Косовска 14, Београд.
28. Бубановић Фран, проф. Унив., Медец. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
29. Бујас Фрањо, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Железн., Ст. Монопол 7, Београд.
30. Бујас-Јанковић Станка, дип. хем., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7, Београд.
31. Вајић Божидар, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.

32. Валдман Јован, дип. хем. О. Х. Л., Југовића ул. 1, Београд.
33. Васиљевић Коста, инж., Београдски Водовод, Београд, Беле воде.
34. Влајинац Гојко, инж., Крунска ул. 63, Београд.
35. Вукадиновић Милутин, инж., Х. Л. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7, Београд.
36. Вукобратовић Петар, инж., Ливн. Браник, Александрова ул. 150, Београд.
37. Вулић Персида, проф., Венизелосова ул. 33, Београд.
38. Гајић Владета, инж., Таковска ул. 50, Београд.
39. Гајић Стеван, инж., Југовића ул. 12, Крушевац.
40. Главаш Андрија, инж., Београд.
41. Греговић Душан, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
42. Грегорић Олга, инж., В. Т. З. Крагујевац.
43. Громовић Ђура, инж., В. Т. З. Крагујевац.
44. Гусев Мартириј, дип. хем. В. Т. З. Крагујевац.
45. Демајо Аврам, инж., Држ. Кож. Шк., Високо-Сарајево.
46. Димитријевић Мита, инж., Крушевац-Обилићево.
47. Драговић Лепосава, инж., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
48. Дреновац Светолик, дип. хем., Г. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
49. Дрозин Алексије, дип. хем., суплент гимн. Подгорица.
50. Друецка Олга, дип. хем., В. Т. З. Крагујевац.
51. Ђаја Иван, проф. Унив., др., Физиолошки Завод Унив-та, Краљев Трг, Београд.
52. Ђаја Синиша, др., Булевар Ослобођења, Београд.
53. Ђелинео Стеван, др., физиол. инст. Универ-та, Београд.
54. Ђорђевић Милан, проф., Мушка гимн., Вршац.
55. Ђорић Јелена, др. инж., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
56. Живадиновић Радивоје, др., Јованова 28, Београд.
57. Живановић Светислав, инж., Крушевац-Обилићево.
58. Живковић Јелена, проф., Главашева 13, Београд.
59. Живковић Миодраг, Хем. Лаб. Мин Војске и Морн., Милоша Великог, Београд.
60. Живковић Петар, др., Душанова 104, Београд.
61. Зега Каролина, дип. хем., Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
62. Зоц Гаврило, инж. Косте Главинића ул. 4, Београд—Сењак.
63. Зупанец Рада, инж., Хигијенски Завод—Бања Лука.
64. Ивковић Властимир, инж., Кн. Милетина ул. 48, Београд.
65. Ивковић Вукосава, дип. хем., Х. Л. Дир. Држ. Ж. Ст. Монопол 7, Београд.
66. Илић Александар, инж., Лукавец (Босна), Фабрика Соде.
67. Илић Александар, инж., Х. Лаб. Мин. Саобраћаја — Ниш.
68. Илић Милан, инж., Палата Академије Наука, Београд,
69. Илић Славко, инж. Кр. Петра ул. 83, Београд.
70. Илић Стеван, дип. хем., Selection Trust, Косовска Митровица.
71. Инђић Марко, инж., Главашева ул. 11, Београд.
72. Исаковић Душан, инж., Х. Л. Дир. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
73. Јакшић Јелица, проф. Београд.
74. Јенић Чедомир, инж., Крушевац—Обилићево.
75. Јовановић Божидар, инж., Х. Л. Д. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
76. Јовановић Бора, инж., Солана Крека—Тузла.
77. Јовановић Боривоје, инж., Фабрика Шећера, Београд, Чукарица.
78. Јовановић Драгољуб, проф. Ун., Инст. за Радиологију, Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
79. Јовановић Милан, инж.. Курсулина ул. 31, Београд.
80. Јовановић Нићифор, дип. хем., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог ул. Београд.
81. Јовановић Павле, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.

82. Јовановић Светозар, дип. хем., Хем. Инст. Унив., Краљев Трг, Београд.
83. Јоха Карло, инж., Београдска Текстил. Индустрија, Кнез Милетина, Београд.
84. Јуришић-Маршићевић Љубица, дип. хем., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева, Београд.
85. Кабилијо Данило, инж., Одељ. Порезе, Мин. Финан., Милоша Велик., Београд.
86. Казањецки Никола, Хигијенски Завод, Скопље.
87. Кановић Миодраг, инж., Г. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Велик., Београд.
88. Караиван Николај, инж., Обилићево—Крушевац.
89. Каракушевић Ђорђе, инж., Хигијенски Завод, Нови Сад.
90. Кениг Дезидер, др., Хигијенски Завод, Скопље.
91. Кикић Мерима, инж., Скерлићева ул. 20, Београд.
92. Ковач Дезидер, инж., Инд. Уља д. д. Копривница.
93. Ковачевић Илија, инж. Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
94. Којић Слободан, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
95. Колар Драгутин, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
96. Конфино Самуило, инж., Кр. Петра ул. 71, Београд.
97. Костић Александар, инж., Пиротехника, Сарајево.
98. Кунст Бланка, инж., Хигијенски Завод, Ниш.
99. Ладањ Дионисије, инж., Брианова ул. 7, Београд.
100. Лалић Милорад, инж., Тополска ул. 5, Београд.
101. Лебедев Сергије, дип. хем., Хем. Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
102. Леко Александар, проф. Унив., Варшавска 21, Београд.
103. Лисовски Михаило, инж., Кр. Милутина 39, Београд.
104. Лозанић Сима, проф. др., Хем. Институт Унив., Краљев Трг, Београд.
105. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг, Београд.
106. Лукић Емилија, дип. хем., Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
107. Мајсторовић Милутин, хем., Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.
108. Максимовић Радивој, дип. хем.. Крушевац—Обилићево.
109. Максимовић Тома, инж., Крушевац—Обилићево.
110. Макуц Олга, др., Гундулићева 31, Загреб.
111. Макуц Јосип, проф., Гундулићева 31, Загреб.
112. Марјановић Божидар, инж., Ковница А. Д. Београд—Сењак.
113. Марјановић Божа, инж., Солана Крека — Тузла.
114. Марковић Зора, инж., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
115. Матавуљ Петар, проф. Унив., Хем. Инст. Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
116. Матић Радомир, инж. фабр. дувана, Ниш, Црвени Крст.
117. Медић-Милошевић Никосава, дип. хем., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
118. Микијељ Ђуро, суплент, Трг. Академија, Скопље.
119. Микшић Јосип, др. Мед.-Хемиски Завод, Загреб, Шалата.
120. Милер Зденко, проф. Загреб.
121. Митровић Велибор, инж., Кнез Данилова 15-I, Београд.
122. Митровић Љубиша, инж., Selection Trust, Митровица.
123. Михајловић Бисенија, инж., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
124. Мићовић В. М., др., Хем. Лаб. Унив., Краљев Трг, Београд.
125. Михолић Станко, др., Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25. Београд.
126. Мицић-Лебедев Зорка, дип. хем., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
127. Младеновић Милош, др., Мед.-Хем. Завод, Загреб, Шалата.
128. Младеновић Милутин, инж., Задарска ул. 6, Београд.
129. Мокрањац Момчило, др., О. Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
130. Мундрић Глиша, др., Борски рудник, Бор — Зајечар.
131. Најгебауер Виктор, инж., Пољопр. Станица, Топчидер. Београд.
132. Николајевић Војислав, инж., Хем. Лабор. Команде Ваздухопловства, Петроварадин.

133. Николајевић Ђорђе, инж., Рајићева 16, Београд.
134. Николајевић Иванка, инж., Општ. Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
135. Николајевић Ружа, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
136. Николајевић Стеван, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
137. Николић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
138. Николић Вељко, др. инж., Ломина ул. 26, Београд.
139. Николић Данило, инж., Зајечар.
140. Николић Мирослав, дип. хем., Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова ул. Београд.
141. Николић Предраг, инж., Фабрика Тканина, Параћин.
142. Николић Радомир, др., Крушевац, Обилићево.
143. Николић Стеван, др., Пољопривредни факултет, Земун.
144. Николиш Миодраг, инж., Драже Павловића ул. 5, Београд.
145. Нинић Никша, инж., Хем. Лабор. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7. Београд.
146. Олејников Фјодор, инж., Лаб. Мин. Грађ., Београд.
147. Павлетић Кајетан, инж., Крушевац—Обилићево.
148. Павлица Душан, инж., Цеље, Цинкарна.
149. Павловић Милош, инж., Selection Trust, Кос. Митровица.
150. Пајевић Милан, инж., Мајке Јевросиме ул. 2, Београд.
151. Панковић Живан, инж., Крушевац—Обилићево.
152. Пастељ Владимир, проф. гимназије, Лесковац.
153. Пауновић Милојко, инж., Барутана, Обилићево—Крушевац.
154. Пејчић Драгомир, инж., Маршал Пилсудски ул. 49, Београд.
155. Петрак Слава, инж., Selection Trust, Кос. Митровица.
156. Петровић Божидар, др., Ситничка 11, Београд.
157. Петровић Ђорђе, инж., Крушевац—Обилићево.
158. Пешић Бранко, др., Пољопривредни факултет, Земун.
159. Пинтер Томислав, др., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
160. Подбрежник Фран, др., Поенкареова ул. 25/IV, Београд.
161. Поповић Александар, дипл. хем. Цар. Хем. Лаб., Скопље.
162. Поповић Атанасије, инж., Босанска ул. 25/III, Београд.
163. Поповић Коста, Београд.
164. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд.
165. Прикић Брана, инж., Фаб. вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
166. Прикић Душан, инж., Фаб. вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
167. Протић Драгиња, инж., Упр. за Заштит. Индустр. свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
168. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.
169. Протић Лазар, инж., Г. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
170. Пушин Никола, проф. Ун., Молерова ул. 54, Београд.
171. Пушкарев Никола, инж., Београд.
172. Раденовић Иван, дип. хем., Selection Trust, Кос. Митровица.
173. Радојевић Оливера, инж., Карнеџијева ул. 7, Београд.
174. Радоњић Љубинка, инж., Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.
175. Рајтер Иван, проф. др., Клаићева 11 В, Загреб.
176. Ракар Златко, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
177. Ранчић Правдољуб, инж., Лаб. Мин. Грађ., Београд.
178. Режек Адолф, дип. хем., Мед. Хем. Завод, Загреб — Шалата.
179. Решовска Једвига, др., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7, Београд.
180. Риковски Илија, др., Хем. Инст. Мед. Фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
181. Ружичка Стеван, др., Крунска 74, Београд.
182. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.
183. Самец Макс, проф. универз., Љубљана.

184. Седелиновић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог Београд.
185. Селишкар Станко, инж., Крушевац — Обилићево.
186. Симић Душан, инж., В. Т. З. Крагујевац.
187. Симић Милош, инж., Екон. Одељ. Ген. Дир. Држ. Железн., Београд.
188. Скубиц Карло, инж., Крушевац—Обилићево.
189. Соколовић Адам, проф., Сред. Техн. Школа, Загреб.
190. Солдатовић Радомир, инж., Крушевац—Обилићево.
191. Сонцов Сергије, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Железн., Ст. Мононог 7, Београд.
192. Стајић Војислав, инж., Загребачка ул. 7, Београд.
193. Станковић Даница, дип. хем., Одељ. Пореза Мин. Фин., Милоша Вел., Београд.
194. Станојевић Аца, проф., ул. Капетан Завишића (Предграђе Краљице Марије), Београд.
195. Станојевић Јулка, дип. хем., Упр. за Заштт. Индуст. Свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
196. Станојевић Љубица, др., Капетан Мишића 13, Београд.
197. Станојловић-Николић Даринка, инж., Крушевац, Обилићево.
198. Степановић Стеван, инж., Др. Медведа ул. 18/I, Марибор.
199. Стефановић Ђорђе, др.,, Чика-Љубина ул. 6/III, Београд.
200. Стефановић Милица, проф., Држ. Трг. Акад., Београд.
201. Стефановић Михајло, инж., Солана Крека—Тузла.
202. Стојановић Озрен, др., „Изис", Загребачка ул., Београд.
203. Стојановић Првислав, инж., Крушевац—Обилићево.
204. Стојиљковић Миливоје, проф. Унив., Физ.-Хем. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.
205. Стојковић Синиша, проф. Рига од Фере ул. 7, Београд.
206. Тежак Божа, инж., Крушевац—Обилићево.
207. Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића ул. 1, Београд.
208. Тодоровић Милан, дип. хем., Крушевац—Обилићево.
209. Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8, Београд.
210. Томић С. Душан, проф. Унив., Румунска ул. 8, Београд.
211. Трајш Едо, Standard Oil Co, Палата Академије Наука, Београд.
212. Трамер Ернест, инж., Хигијенски Завод, Сплит.
213. Тутунџић Панта, др. инж,, Козјачка 23, Београд, Сењак.
214. Урошевић Драгутин, инж., Козјачка ул. 17, Београд, Сењак.
215. Фећушкин Алексеј, Далматинска ул. 76, Београд.
216. Хајдуковић Радослав, инж., Бановина, Нови Сад.
217. Хасанагић Омер, дип. хем., Хем. Лаб. Царин. на Сави, Карађорђева, Београд.
218. Хациалић Сафет, инж., Крушевац, Обилићево.
219. Хоровиц Александар, др., Медводе код Љубљане.
220. Христић Павле, инж., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина, 25, Београд.
221. Царић Јурај, инж., Крушевац—Обилићево.
222. Цветковић Живојин, инж., Обилићево, Крушевац.
223. Цекић Александар, инж., Крушевац, Обилићево.
224. Чкоњовић Радмило, инж., Ломина ул. 57/II, Београд.
225. Шапкин Алексије, инж., Водоводна 20, Загреб.
226. Шварц Оскар, инж., Вилина Вода 39, Фаб. Асфалта. Београд.
227. Шенборн Адалберт, инж., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
228. Шифер Александар, др., Палата Риунионе, Београд.
229. Шљивић-Радовановић Јелена, др., Београд.
230. Шљивић Сретен, др. Физ. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.
231. Шокорац Драгутин, инж. пуковник, Мин. Војске и Морн., Београд.
232. Шонда Коста, инж., Косовска ул. 5, Београд.
233. Шчербаков Алексије, проф. др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
234. 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. Пушин**, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $^1/_2$ 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* 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 $^1/_2$ табака — 50 дин., од 1 табака — 75 дин.,
„ $1^1/_2$ 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 $^1/_2$ 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.

Svakih 50 otisaka više staju:

članci od $^1/_2$ tabaka — 50 din., od 1 tabaka — 75 din.
„ $1^1/_2$ tabaka — 100 din., od 2 tabaka — 125 din.

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одговорни уредник проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — Бранкова ул. 20.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 4. 1933. Свеска 2.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. ПУШИН.

Помоћник уредника:
др. Р. ЖИВАДИНОВИЋ.

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

Rédacteur en chef:
prof. N. PUŠIN.

Rédacteur:
Dr. R. ŽIVADINOVIĆ.

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

БЕОГРАД
1933

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једновремено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

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

САДРЖАЈ:

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Књига 4. 1933. Свеска 2.

Индекс преламања течних мешавина са пиридином као компонентом

од

Н. А. Пушина и П. Г. Матавуља.

Да би се одлучило, да ли компоненте једне течне мешавине, која не може да искристализује, дају какво једињење, не може се послужити ни обичном ни термиском анализом. У том случају може каткад одређивање моћи преламања мешавине допринети тачном одговору, као што су то аутори овог чланка пре кратког времена и показали[1]).

Тако су извесна једињења пиперидина са неким фенолима изражена максимумима на n—c-дијаграмима (n — индекс преламања, c — концентрација). Ти максимуми не одговарају тачно саставу једињења, већ су померени на осовини концентрације ка страни компоненте са већим индексом преламања. Тачније се види састав једињења на Δn—c-дијаграмима, где Δn преставља диференцију између експериментално утврђене вредности индекса преламања и оне по правилу мешања израчунате. Као што се из доле наведених резултата види, ово правило се потврдило одређивањем моћи преламања мешавина пиридина са истим фенолима.

Испитане су мешавине пиридина са различитим фенолима на температурама које леже нешто више од температуре топљења теже топљиве компоненте. Код неких система способност мешавине да се прехлади омогућила је одређивање индекса преламања не само изнад већ и испод температуре кристализације. Код пет система било је могуће израчунати и температурни којефицијенат индекса преламања.

У току рада употребљаване су чисте супстанце, које су

[1]) N. A. Puschin i P. G. Matavulj, Z. physik. Ch. (A) **158**, 290 (1932).

пре употребе наново чишћене помоћу дестилације. Одређивање је вршено са Abbe-овим рефрактометром.

У следећим табелама 1—8, у којима су наведени резултати, концентрација је изражена у молекулским процентима, dn/dt означава промену индекса преламања са променом температуре за 1°.

ТАБЕЛА 1.

Пиридин — Фенол, на 45°.

Мол. % Фенола	n_D^{45}	Δn_D^{45}
0	1,4958	—
10	1,5038	36
20	1,5111	64
25,9	1,5153	80
30	1,5179	88
40	1,5248	112
46,8	1,5288	122
50	1,5306	126
53	1,5318	125
57	1,5334	123
60	1,5344	120
69,9	1,5371	103
79,8	1,5387	75
89,5	1,5395	40
100	1,5402	—

ТАБЕЛА 2.

Пиридин — *o*-Хлорфенол, на 25° и 50°.

Мол. % *o*-Хлорфенола	n_D^{25}	Δn_D^{25}	n^{50}	Δn^{50}
0	1,5071	—	1,4932	—
10	1,5178	57	—	—
20	1,5277	106	—	—
30	1,5370	148	—	—
35	1,5416	169	—	—
40	1,5456	184	—	—
44,8	1,5497	200	1,5372	213
47,1	1,5511	204	1,5388	218
50,0	1,5531	209	1,5405	220
53,1	1,5547	209	1,5420	219
55	—	—	1,5427	217
56,8	1,5561	205	1,5433	214
60	1,5570	198	—	—
65	1,5584	187	—	—
70	1,5593	171	—	—
80	1,5595	122	—	—
90	1,5588	65	—	—
100	1,5573	—	1,5438	—

ТАБЕЛА 3.

Пиридин — *p*-Хлорфенол, на 20° и 40°.

Мол. % *p*-Хлорфенола	n_D^{20}	Δn^{20}	n_D^{40}	Δn^{40}	$dn/d \cdot 10^5$ у интервалу 20°—40°
0	1,5100	—	1,4989	—	55,5
10,8	1,5200	36	1,5093	38	53
20,0	1,5282	64	1,5180	69	51
30,0	1,5368	91	1,5270	98	49
40,0	1,5447	111	1,5353	120	47
45,0	1,5482	116	1,5390	126	46
49,7	1,5512	119	1,5422	130	45
54,4	1,5540	119	1,5451	130	45
58,7	1,5563	117	1,5475	128	44
64,6	1,5591	110	1,5502	119	45
69,5	1,5610	100	1,5520	107	45
79,6	1,5641	71	1,5550	76	45
89,3	1,5666	39	1,5574	40	46
100,0	1,5690	—	1,5600	—	45

ТАБЕЛА 4.

Пиридин — Гвајакол, на 30°.

Мол. % Гвајакола	n_D^{30}	Δn^{30}	Мол. % Гвајакола	n_D^{30}	Δn^{30}
0	1,5045	—	54,9	1,5396	158
10	1,5125	45	57,4	1,5403	156
20	1,5205	90	59,8	1,5408	152
30	1,5282	131	70	1,5419	128
40	1,5335	149	80	1,5421	94
44,7	1,5359	156	90	1,5413	51
50	1,5380	159	100	1,5397	—
52,4	1,5389	160			

ТАБЕЛА 5.

Пиридин — *о*-Крезол, на 10°, 25° и 50°.

Мол. % *о*-Крезола	n_D^{10}	Δn^{10}	n_D^{25}	Δn^{25}	n_D^{50}	Δn^{50}	$dn/dt.\ 10^5$ у интервалу 10°—50°
0	1,5152	—	1,5071	—	1,4931	—	55,0
15,3	1,52 3	48	1,5176	49	1,5045	55	51,7
25	1,5312	72	1,5236	74	1,5112	85	49,8
35,1	1,5368	98	1,5298	98	1,5177	110	48,0
44,8	1,5421	110	1,5351	115	1,5231	126	47,5
50,0	1,5444	113	1,5374	120	1,5256	133	46,8
54,8	1,5460	113	1,5393	120	1,5274	130	46,8
59,6	1,5477	112	1,5407	116	1,5288	126	47,0
70	1,5499	97	1,5429	100	1,5310	107	47,2
74,7	1,5504	85	1,5436	90	1,5315	94	47,2
79,9	1,5509	71	1,5438	72	1,5318	77	47,5
84,9	1,5512	56	1,5441	55	1,5320	60	47,8
89	1,5510	40	1,5439	40	1,5319	42	47,8
94,8	1,5509	18	1,5438	17	1,5318	18	47,8
100	1,5510	—	1,5440	—	1,5319	—	47,8

ТАБЕЛА 6.

Пиридин — *m*-Крезол, на 25° и 50°.

Мол. % *m*-Крезола	n_D^{25}	Δn^{25}	n_D^{50}	Δn^{50}	$dn/d.\ 10^5$ у интервалу 25°—50°
0	1,5072	—	1,4932	—	55,6
20	1,5198	62	1,5070	68	51,2
40	1,5300	100	1,5177	105	49,2
44,9	1,5322	106	1,5200	111	48,8
49,7	1,5340	109	1,5221	115	47,6
52,4	1,5349	109	1,5230	115	47,6
54,8	1,5356	108	1,5238	114	47,6
59,5	1,5369	106	1,5251	111	47,6
68,9	1,5386	93	1,5271	98	46,0
79,6	1,5393	66	1,5280	70	45,2
89,5	1,5395	36	1,5282	37	45,2
100	1,5393	—	1,5282	—	44,4

ТАБЕЛА 7.

Пиридин — *p*-Крезол, на 10° и 40°.

Мол. % *p*-Крезола	n_D^{10}	Δn^{10}	n_D^{40}	Δn^{40}	$dn/d \cdot 10^5$ у интервалу 10°—40°
0	1,5157	—	1,4988	—	56,3
20,2	1,5272	55	1,5122	66	50,0
39,8	1,5370	96	1,5229	108	47,0
45,0	1,5393	104	1,5252	113	47,0
50,1	1,5412	108	1,5273	117	46,3
52,6	1,5419	109	1,5281	117	46,3
55,0	1,5427	108	1,5288	116	46,3
59,5	1,5436	104	1,5300	113	45,3
69,7	1,5450	88	1,5319	98	43,7
79,8	1,5455	64	1,5326	71	43,0
89,8	1,5453	33	1,5326	37	42,3
100,0	1,5450	—	1,5323	—	42,3

ТАБЕЛА 8.

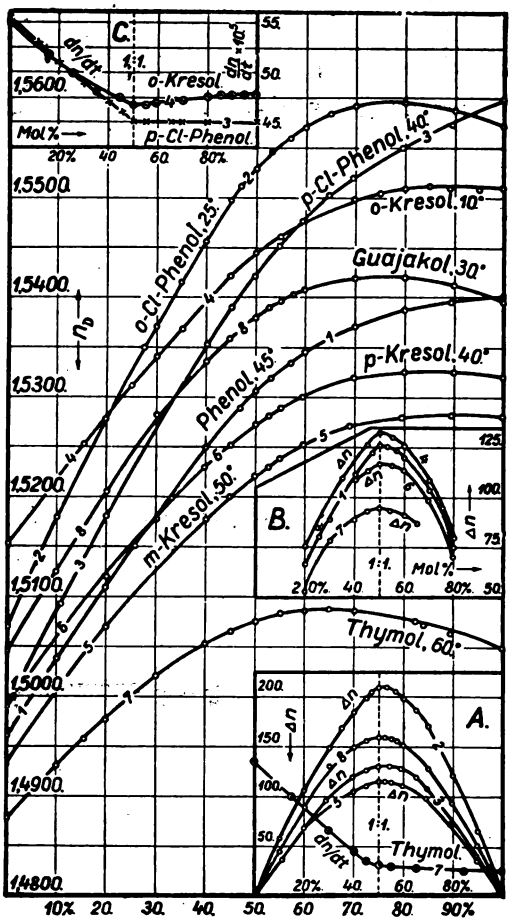
Пиридин — Тимол, на 20° и 60°.

Мол. % Тимола	n_D^{20}	Δn^{20}	n_D^{60}	Δn^{60}	$dn/d \cdot 10^5$ у интервалу 20°—60°
0	1,5100	—	1,4876	—	56,0
10	—	—	1,4930	37	—
15,5	1,5167	47	1,4957	54	52,5
20,2	—	—	1,4976	65	—
30,3	1,5216	77	1,5020	92	49,0
40,0	1,5241	89	1,5053	108	47,0
44,9	1,5251	93	1,5066	112	46,2
49,7	1,5260	96	1,5077	115	45,7
54,9	1,5265	94	1,5083	112	45,5
59,8	1,5269	91	1,5086	108	45,7
65,2	1,5269	84	1,5088	99	45,2
70,4	—	—	1,5086	88	—
82,3	—	—	1,5076	58	—
84,0	1,5251	42	1,5072	51	45,0
89,5	—	—	1,5064	33	—
100,0	1,5229	—	1,5048	—	45,0

За пет од осам наведених система познати су потпуни дијаграми стања, који су израђени помоћу термиске анализе. Показало се да пиридин у кристалном стању ствара са фенолима, наведеним у табелама, стабилна еквимолекулска једињења, (изузимајући само *p*-хлорфенол, *m*-крезол и тимол) која се топе на следећим температурама:

Фенолат	−9,3° [2])	*p*-крезолат . . .	+2,0° [2])
o-хлорфенолат .	−21,6° [2])[3])	гвајаколат. . . .	+5,6° [4])
o-крезолат . . .	+1,3° [2])		

Сем тога пиридин ствара са фенолима и *p*-крезолом једињења типа: 2 мола фенола на 1 мол пиридина. Мешавине пиридина са *m*-крезолом, тимолом и *p*-хлорфенолом у концентрацијама близу 50 мол. % сваке компоненте нису могле да искристализују, и стога је било немогуће на основу термиске анализе донети одлуку о хемиској природи ових мешавина.



Сл. 1.

Ако сад осмотримо резултате, које смо постигли одређивањем индекса преламања, то видимо, да се у свих осам испитаних система *n*—*c*-дијаграм пружа врло конкавно према осовини концентрације. Притом се види на три дијаграма: пиридин—*o*-хлорфенол, пиридин—гвајакол, пиридин—тимол (сл. 1) прилично слаб пљоснат максимум, који у прва два система одговара концентрацији од око 75 мол. % *o*-хлорфенола, односно гвајакола, а у трећем си-

[2]) Bramley, Journ. chem. Soc. **109**, 469 (1915); Hatscher and Skirrow, Jour. Amer. chem. Soc. **39**, 1939 (1917). [3]) Према једном необјављеном раду Н. Пушина и И. Риковског. [4]) N. Puschin und B. Vajić, Monatsh. Chem. **47**, 504 (1926).

стему концентрацији од око 63 мол. % тимола. У друга три система пиридина са *о*-, *m*- и *p*-крезолом крива не показује никакав изразит максимум, већ она пролази у интервалу од 80 до 100 мол. % крезола, у границама експерименталних грешака, паралелно осовини концентрације. У остала два система пиридин—фенол и пиридин—*p*-хлорфенол не примећују се на дијаграму никакве нарочите тачке.

Као што се из предњег види, *n*—*c*-дијаграми система пиридина са горе поменутим фенолима не дају никакав доказ о саставу једињења, која компоненте стварају.

Сасвим другу слику показују Δn—*c*-дијаграми (сл. 1 *A* и *B*). Они су сви један другоме слични и показују врло изразите максимуме код 50 мол. %, т. ј. код еквимолекулских концентрација компонената. Према томе Δn—*c*-дијаграми указују тачно у свих осам испитаних система на састав једињења, док су максимуми на *n*—*c*-дијаграмима у сва три горе споменута случаја померени од ординате једињења у правцу ка јаче ломећој компоненти.

У системима пиперидин—гвајакол и пиперидин—*m*-крезол[5]) опада са повишењем температуре диференција Δn између експериментално утврђене вредности индекса преламања и по правилу мешања израчунате. Ово би се лако дало тиме објаснити, да се са повећањем температуре ексотермно једињење постепено распада на своје компоненте. Међутим опажа се код мешавина пиридина са *о*-крезолом и *p*-хлорфенолом, где компоненте исто тако стварају ексотермна једињења[6]), супротна појава: са повишењем температуре расте Δn, према томе и испупчење криве *n*—*c*. Иста је појава примећена и у систему пиридин—тимол[5]).

За пет система: пиридин—*p*-хлорфенол, *о*-, *m*-, *p*-крезол и тимол одређен је температурни коефицијенат индекса преламања. У три случаја, и то у системима пиридин—*о*-крезол, *p*-хлорфенол и тимол, показује дијаграм температурног коефициента dn/dt —*c* врло карактеристично понашање: он се састоји из две гране, које се секу код концентрације од 50 мол. %. Према томе могуће је у овим системима и из криве температурног коефицијента закључити о присуству молекулских

---

[5]) N. Puschin und P. Matavulj, loc. cit. [6]) Bramley, Journ. chem. Soc. **109**, 496 (1915).

једињења, слично као што је то било и у случају система пиперидин—*m*-крезол и пиперидин—гвајакол. У остала два случаја (пиридин—*m*- и *p*-крезол) дијаграм температурног коефицијента даје мање јасну слику.

Извод.

Испитани су индекси преламања течних мешавина пиридина са фенолом, *o*- и *p*-хлорфенолом, *o*-, *m*- и *p*-крезолом, тимолом и гвајаколом.

Доказано је да Δ *n*—*c*-дијаграми у свих осам случајева јасно указују на то, да се и у течним мешавинама поменутих супстанца налазе иста еквимолекулска једињења, као и она која компоненте стварају у кристалном стању.

Исто се може закључити и из дијаграма: температурни коефицијенат—концентрација *(dn/dt—c)* за системе пиридин—*o*-крезол, *p*-хлорфенол и тимол.

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 ayant comme constituant la pyridine.

par

N. A. Pušin et P. G. Matavulj.

Les auteurs ont étudié les indices de réfraction des mélanges liquides de la pyridine avec les phénols, o- et p-chlorophénol, o-, m- et p-crésol, le thymol et le guaiacol.

De ces huit cas examinés il résulte nettement que dans les mélanges liquides des substances mentionées se trouvent les mêmes combinaisons equimoléculaires que ces corps forment à l'état cristallin.

On peut tirer la même conclusion du diagramme: coefficient de température—concentration (dn/dt—c) pour les systèmes pyridine—o-crésol, p-chlorophénol et thymol.

Reakcija skroba z zelo razredčenim lugom

M. Samec

(Po poiskusih S. Sazonow-a).

Električne naboje koloidnih delcev štejemo upravičeno med njihove najvažnejše lastnosti in razumljivo je, da je posvetilo mnogo raziskovalcev svoj trud študiju tega problema. Način preiskave sloni na dveh različnih temeljih: a) na kemičnih in b) na fizikalnih.

Osnovna misel prve teorije je, da pridobijo koloidni delci svoje naboje po elektrolitski disocijaciji na površini delcev ležečih ionogenskih skupin. Preiskave v fizikalni smeri se pa po večini omejujejo na popisovanje električnih fenomenov kakor kontaktne elektrike, električne dvoplasti, elektromotorskih učinkov, selektivne absorpcije ionov, elektrokinetičnih procesov in dr.

Ta v obči koloidni kemiji različna metodika je tudi na polju polisaharidov rodila dve struji preiskav. Autor teh vrst stoji na stališču, da so dokazane kisle lastnosti nekaterih polisaharidov (skrob, agar, carragheen in dr.) dane po preostankih kislin ki so vezane na organsko molekulo (v skrobu predsvem — PO_3H_2, v agarju — SO_3H) in, da so te skupine tudi glavni nositelji električnih nabojev. *H. G. Bungenberg de Jong* in dr. pa vidijo vzrok nabojev v kapilarno električnih procesih. Naravno je, da zahtevata te dve različni osnovni hipotezi tudi različna tolmačenja cele vrste koloidno kemičnih izprememb.

V predležečem delu hočem diskutirati označeni dve hipotezi oziraje se na izprembo viskoznosti krompirjevega skroba.

Eksperimentalno dokazan fenomen je sledeč: ako merimo notranje trenje razredčenih raztopin krompirjevega skroba ob dodajanju malih količin kislin oziroma baz, opazujemo, da relativna viskoznost s padajočo množino dodane kisline raste, da raste na

dodatek malenkostne množine luga dalje, nato z rastočo množino luga pada in se po prekoračenju minimuma zopet izdatno dvigne. (Slika 1.). Ta fenomen, katega je autor večkrat opazoval na raz-

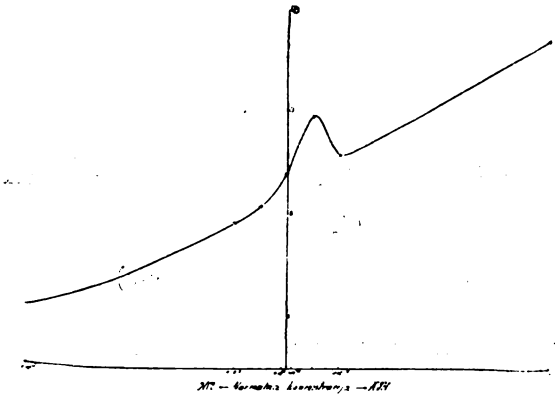


Fig. 1.

topinah krompirjevega skroba[1]) je izjemši oscilacije pri najnižih koncentracijah luga ugotovil tudi *Bungenberg de Jong* na topkem skrobu[2]).

Tabela 1.

2-procentna raztopina krompirjevega skroba 1 uro na 120°C razgreta, skrajno elektrodializirana. 2 ccm. 1-procentne raztopine+0,2 ccm. 96%nega alkohola[3]):

Normali teta KOH	0	$1{,}10^{-4}$	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}	1.10^{-2}
videz zmesi	vidno motno	manj motna	komaj motna	izrečno motna	vidno motna	skoraj bistra

Z oscilacijo viskoznosti pri nastopu minimalno alkalne reakcije se izpreminja tudi oborljivost skroba z alkoholom. (Tabela 1).

Na podlagi „kemične teorije“ nabojev bi imeli tolmačiti skicirane koloidne izpremembe stanja približno takole: kislinske lastnosti skroba so povzročene po atomskih skupinah $R\text{-}OPO^3H^2$. V nativnem skrobu (ki je bil izoliran ob uporabi destilirane vode ali vsaj zelo mehke vode) je ta skupina le deloma neutralizirana po kaliju[4]); pri čiščenju skrobove raztopine potom elektrodialize-

[1]) M. Samec u. F. von Hoefft, Koll. Beih. 5, 176 (1913), M. Samec, ibidem 8, 44 (1916). [2]) H. G. Bungenberg de Jong, Rec. trav. chim. de Pays-Bas 5, 197 (1922). [3]) M. Samec, Koll. Beih. 8, 47 (1916). [4]) M. Samec u. F. v. Hoefft l. c., H. Tryller, Chem. Zeitg. 44, 833 (1920).

pa izmenjamo kovinske ione z vodikom, tako da nam je na razpolago sloboden azidoid: amilofosforkislina. Hidratacija azidoida je odvisna med drugim tudi od množine električnih nabojev, torej od ionizacijske stopnje ionogenskih skupin. Če dodajamo raztopini amilofosforkisline jake kisline, tiramo njeno ionizacijo (in hidratacijo) nazaj, tako da viskoznost in stabilnost raztopine padata. Ob dodatku luga se izmenjava početkoma prvi vodik — OPO^3H^2 — skupne. Posledica je narastek ionizacije, hidratacije in viskoznosti. Kasneje se vrši neutralizacija v drugi stopnji, ker nastopa pri tem prebitek alkali-ionov se del amilofosfationov inaktivira, vsled česar po istem principu hidratacija pada. V še večji koncentraciji luga se baza adira na polisaharid po principu alkoholatov, nastali adicijski produkti so posebno močno hidratizirani. Adicija luga na alkoholnih skupinah se pa zrcali tudi v izdatnem padcu specifične sučne zmožnosti. *H. G. Bungenberg de Jong* opisuje — kakor omenjeno — koloidne lastnosti skroba iz stališča kapilarno električnih fenomenov. Viskoznost škrobovnih raztopin bi bila dana po *Einstein-Smoluhowsky*-jevi enačbi

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \varphi \left\{ 1 + \frac{\sigma}{\alpha} \left(\frac{\kappa(\varphi_1 - \varphi_2)}{2\pi} \right)^2 \right\} \right]^{5)}$$

Potek viskozitetne krivulje tolmači imenovani autor takole: kisline razelektrijo negativno nabite skrobove delce, zmanjšajo s tem elektroviskozni efekt in vsled tega celokupno viskoznost. NaOH poveča najprvo električni naboj (narastek viskoznosti), v večji koncentraciji ga zmanjša (padec viskoznosti) in v še večji koncentraciji se dvigne hidratacija tako močno, da ta poslednji vpliv prevlada nad padcem viskoznosti po razelektrenju.

V alkalnem mediju nastopajoči minimum interpretira *Bungenberg de Jong* tudi na sledeči način: škrobova raztopina je slabo kisla ($P_h = 6$), viskozitetni maksimum pa leži pri $P_h = 8$. Ako dodajamo torej raztopini luga, izmenjavajo se lahko gibljivi H-ioni z počasnejšimi Na-ioni. Električni naboj se pri tem sicer ne izpremeni, pač pa raste v označeni enačbi σ in ž njim viskoznost. Pri povišanju lugove množine pa znižujeta dva faktorja viskoznost: padec specifičnega upora σ in razelektrenje ($\kappa[\varphi_1 - \varphi_2]$).

---

5) η = viskoznost raztopine, η_0 = viskoznost topila, α = radius koloidnih delcev, σ = specifični upor v elektrostatičnem merilu, φ = relativna prostorninska vsebnost disperzne faze, $\kappa(\varphi_1 - \varphi_2)$ = potencijalna diferenca električne dvoplasti.

Kakor sem že uvodoma omenil se raziskovalci ki operirajo na „fizikalni podlagi“ ne spuščajo v vprašanje po vzrokih izpremembe v stanju električnih nabojev, tako da moja na izpremembi ionizacije sloneča hipoteza ni v protisloviu z *Bungenberg*-ovim naziranjem. Večja je pa razlika obeh hipotez v mehanizmu izpremembe viskoznosti. Po mojem naziranju igra z ionizacijo PO_3H_2 skupine izpreminjajoča se hidratacija bistveno posredovalno vlogo, po *Bungenberg de Jong*-u pa je merodajen kapilar-električni naboj neposredno.

Verjetnost opisanih hipotez najlažje kontrolirano na njihovih kvantitativnih posledicah. Ako je skupina fosforjeve kisline bistveno merodajna za reakcijo skroba z lugom, imamo, pričakovati stehiometerske relacije med množino v raztopini navzočega fosforja in dodanega luga. Že splošna aproksimativna cenitev[6]) je pokazala v tem oziru pozitiven uspeh. Točnejše podatke smo nabirali pri sledeče orisanih meritvah.

Tabela II.

100 g amilopektina vsebuje 0,1175 g P^2O^5=0,0025 gramatome P. Koncentracija amilopektinove raztopine=0,5%. 1 liter te raztopine vsebuje 1,25.10⁴ gramatoma P.

Konečna koncentracija luga ekv./L. 10^4	0,00	0,6	1,2	1,44	1,68	1,92	2,16	2,40
Razmerje ekvivalent NaOH: gramatom P.	0,00	0,48	0,96	1,16	1,32	1,55	1,73	1,93
P_h potencijometrično	3,8228	4,3339	6,0327	6,5232	6,5714	7,0464	7,1171	7,3396
t/t	3,21	4,01	2,76	3,33	3,59	2,39	3,75	4,04

Pri njih smo rabili mesto skrobove raztopine le njihovo amilopektinsko frakcijo, ki se — kakor znano — izločuje pri elektrodializi pod pritiskom pripravljenih skrobovih raztopin. Ta materijal je elektrokemično iz več vidikov preiskan[7]). Predstavlja nam domalo čisti azidoid z vodikom kakor protiionom. Dano množino amilopektina smo v zaprti posodi razredčili s očiščeno destilirano vodo ($k=1,6.10^{-6}$ rec. Ohm) in $^1/_{100}$ normalnim karbonata prostim NaOH, tako da je znašala končna koncentracija amilopektina 0,5%, koncentracija luga je pa variirala v gotovih mejah. Mešanje in pretakanje vseh tekočin smo izvršili brez dostopa zraka v vodikovi atmosferi uporabljaje primerno adaptirano mešalno posodo.

---

[6]) Primeraj M. Samec: Kolloidchemie der Stärke p. 285. [7]) M. Samec, N. Minajeff in N. Ronžin, Koll. Beih. **19**, 203 (1924).

V posameznih zmeseh smo določili aktivnost vodikovih ionov potenciometrično z vodikovo elektrodo in relativno viskoznost z Ostwaldovim viskozimeterom.

Raztopine amilopektina se ne pokoravajo *Poiseuillejevem* zakonu. Za naše meritve neprijetno je dejstvo, da med merenjem čas iztoka od meritve do meritve pada, tako da imamo za vsako naših zmesi (amilopektin+lug) mesto ene viskozitetne vrednosti celo krivuljo (viskoznost; čas). Ker pa potekajo vse te krivulje popolnoma paralelno in se ne križajo, moramo primerjati ekvitemporalne vrednosti viskozitete med seboj in eventualno uporabljati na čas 0 ekstrapolirane vrednosti[8]).

Elektrokemične lastnosti preiskane raztopine se točno ujemajo z raznimi našimi prejšnimi meritvami. Ugotovljen $P_h = 3{,}8228$ odgovarja vodikovi aktiviteti $1{,}5.10^{-4}$n; ker je naša raztopina 0,5 procentna sledi iz te opredelbe elektrokemični ekvivalent amilopektina Ae = ca. 33000 iz vsebnosti fosforja pa se izračuna (kakor enemu gramatomu odgovarjajoča količina) analitični ekvivalen Ae = 40000. Obe vrednosti ležita torej blizu druga ob drugi.

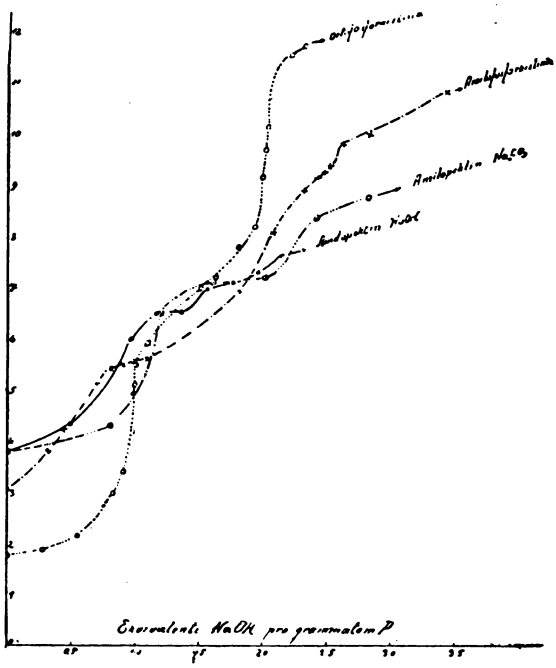


Fig. 2.

Na dodatek luga se P_h izpreminja skokoma. Početkoma (dokler vsebuje raztopina toraj slobodno amilofosfor kislino poleg primarnega amilofosfora) P_h le polagoma raste, ko se bližamo razmerju 1 NaOH : 1 P se pa brzo močno dvigne do približno

[8]) V tabeli II so navedene šeste vrednosti to je domala ob času 20 min. dobljene.

$P_h = 6{,}5$. Na tej vrednosti ostane do razmerja NaOH : P = 1,6, preide potem na alkalno stran in konečno, ko smo dodali na svak gramatom P 2NaOH, trajno narašča. (Figura 2).

Ta potek neutralizacijske krivulje se kvalitativno popolnoma strinja z neutralizacijsko krivuljo orto-fosfor kisline in neke sintetične amilofosfor kisline, koje elektrokemično ponašanje smo svojčas točnejše popisali[9]). Ortofosfor kislina izmenja svoj prvi vodik z kovino pri $P_h = 3{,}5$ in pri 5,5 nastopi tvorba sekundarnega fosfata; omenjena nizko molekularna amilofosfor kislina[10]) izmenjava svoj prvi vodik do $P_h = 5{,}5$, neutralizacija drugega vodika ni več tako izrazita vsekako je pri $P_h = 8$ izvršena.

Navedene analogije smemo smatrati kakor nov dokaz za našo hipotezo, o pomenu fosforjeve kisline za ponašanje amilopektina. Posebno pomembno pa je dejstvo, da se vsa ona variacija viskozitete, ki nastopa pred definitivnem narastkom v alkalnem mediju izvrši baš v onih koncentracijskih mejah, v katerih poteka neutralizacija fosforjeve kisline. (Figura 3). Tekom neutralizacije prvega vodikovega atoma opazujemo narastek in sledeč padec viskozitete, njen minimum leži pri razmerju NaOH : 1 P; od tod raste z rastočim P_h relativna viskoznost do drugega skoka vodikovega eksponenta. Tudi tej diskontinuiteti odgovarja malo popuščanje viskoznosti, katera šele po izvršeni neutralizaciji drugega H raste nemoteno dalje.

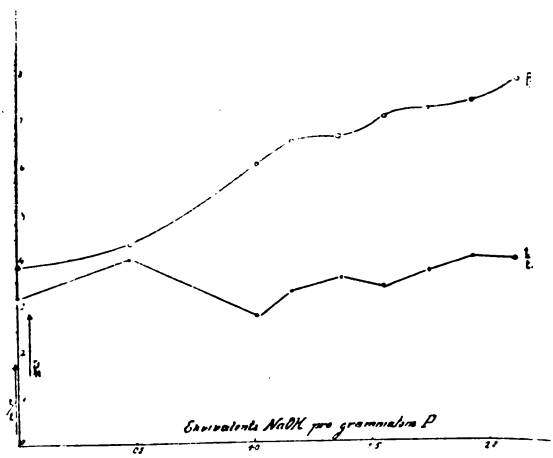


Fig. 3.

Navedeni primeri so popolnoma strinjajo z našo domnevo, da je elektrokemično stanje $RO.PO^3H^2$ — skupine bistvenega po-

---

[9]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. 33, 449 (1932). [10]) Dobljena s pomočjo razredčene solne kiseline iz sintetične amilofosfor kisline. Njen P^2O^5 je znašal 14,61%.

mena za koloidno stanje skrobove raztopine. Zelo vabljiva bi bila zato tudi diskusija, jeli se podrobnosti naših meritev bolje ujemajo z našo hipotezo, da posreduje z izpreminjajočo se ionizacijo izpreminjajoča se hidratacija variacijo viskoznosti, ali bolje odgovarja *Bungenberg de Jong*-ova slika o neposrednem vplivu električnih nabojev po izprembi elektroviskoznega efekta. Za popolno rešitev tega vprašanje razpoložljiv material ni uporaben, ker se amilopektinova raztopina ne pokorava *Poiseuille*evem zakonu (ker poseduje torej notranjo strukturo). Gotove sklepe pa nam omoguča baš ta komplikacija in sicer iz sledečega vidika. Pri lastnokisli reakciji je naša 9,5-procentna raztopina že makroskopsko nehomogena in časovno nestabilna; polagoma nastopa synereza in sicer tako, da se ločijo močno nabreknjeni žoličasti delci od vodene faze. Iz tega fenomena lahko sklepamo, da je vezava vode neenakomerna, le delna in, da imamo pred seboj sistem v vodi dispergiranih močno nabreknjenih žoličastih delcev (slobodna amilo fosforkislina je teškotopka). Na dodatek malenkostne množine luga se strne navidezna galerta v prozorno viskozno raztopino. Temu prehodu odgovarja početkoma vsled nabreknjevanja galertnih delcev narastek viskoznosti. Nadaljna vezava vode pa ki spremlja potekajočo neutralizacijo povzroča prehod žoličastih delcev v homogensko koloidno raztopino, vsled česar gibljivost raste. V tej homogenizirani tekočini se sedaj vrši izmenjava drugega vodika fosforjeve kisline in adicija baze na alkoholne hidroksilskupine, vsled česar hidratacija in z njo viskoznost neprekidno raste. Tekom neutralizacie prvega vodika OPO^3H^2—skupine bi se po tej hipotezi več ali manje razrušila notranja struktura amilopektinove raztopine in šele po izvršitvi tega prehoda bi imeli pred seboj sistem, na katerem bi smeli uporabljavati za raztopine veljavne zakonitosti. V tem obočju se pa naša in *Bungenberg*-ova hipoteza v bistvu že strinjata: hidracija raste in ž njo raste viskoziteta. Dokler pa sistem voda-amilopektin ne dospeta do označenega stanja (malo ali nič strukturirane raztopine) diskusija o veljavnosti *Einstein-Smoluhowsky* enačbe ni mogoča.

Zusammenfassung.

Die Reaktion der Stärke mit sehr verdünnter Lauge

von
M. Samec.

Dem Studium der elektrischen Erscheinungen an Kolloiden kann man „physikalische“ oder „chemische“ Gesichtspunkte zugrunde legen. Die erste Richtung wurde in der letzen Zeit namentlich von H. R. *Kruyt* sowie von H. G. *Bungenberg de Jong* die zweite von *W. Pauli* sowie vom Verfasser verfolgt.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Fortsetzung der chemischen Betrachtungsweise die Neutralisation der an der Kartoffelstärke durch Elektrodialyse erhaltenen Gelphase mit Natronlauge mittels der H—Ionen-Messung und mittels Viskositätsbestimmungen verfolgt. Bei Zurechtbestehen der vom Autor angenommenen zweibasischen Amylophosphorsäure wären Diskontinuitäten in der P_h—NaOH—und in der t/t^1—NaOH—Kurven zu erwarten. Dies konnte neueurlich bestätigt werden. In der P_h—Kurve finden sich ähnliche Knicke wie bei der Neutralisation der ortho-Phosphorsäure. Die t/t—Kurven welche ebenfalls einen komplizierten Gang zeigen, konnten — da das untersuchte Matterial dem Poiseuilleschen Gesetz nicht gehorcht, nicht zur Ueberprüfung der Einstein-Smoluchowski-schen Gleichung verwendet werden, wohl aber lassen sich ihre Umkehrpunkte durch die Annahme erklären, dass bei allmählicher Absättigung der $O\text{-}PO^3H^2$—Gruppen ein Wandel im kolloiden Aufbau unter Strukturänderung des Amylopektins erfolgt.

Kemični institut univerze Kr. Aleksandra I v Ljubljani.

Примљено 5 августа 1933 г.

Organske pseudo-spojine kakor reagenti na aktivne atome v organskih molekulah

(Predhodno poročilo)

od

Marija Rebek-a.

Ob priliki preiskovanj teles, ki nastajajo, ako tvorijo organske pseudo-baze soli z organskimi pseudo-kislinami, smo ugotovili, da se vrši solotvorba dokaj gladko, če združimo ekvimolarne množine v organskih topilih (aceton, nitrobenzol). Kakor basa sta nam služila rosanilin in heksamethyl-pararosanilin, kakor kisllna pa heksanitro-diphenylamin in heksanttro-triphenylmethan (heksanitro-tritan). V vseh primerih so resultirale lepo kristalizirane snovi barvnega značaja in izrazito solnate narave. Presenetilo je posebno dejstvo, da je tvoril tudi heksanitro-tritan obstojne in kristalizirane soli z bazami triphenylmethanske družine, kajti niti z alkalijami, niti s piperidinom ne gradi tvrdnih, obstojnih spojin.

Proučevali smo tudi časovni potek teh reakcij s pomočjo merjenja sprememb električne prevodnosti v raznih sistemih pseudo-baza + pseudo-kislina. Našli smo precej zanimive razmere, ki jih hočemo kratko opisati.

Izkazalo se je, da reagirajo nekateri sistemi hipno, t. j. da nastopi koj po združitvi komponent prevodnostni maksimum. Taki sistemi so rosanilin + heksanitro-diphenylamin in heksamethyl-pararosanilin + heksanitro-diphenylamin.

Drugi sistemi pa dosegajo maksimum prevodnosti šele po nekem času: tako potrebuje heksamethyl-pararosanilin v zvezi s heksanitro-tritanom v 1/200 n [1]) acetonski raztopini celih 55 ur, da doseže maksimum.

---

[1]) Kakor normaliteto razumemo mol snovi na 1 l raztopine.

Ako si mislimo, da obstojajo te komponente v dveh oblikah, ki so strukturno ali vsaj valenčno različne, tedaj bi morali iz takoj nastopajočega maksima v sistemu heksamethyl-pararosanilin+heksanitro-diphenylamin sklepati, da se toliko pseudobaza kolikor pseudo-kislina preložita tekom nemerljivo kratkega časa v pravo bazo odn. kislino. To je vsekakor zanimivo z ozirom na eksperimente, ki so dokazovali, da je baš preloženje bazične oblike heksamethyl-pararosanilina v pseudo- ali karbinolsko obliko časovna reakcija.

Sistemi, ki so dosegli maksimum šele črez več ur, so vsebovali heksanitro-tritan kakor kislo komponento. Ta pseudo-kislina potrebuje torej določen čas za prestop v pravo kislinsko obliko. To potrjajo tudi eksperimenti, ki smo jih izvršili z isto pseudo-kislino in piperidinom: dasi nismo mogli izolirati obstojne trdne soli, smo vendar opazovali naraščanje prevodnosti sistema v acetonu. Ker moremo smatrati piperidin za pravo bazo, moramo iskati vzroka časovnemu poteku reakcije edino v heksanitro-tritanu.

Ti poskusi so nas napotili dalje. Stvar se nam je zdela sama na sebi dovolj zanimiva; a poleg tega smo sodili, da so take organske pseudo-spojine dobro sredstvo, da dokažemo in primerjamo reaktivne atome v organskih substancah. Ker tečejo te reakcije med molekularnimi množinami v *homogenskih* sistemih in moremo kontrolirati njih potek s pomočjo določanja prevodnosti, smo se nadejali, da bomo mogli motriti najrazličnejše snovi pod enakimi pogoji.

Izvedli smo najprej sistematične poskuse s karbonskimi kislinami. Kakor bazična komponenta je služil heksamethyl-pararosanilin. Primerjanje različnih kislin je pokazalo, da dobimo maksimum prevodnosti po kratkem času le s kislinami, ki so znane kakor precej jake (na pr., oksalna kislina). Druge karbonske kisline so potrebovale več časa za dosego maksima; najbolj leno so reagirale višje tolščne kisline, na pr. palmitinska in stearinska. Razlike so bile jako velike in vrstni red kislin z ozirom na sposobnost preloženja pseudo-baze se ni ujemal z vrstnim redom njih ravnomočnostnih konstant (K). Sledeči razpored nam prikazuje te razmere:

	Čas za dosego maksima	Prevodnostni maksimum v reciproknih ohmih	K
Oksalna kisl.	817 minut	$16,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
Malonska „	799 „	16,2 · „	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Maleinska „	388 „	15,9 · „	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Fumarska „	(radi izločanja soli med reakcijo se maksimum ni dal dololčiti)		$9,8 \cdot 10^{-4}$
Jantarna „	2471 minut	$11,3 \cdot 15^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Glutarska „	2652 „	$37,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Benzojska „	maksimum ni jasen		$6,7 \cdot 10^{-5}$
Ocetna „	2038 minut	$7,88 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Kakor vidimo, moramo tu razlikovati med maksimom samim in časom, ki ga potrebuje kak sistem za dosego maksima; navadno je pač tako, da doseže sistem, ki reagira hitro, tudi višji maksimum.

Ako upoštevamo, da imamo v teh sistemih zgolj eno pseudo komponento, namreč heksamethyl-pararosanilin, smemo sklepati, da je vzrok bolj ali manj nagli solotvorbi različna koncentracija vodikovih jonov v raztopinah kislin. Tedaj bi morala pač aktivneja kislina bolje prevajati električno strujo. Prevodnostna števila za gori navedene kisline v 1/200 n acetonski raztopini so:

Oksalna kislina	$19,7 \cdot 10^{-7}$	Jantarna kislina	$7,4 \cdot 10^{-7}$
Malonska „	15,9 · „	Glutarska „	10,9 · „
Maleinska „	21,5 · „	Benzojska „	1,8 · „
Fumarska „	8,3 · „	Osetna „	1,7 · „

Ta razpored nam kaže neko zvezo med prevodnostjo kislin v acetonu in hitrostjo, s katero se vrši solotvorba z bazo kristalnega vijolčnega. Vsekakor bi morali še novi eksperimenti utvrditi domnevo, da so istinito vodikovi ioni — in ne morebiti ionogenski vodik — vzrok prelevitvi pseudo-oblike v pravo bazično obliko.

Za karbonskimi kislinami smo preiskali hloride glede njih učinkovanja na heksamethyl-pararosanilin. Našli smo, da so nekateri hloridi malo reaktivni, t. j. prevodnost njih ekvimolekularnih sistemov z bazo se dvigne prav malo, da se pa nekateri preosnove z bazo do kvantitativne tvorbe kristalnega vijolčnega. Med malo reaktivne snovi štejejo hloroform, tetrahlorogljik, hloral in hloralhydrat, a tudi — vsaj v 1/50 n raztopinah — normalni in tercijarni butylhlorid. Močno učinkujejo triphenyl-hlormethan, merkurihlorid, pikrylhlorid, pentahlorethan in heptahlor-

propan. Ko smo proučevali potek reakcije na osnovi merjenja prevodnosti, smo ugotovili med temi reaktivnimi snovmi dve vrsti: triphenyl-hlormethan in merkurihlorid reagirata z bazo kristalnega vijolčnega kakor karbonske kisline, t. j. časovna prevodnostna krivulja sistemov je krivulja kemične reakcije, tekom katere izgineva ena komponenta. Prevodnostna krivulja sistemov pikrylhlorid+baza, pentahlorethan+baza in heptahlorpropan+baza je pa tekom lepega števila ur *prema*, kar bi značilo, da poteka reakcija s konstantno reakcijsko brzino: *reakcija „ničelnega reda“ v homogenskem sistemu* [2]).

Kako naj si tak potek reakcije tolmačimo? Ako smatramo eno komponento za konstantno, ker se nahaja v vseh sistemih (baza kristalnega vijolčnega), moramo iskati vzroka različnemu reagiranju edino v drugi komponenti: pikrylhloridu, pentahlorethanu in heksahlorpropanu. Zdi se, da je oblika teh snovi, ki je zmožna solotvorbe oz. direktne reakcije s pravo bazično obliko heksamethyl-pararosanilina, navzoča le v *minimalnih koncentracijah*, takih koncentracijah, ki poleg množine ostale snovi sploh ne prihajajo v poštev: koncentracija neaktivne oblike je napram koncentraciji aktivne vedno ogromno velika. Pojemanje neaktivne oblike prav tako ne učinkuje na reakcijsko brzino sistema aktivna oblika+prava baza, kakor ne učinkuje pojemanje množine trdnega kalciumkarbonata na reakcijsko brzino sistema kalciumkarbonat+kislina. Iz tega bi sledilo, da moramo smatrati pikrylhlorid, a tudi *pentahlorethan* in *heptahlorpropan* za snovi, ki obstojajo, kakor primarne nitro-spojine, v dveh oblikah: v nereaktivni in v reaktivni. Natančenje proučevanje teh razmer nam utegne postreči še z marsikako zanimivostjo.

Preiskali smo tudi učinek phenolov na bazo kristalnega vijolčnega: podvig prevodnosti ni bil baš velik, ipak smo ugotovili razlike med posameznimi snovmi; resorcin se je izkazal za bolj reaktivnega nego phenol, hydrochinon in phloroglucin. Malonester in acetocetester sta tudi v neki meri učinkovala na bazo. Popolnoma halogenizirani di-nitromethani so presenetjivo močno reagirali, dasi si mislimo, da je v teh spojinah halogen vezan na negativen ogljik in zategadelj manj premičen.

---

[2]) Tako premočrtno prevodnostno krivuljo smo konstatirali tudi za sistem hexanitro-tritan + baza.

Tem preiskavam sistemov na osnovi opazovanja sprememb prevodnosti s časom bi se moralo priključiti še proučevanje barvnih efektov: saj so komponente v pretežni večini primerov brezbarvne, sistemi v ravnomočju pa so več ali manj intenzivno barvani. Zdi se, da ta sprememba barve ni vedno symbatna s spremembo prevodnosti. Ni izključeno, da nam utegne boljše spoznavanje teh razmer posvetiti v tajne barvnih problemov.

Zusammenfassung.

Organische Pseudoverbindungen als Reagentien auf aktive Atome in organischen Molekülen

(Vorläufige Mitteilung)

von

Marius Rebek.

Molekulare Systeme von organischen Pseudobasen und Pseudosäuren reagieren in acetonischer oder nitrobenzolischer Lösung so miteinander, dass wahre Salze entstehen. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. System Hexamethyl-pararosanilin (Base des Kristallvioletts)+Hexanitro-diphenylamin gibt augenblicklich ein Leitfähigkeitsmaximum, während Hexanitro-triphenylmethan mit derselben Base 55 Stunden zur Erreichung des Maximums benötigt.

Die Umlagerung der Base des Kristallvioletts, bez. die Bildung von Salzen mit dem Kation des Kristallvioletts wurde an Systemen Base+Karbonsäuren studiert. Es ergaben sich für die einzelnen Säuren verschiedene Steilheitsgrade und verschiedene Maxima der Leitfähigkeit-Zeit-Kurven. Diese Werte werden mit den Massenwirkungskonstanten der verwendeten Säuren verglichen, wobei keine weitgehende Uebereinstimmung festgestellt werden konnte. Die Zeit zur Erlangung des Maximums könnte eine Funktion der Wasserstoffkonzentrationen, also der Leitfähigkeit der Säurelösungen sein: die Leitfähigkeitswerte scheinen darauf hinzudeuten.

Verschiedene organische Halogenide wurden auf ihre Reaktionsfähigkeit mit der Base der Kristallvioletts hin untersucht. Hiebei konnten aktive und nicht aktive Halogenide festgestellt werden. Die aktiven schieden sich wieder hinsichtlich der Form ihrer Leitfähigkeit-Zeit-Kurven in zwei Gruppen: solche mit Kur-

ven ähnlich jenen der Systeme Base+Karbonsäuren und solche mit Kurven ähnlich jener des Systems Base+Hexanitrotritan. Zu der ersten Gryppe gehören Triphenylchlormethan und Mercurichlorid, zu der zweiten Pikrylchlorid, Pentachloräthan und Heptachlorpropan: die Kurve dieser Systeme ähnelt im breiten Zeitintervall einer Geraden. Die Reaktionsgeschwindigkeit erscheint hier konstant und die Reaktionen als solche „nullter Ordnung" in homogenen Medien. Daraus liesse sich schliessen, dass ausser Pikrylchlorid auch *Pentachloräthan* und *Heptachlorpropan* in zwei Formen bestehen könnten, deren eine — die aktive — in minimalster Konzentration vorhanden wäre. Diese Stoffe wären also als *Pseudosalze* aufzufassen, wenn die Reaktion mit der Base so verläuft, dass sich das Halogen mit dem Hydroxyl der Base umsetzt. Bei Pentachloräthan und Heptachlorpropan könnte allerdings auch der Wasserstoff reaktiv sein, in welchem Falle man die beiden Polyhalogenalkane unter die *Pseudosäuren* einreihen müsste.

Kemični institut univerze Kralja Aleksandra I. v Ljubljani. Organski laboratorij.

Примљено 1 септембра 1933 г.

Metilni etar i bromni derivati α-elemolske i α-elemonske kiseline

od

H. Lieba i M. Mladenovića

(Uz saradnju *A. Režeka* i *M. Sobotke*).

U našoj prošloj radnji[1]), spomenuli smo, da smo kod hidrolize acetil-α-elemolske kiseline sa metilalkoholnom sumpornom kiselinom dobili jedan posve novi produkt a ne kako se je očekivalo α-elemolsku kiselinu. Zagrijevanjem acetilnog derivata α-elemolske kiseline sa 4% sumpornom kiselinom kroz nekoliko sati uspjelo nam je izolovati produkat, koji je prekristalizovan iz acetona ili iz razblaženog alkohola kristalizovao u finim, bezbojnim iglicama i davao talište konstantno kod 242° (nekorigovano). Daljim istraživanjem ovog produkta je utvrđeno da se radi o *metilnom eteru α-elemolske kiseline* i da je bruto formula ovog novog spoja $C_{31}H_{52}O_4$. Radi se dakle o jednom spoju kome je odcijepljena acetilna skupina (saponifikacija) uz istovremenu adiciju jedne molekule metilnog alkohola. Uz iste prilike nastao je ovaj eter i djelovanjem metilalkoholske sumporne kiseline na čistu α-elemolsku kiselinu. Postoji mogućnost da se eter stvori direktnom adicijom metilnog alkohola na dvostruki vez, kao i djelovanjem metilnog alkohola na hidrolizom ponovo uspostavljenu OH-skupinu α-elemolske kiseline.

Ako razmotrimo prvu mogućnost, onda bi se ova reakcija mogla da predstavi slijedećom shemom:

I.

$$\underset{\text{acetil-α-elemolska kiselina}}{R-CH=CH\cdot CH\cdot OOC\cdot CH_3\cdot COOH} \xrightarrow{\text{hidroliza}} \underset{\text{α-elemolska kiselina}}{R-CH=CH\cdot CHOH\cdot COOH}$$

$$\xrightarrow{+CH_3OH} \underset{\text{eter}}{R-CH_2-CH\cdot O\cdot CH_3\cdot CHOH\cdot COOH}$$

[1]) Гласник хем. друштва 3, 195 (1932).

Prema tome bi se kod ove hidrolize uspostavila ponovno prvobitna alkoholna skupina. Druga mogućnost dala bi se pretstaviti slijedećom shemom:

II.

$$R \cdot CH{=}CH \cdot CHOOC \cdot CH_3 \cdot COOH \xrightarrow{\text{hidroliza}} R \cdot CH{=}CH \cdot$$

$$\cdot CHOH \cdot COOH \xrightarrow{CH_3OH} RCH{=}CH \cdot CHO \cdot CH_3 \cdot COOH$$

$$\xrightarrow{+H_2O} R \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHO \cdot CH_3 \cdot COOH$$

Kao krajnji produkt dobio bi se se dakle u drugom slučaju jedan oksi-spoj, čija se OH-skupina ne bi više nalazila na istom mjestu u molekuli kao kod izlaznog materijala.

Da je kod novo priređenog produkta prisutna alkoholna skupina dokazano je priređivanjem *acetilnog derivata*, koji se tali kod 224°. Kasnije nam je ali uspjelo da dokažemo da se metilni alkohol zaista adira na dvostruki vez, jer smo izolovali jedan metileter i djelovanjem metilalkoholne sumporne kiseline na elemonsku kiselinu, kod koje postoji jedino mogućnost adicije metilnog alkohola na dvostruki vez. Iz ovog se dakle jasno vidi da sekundarna alkoholna skupina α-elemi kiseline nije kod stvaranja etera sudjelovala.

Kako priređeni eter α-elemolske kiseline ne adira ni brom, ni bromovodik, a ne da se ni katalitički hidrirati, to je time potpuno sigurno utvrđeno da se u spoju ne nalazi više aktivni dvostruki vez, što međutim ne isključuje mogućnost latentnih dvostrukih vezova, koji se u ovoj grupi spojeva po istraživanjima *Ružičke* i saradnika često nalaze.

Još jedna okolnost govori u prilog eterskog karaktera ovog spoja, a to je vanredna stabilnost njegova prema djelovanju rastvora alkalijskih hidroksida. Ni sa najjačom lužinom se produkt ne mijenja. Ta stabilnost metilne skupine ali prestaje potpuno, ako se na nju djeluje sa bromom i bromovodikom. U oba slučaja nastaju produkti u kojima se više ne može da dokaže metoksilna skupina. Sudeći po rezultatima analiza izgleda da se u oba slučaja radi o produktima, koji u molekuli sadrže 1 atom broma. Sudeći po rezultatima elementarne analize, kao i po talištu, izgleda da se možda radi o bromhidro-α-elemolskoj kiselini. Na koji je ali način ovaj spoj nastao nije još razjašnjeno.

Metileter α-elemolske kiseline dade se na isti način kao i slobodna elemolska kiselina oksidovati sa anhidridom hromne

kiseline u ledenom octu. Dobije se jedan spoj koji sadrži 2 vodikova atoma manje, a koji je nazvan *metileter α-elemonske kiseline*, a ima bruto formulu $C_{31}H_{54}O_4$. Prekristalizovan iz acetona tali se kod 282°. Kao što je napred rečeno, dobije se isti spoj i djelovanjem metilalkoholne sumporne kiseline na α-elemonsku kiselinu. Priredjenim *oksimom metiletera α-elemonske kiseline* koji se nakon što je više puta prekristalizovan iz acetona tali kod 243°, utvrđena je prisutnost ketonske skupine u metileteru α-elemonske kiseline.

U koliko su ovi produkti optički istraženi, pokazali su se kao lijevo-aktivni.

U našim prošlim radnjama[2]) bilo je već dosta govora o nekojim bromnim derivatima elemolske kiseline i njenih derivata. I u ovoj radnji su načinjeni nekoji novi bromni derivati, te istražene njihove osobine i nekoje izmjene koje se sa njima događaju.

Kao što se α-elemolska kiselina dade lako bromirati uz stvaranje α-dibromelemolske kiseline, tako se isto i djelovanjem broma na α-elemonsku kiselinu dobija adicioni produkt *dibrom α-elemonska kiselina*. Prekristalizacijom iz acetona dobiva se u bezbojnim dugačkim iglicama koji se tale kod 235°, a bruto formula ovog spoja je $C_{30}H_{46}O_3Br_2$. Isti ovaj spoj nastaje — što je uostalom i za očekivati — ako se dibrom-α-elemolska kiselina oksiduje u ledenom octu sa anhidridom hromne kiseline.

Ako se na ove dibromide djeluje sa metilalkoholnom kalijevom lužinom odcjepljuje se jedna molekula bromovodika i dobiva se analogno, kao i iz dibrom-α-elemolske kiseline produkt, koga smo nazvali *monobrom-α-elemonska kiselina*. Prekristalizovan iz acetona kristališe ovaj spoj u bezbojnim tankim iglicama, tali se kod 273°, a ima bruto formulu $C_{30}H_{45}O_3Br$. Ako se monobrom-α-elemolska kiselina oksidiše sa anhidridom hromove kiseline u ledenom octu, dobiva se isto tako monobromelemonska kiselina, koja pokazuje potpuno iste osebine kao i ona koja se dobije iz dibrom-α-elemolske kiseline odcjepljenjem jedne molekule bromovodika. I ovaj se produkt tali nakon višekratne prekristalizacije iz acetona kod 273°. Ako se obje ove supstance pomiješaju ostaje talište potpuno nepromijenjeno. I optička aktivnost oba ova spoja je ista. Nasuprot α-elemolskoj kiselini i

---

[2]) Гласник хем. друштва **2**, 139 (1931); **2**, 201 (1931); **3**, 195 (1932).

svima njenim derivatima, koji su lijevo-aktivni skreću obje ove supstance desno ($[\alpha]_D^{20} = +20,2°$).

U jednoj od prošlih radnji[3]) spomenuto je da se odcjepljenjem jedne molekule HBr pomoću metilalkoholne kalijeve lužine dobije iz dibromelemolske kiseline produkt koji se tali kod 283°, kome je data bruto formula $C_{30}H_{47}O_3Br$, a nazvan je monobrom-α-elemolska kiselina. Ovaj spoj mora prema svemu da sadrži još sačuvanu hidroksilnu skupinu. Da je ova skupina u molekuli još zaista ostala, dokazano je priređivanjem acetilnog derivata, koji ima bruto formulu $C_{32}H_{48}O_4Br$, a tali se kod 260°. I ovđe je acetiliranje vršeno sa smjesom piridina i octenog anhidrida.

Treba na ovom mjestu da se istakne, da su oba monobromderivata, t. j. kako monobrom-α-elemolska kiselina tako i monobrom-α elemonska kiselina vrlo otporne supstance i da je brom u njima vrlo čvrsto vezan. To se vidi najbolje po faktu, da se brom iz ovih produkata ne da ocijepiti ni djelovanjem jakih alkalija.

U daljim našim pokusima vršili smo hidriranje nezasićenih bromnih derivata i to monobrom-α-elemolske kiseline i monobrom-α-elemonske kiseline. Prvobitno se bilo očekivalo, da će kod toga da nastanu zasićeni bromni derivati. No produkti, koji su nakon hidriranja bili izolovani, nijesu uopće više sadržavali broma. Hidriranje je vršeno sa paladijevim ugljenom i vodikom.

Hidriranjem monobrom-α-elemolske kiseline dobivena je dihidro-α-elemolska kiselina sa talištem kod 238° (nekor.), koja je po svim svojim osebinama, osim malog otstupanja u optičkom skretanju, bila potpuno identična sa dihidro-α-elemolskom kiselinom, koja je dobivena katalitičkim hidriranjem čiste α-elemolske kiseline[4]).

Sasvim se isto ponaša prema katalitičkom hidriranju sa paladijevim ugljenom i vodikom i monobrom-α-elemonska kiselina. I ovđe se odcjepljuje iz molekule bromovodik i adira na nezasićeni vez vodik, tako da nastaje dihidro-α-elemonska kiselina sa bruto formulom $C_{30}H_{48}O_3$ i talištem kod 291°. Ova se supstanca pokazala kao potpuno identična sa dihidro-α-elemonskom kiselinom, koja je dobivena kako oksidacijom dihidro-α-elemolske ki-

---

[3]) Гласник хем. друштва 2, 139 (1931). [4]) Ibid. 3, 195 (1932).

seline, tako i katalitičkim hidriranjem α-elemonske kiseline[5]. Jedino je i kod ovog produkta optičko skretanje nešto veće.

Kao najvažniji rezultat ovih istraživanja može se uzeti fakat, da se kod katalitičkog hidriranja elemolske i elemonske kiseline uvijek dobiju dihidrospojevi i to bilo da se hidriranje vrši sa elemolskom i monobrom-α-elemolskom kiselinom, bilo pak sa elemonskom i monobrom-α-elemonskom kiselinom. U prvom slučaju nastaje uvijek dihidro-α-elemolska kiselina sa talištem kod 238°, a u drugom slučaju dihidro-α-elemonska kiselina, koja se tali kod 291—293°.

O katalitičkom hidriranju drugih bromnih derivata elemi kiseline biti će u vezi s katalitičkim hidriranjem halogenskih supstanaca uopće, govora u jednoj od idućih radnja.

Ovom prilikom treba još ponovo naglasiti, da su svi naši dosadašnji bromni produkti bili stabilni, neki od njih šta više prema reagensima vrlo otporni i postojani, tako da se dadu vrlo lako upotrebiti za određivanje bruto formule u ovoj grupi spojeva.

Eksperimentalni dio.

Metilni eter-α-elemolske kiseline.

3 g acetil-α-elemolske kiseline ili čiste α-elemolske kiseline zagrijeva se na vodenoj kupelji za vrijeme od 5—6 sati sa 4% metilalkoholnom sumpornom kiselinom. Još topla otopina ulije se uz miješanje u oko 800 ccm vode. Nastali pahuljasti talog se odfiltruje, do negativne reakcije na sumpornu kiselinu sa vodom ispira, osuši i iz acetona ili alkohola prekristalizuje. Čisti eter se tali kod 242°, a kristališe u bezbojnim, tankim i dugim iglicama. Za hlada se otapa dosta teško u većini organskih otapala.

Otopi li se malo supstance u kloroformu i doda par kapi anhidrida octene kiseline, te podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, nastaje na dodirnoj površini žuto crven prsten, koji naskoro postane crven. Otopi li se pak malo supstance u anhidridu octene kiseline i podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, nastaje na dodirnoj površini odmah crveni prsten,

[5]) Гласник хем. друштва 3, 195 (1932).

koji se naskoro oboji crveno ljubičasto, a kasnije plavo ljubičasto. Naskoro se i čitava tekućina iznad prstena oboji plavo ljubičasto, a ova boja konačno prelazi u prljavo zelenū.

Za analize uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

3,903 mg supstance daje: 10,96 mg CO_2 i 3,74 mg H_2O;
4,367 „ „ „ 12,21 „ „ „ 4,11 „ „
5,030 „ „ „ 2,35 „ AgJ
Izračunato: $C_{31}H_{52}O_4$ (488,42): C 76,16; H 10,74; OCH_3 6,35.
Nađeno: C 76,58 i 76,26; H 10,72 i 10,53; OCH_3 6,17.

Određivanje molekularne težine po metodi mikro-Rast:

0,335 mg supstance 2,180 mg kamfora $\Delta = 11,7^o$ (k = 38)
0,250 „ „ 1,780 „ „ $\Delta = 11,5^o$ (k = 38).
Molekularna težina izračunata: 488,42; nađena: 499 i 464.

Određivanje specifične rotacije u mikro-polarizacijonom aparatu po *E. Fischeru.*

Aceton kao otapalo: p = 1,70 d = 0,795 l = 100 mm
$\alpha_D^{20} = -0,13^o$ $[\alpha]_D^{20} = -9,62^o$
Etilni alkohol kao otapalo: p = 2,956 d = 0,8001 l = 100 mm
$\alpha_D^{20} = -0,28^o$ $[\alpha]_D^{20} = -11,84^o$

Acetiliranje metilnog etera α-elemolske kiseline.

Acetiliranje metilnog etera α-elemolske kiseline je izvršeno na način, kao što je to kod acetiliranja α-elemolske kiseline navedeno[6]). Metilni je eter otopljen u smjesi jednakih dijelova piridina i anhidrida octene kiseline, stavljen jedan dan da stoji kod obične temperature i nakon toga vremena izlit u hladnu vodu. Nakon što je nekoliko puta prekristalizovan iz acetona tali se acetat kod 224°.

Za analizu uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,919 mg supstance daje 13,45 mg CO_2 i 4,44 mg H_2O
4,140 „ „ „ 11,30 „ „ „ 3,80 „ „
3,870 „ „ „ 1,61 „ AgJ
3,477 „ „ „ 1.53 „ „
$C_{33}H_{54}O_5$ (530, 43) Izračunato: C 74, 66; H 10,26; OCH_3 5,85%
Nađeno: C 74,57 i 74,44; H 10,10 i 10,27; OCH_3 5,50 i 5,81%.

---

[6]) Гласник хем. друштва 2, 139 (1931).

Pokušaj adicije broma.

5 g metilnog etera α-elemolske kiseline otopljeno je u maloj količini potpuno suhog i čistog etera i rastvor ohlađen na —10°. U ovako ohlađeni rastvor dodato je postepeno i uz miješanje ohlađenog rastvora etera, u koji je stavljeno 1,7 g broma. Eter je na običnoj temperaturi uz pomoć vodene sisaljke isparen, a isparni ostatak sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline. Nastali produkt se lako rastvara u skoro svim organskim otapalima, osim u petroleteru. Iz čistog i suhog acetona dade se prekristalizovati i ovako dobiveni produkt se tali kod 219°. U supstanci nije više bilo moguće dokazati metoksilnu skupinu. Sudeći po rezultatima analiza, a i uzevši u obzir talište ove supstance izgleda da se radi o bromhidro-α-elemolskoj kiselini.

4,071 mg supstance daje 10,09 mg CO_2 i 3,34 mg H_2O
3,432 „ „ „ 8,51 „ „ „ 2,72 „ „
3,833 „ „ potrošilo 0,714 ccm n/10 NaOH
$C_{30}H_{49}O_8Br$ Izračunato: C 67,00; H 9,19; Br 14,87%
Nađeno: C 67,60 i 67,63; H 9,18 i 8,87; Br 14,90%.

Pokušaj adicije bromovodika.

Metilni eter α-elemolske kiseline je otopljen u maloj količini kloroforma i rastvor je ledom hlađen. U ovaj hlađeni rastvor uvađan je do zasićenosti suhi bromovodik, kloroform isparen u vakuumu, a isparni ostatak izapran nekoliko puta sa malim količina hladnog acetona i tako uklonjena pretežna količina onečišćenja. Ovako dobiven produkt je prekristalizovan nekoliko puta, te dobiveno talište kod 234°. Podaci analize (C 66,9%, H 9,1% i Br 16%) odgovaraju najvjerojatnije jednom produktu, koji bi bio možda bromhidroelemolska kiselina.

Oksidacija metilnog etera α-elemolske kiseline.

(Metilni eter α-elemonske kiseline).

8,4 g etera α-elemolske kiseline otopljeno je u 150 ccm ledenog octa. U ca · 70° vruću otopinu dodavana je polako vruća otopina koja je sadržavala 3 g anhidrida kromne kiseline u 50 ccm ledenog octa. Nakon što se reakcijoni produkt ohladio ulije se u veliku količinu vode. Nastali talog se otfiltruje, sa vodom dobro ispere i osuši na običnoj temperaturi. Nakon nekoliko prekristalizacija iz acetona dobije se produkt koji kristališe u

dugim, bezbojnim iglicama, a tali se konstantno kod 282°. Rastvori li se nešto malo supstance u anhidridu octene kiseline i podlije s koncentrovanom sumpornom kiselinom, nastaje na dodirnoj površini u početku ljubičasto crveni prsten. Nakon nekog vremena oboji se čitav gornji sloj crveno ljubičasto. Za analizu uzeta je supstanca sušena u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

3,974 mg supstance daje 11,14 mg CO_2 i 3,69 mg H_2O
5,013 „ „ „ 14,00 „ „ „ 4,65 „ „
3,550 „ „ „ 1,77 „ AgJ
$C_{31}H_{45}O_4$ (486,40) Izračunato: C 76,48; H 10,36; OCH_3 6,88%
Nađeno: C 76,45 i 76,17; H 10,39 i 10,38; OCH_3 6,59%

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: p=1,098 c=1,467 l=100 mm
$\alpha_D^{25}=0{,}65°$ $[\alpha]_D^{25}=40{,}35°$

Metiliranje α-elemonske kiseline.

(Metil-eter α-elemonske kiseline.)

5 g α-elemonske kiseline zagrijevano je u 800 ccm 4%-tne metilalkoholne sumporne kiseline na vodenoj kupelji kroz 15—30 sati. Nastali produkt, koji se vrlo teško topi u metilnom alkoholu izlučio se kad se otopina ohladila većim dijelom u formu kristala. Nakon što su ovi kristali nekoliko puta prekristalizovani iz metilnog alkohola i iz acetona, dobiveno je talište kod 280—281°. Supstanca se lako otapa u kloroformu. Sa oksidacijskim produktom metilnog etera α-elemolske kiseline pomiješana ne daje nikakovu depresiju, a pokazuje iste obojene reakcije, kao u gore navedeni produkt.

4,202 mg supstance daje 1,97 mg AgJ
Izračunato: OCH_3 6,59%; Nađeno: OCH_3 6,19%.

Oksim metilnog etera α-elemonske kiseline.

2 g metiletera α-elemonske kiseline otopljeno je u alkoholu i otopini dodato 2 g hidroksilaminklorhidrata i 3 g bezvodnog natrijevog acetata (oboje otopljene u vrlo malo vode) i zagrijevano na vodenoj kupelji 3 sata. Nakon toga ulita je tekućina u vodu, a izlučeni talog odfiltrovan, sa vodom ispran i sušen. Prekristalizacijom iz acetona dobijen je konačno produkt, koji se

tali konstantno kod 243°. Supstanca kristališe u dugim, tankim i bezbojnim iglicama, a dosta se teško otapa u hladnom alkoholu i u acetonu. Za analize uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,644 mg supstance daje 12,59 mg CO_2 i 4,13 mg H_2O
11,025 „ „ „ 0,285 ccm N_2 (731 mm, 21°)
4,130 „ „ „ 2,35 mg AgJ
$C_{31}H_{52}O_4N$(501,41) Izračunato: C 74,19; H 10,25; N 2,79; OCH_3 6,17%
Nađeno: C 73,94; H 9,95; N 2,89; OCH_3 7,52%

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: p=1,103 d=1,476 l=100
$\alpha_D^{25}=-0{,}32°$ $[\alpha]_D^{25}=-19{,}78°$

Dibrom α-elemonska kiselina.

10 g α-elemonske kiseline otopljeno je u kloroformu i u ledom hlađenu kloroformovu otopinu dodavana isto tako na ledu hlađena otopina od 4 g broma u kloroformu. Kloroform je na običnoj temperaturi uz pomoć vodene sisaljke brzo isparen a isparni ostatak iz čistog i bezvodnog acetona prekristalizovan. Nakon nekoliko prekristalizacija dobijen je produkt, koje kristališe u dugim, tankim bezbojnim iglicama, a tali se konstantno kod 235°. Produkt se otapa dosta teško u alkoholu, acetonu, ledenom octu i kloroformu. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

5,017 mg supstance daje 10,78 mg CO_2 i 3,36 mg H_2O
5,916 „ „ „ 1,910 ccm n/100—NaOH
$C_{30}H_{46}O_8Br_2$(614,23) Izračunato: C 58,61; H 7,55; Br 26,02%
Nađeno: C 58,60; H 7,49; Br 25,80%

Oksidacija dibrom α-elemolske kiseline.

4,5 g dibrom α-elemolske kiseline otopljeno je u 60 ccm ledenog octa i k tome dodavana 60° vruća otopina od 1,5 g anhidrida hromne kiseline u ledenom octu. Nakon provedene oksidacije izlita je otopina u dosta veliku količinu vode, nastali talog odfiltrovan, dobro s vodom ispran i na običnoj temperaturi sušen. Prekristalizacijom iz acetona dobijen je produkt, koji se tali konstantno kod 235° i koji pomiješan s dibrom-α-elemonskom kiselinom ne daje nikakovu depresiju, te je prema tome

identičan s njim. Za analizu uzet je produkt sušen u vakuumu iznad sumporne kiseline.

6,417 mg supstance troši 2,089 ccm n/10—NaOH
$C_{30}H_{46}O_8Br_2$(614,23) Izračunato: Br 26,02%; Nađeno: Br 26.02%

Monobrom α-elemonska kiselina.

(Iz monobrom α-elemolske kiseline).

2,2 g monobrom α-elemoiske kiseline[7]) otopi se u 40 ccm ledenog octa i u na ca·70° zagrijanu otopinu polako uliva isto tako zagrijana otopina od 0,7 g anhidrida kromne kiseline u ledenom octu. Sirovi produkt se istrese u dosta veliku količinu vode, talog odfiltruje, dobro s vodom ispere, na uzduhu suši i iz acetona prekristalizuje. Supstanca kristališe u bezbojnim, tankim i dugim iglicama, a tali se konstantno kod 273°. U većini organskih otapala se za hlada teško otapa. Za analizu sušen je produkt u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

4,833 mg supstance daje 11,84 mg CO_2 i 3,54 mg H_2O
4,534 „ „ „ 11,09 „ „ „ 3,20 „ „
5,603 „ „ potrošilo je 1,078 ccm n/100 NaOH
$C_{30}H_{45}O_8Br$(538,27) Izračunato: C 67,51; H 8,51; Br 14,98%
Nađeno: C 66,81 i 66,71; H 8.20 i 7,90; Br 15,38%

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: p=0,3282 d=1,497 l=100 mm
$\alpha_D^{16}=+0,10°$ $[\alpha]_D^{25}=+20,17°$

Monobrom - α-elenonska kiselina.

(Iz dibrom-α-elemonske kiseline.)

3 g dibrom α-elemonske kiseline zagrejavano je na ključaloj vodenoj kupelji kroz 15 minuta sa metilalkoholnom kalijevom lužinom (25 g KOH u 100 ccm metilnog alkohola). Nakon što se otopina ohladila ulita je u dosta veliki volum 2% sumporne kiseline, nastali talog otfiltrovan, dobro s vodom ispran i na običnoj temperaturi sušen. Prekristalizacijom iz acetona dobijen je produkt s talištem kod 273°, koji je u svojoj topivosti i optičkoj aktivnosti potpuno identičan s gore opisanim produktom.

---

[7]) Гласник хем. друштва 2, 139 (1931).

Talište pomešanih supstanca ostaje nepromijenjeno. Za analizu sušen je produkt u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

4,098 mg supstance daje 10,06 mg CO_2 i 3,07 mg H_2O
5,895 „ „ potrošilo 1,106 ccm n/100 NaOH
$C_{30}H_{45}O_3Br$ (533,27) Izračunato: C 67,51; H 8,51; Br 14,98%
Nađeno: C 66,95; H 8,38; Br 15,13%

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: p=0,3636 d=1,4674 l=100 mm
$\alpha_D^{15} = +0,11°$ $[\alpha]_D^{15} = +20,57°$

Acetilovanje monobrom α-elemolske kiseline.

Acetilira li se monobrom α-elemolska kiselina dobijena odcjepljenjem HBr iz dibrom α-elemolske kiseline sa anhidridom octene kiseline uz piridin (kao što je to opisano u jednoj od prošlih radnji[8]), dobije se jedan produkat, koji prekristalizovan iz acetona ima talište kod 260°. Za analizu sušena je supstanca u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,177 mg supstance daje10,10 mg CO_2 i 3,04 mg H_2O
5,903 „ „ potrošilo je 1,022 ccm n/10 NaOH
C_8-$H_{49}O_4Br$ (577,3) Izračunato: C 66,51; H 8,56; Br 13,84%
Nađeno: C 65,95; H 8,14; Br 13,84%

Katalitičko hidriranje monobrom-α-elemolske kiseline.

1 g kiseline otopljeno je u alkoholu i stavljeno u posudu za protresivanje, te dodato 0,4—0,5 g paladijevog ugljena (6%). Hidrirano je uz nešto viši tlak (250 mm Hg) tako dugo sa očišćenim vodikom, dok se više ništa nije vodika apsorbovalo. Hidriranje je sa istim efektom vršeno i na običnoj, a i na povišenoj temperaturi. Trajanja hidriranja je bilo 6—8 sati.

Alkoholni rastvor zajedno sa paladijevim ugljenom je nakon hidriranja zagrijan, filtriranjem oslobođen od paladijevog ugljena, a otopina bačena u vodu. Ispali talog je odfiltrovan, dobro sa vodom ispran, te na običnoj temperaturi sušen. Produkt nije više sadržavao broma (negativna *Beilsteinova* reakcija), a prekristalizacijom iz acetona dobijen je produkt, koji se tali konstantno kod 238°. Po svim svojim osobinama odgovara ovaj produkat dihidro-α-elemolskoj kiselini dobivenoj direktnim hid-

[8]) Гласник хем. друштва 2, 139 (1931).

riranjem α-elemolske kiseline. O tome svjedoči i nepromijenjeno talište, koje se dobije, ako se pomiješaju dihidro-α-elemolska kiselina i ovaj produkt dobiven hidriranjem monobrom- α-elemolske kiseline. Jedino je specifična rotacija nađena nešto veća. Za analizu sušen je produkt u vakuumu iznad sumporne kiseline.

3,903 mg supstance daje 11,22 mg CO_2 i 3.73 mg H_2O
$C_{30}H_{50}O_3$ (458.4) Izračunato: C 78,53, H 11,00% Nađeno: C 78,40, H 10,70%.

Specifična rotacija.

Alkohol kao otapalo: 1. p = 0,9993; d = 0,8128; l = 100 mm;
$\alpha_D^{15} = -0,24$; $[\alpha]_D^{15} = -29,55$.
2. p = 0,9274; d = 0,8127; l = 100 mm;
$\alpha_D^{15} = -0,23°$; $[\alpha]_D^{15} = -30,5°$.

Katalitičko hidriranje monobrom-α-elemonske kiseline.

0,7 g monobrom-α-elemonske kiseline, koja je dobivena oksidacijom monobrom-α-elemolske kiseline otopljeno je u ca. 100 ccm alkohola i stavljeno u posudu za hidriranje. Otopini je dodano 0,3 g paladijevog ugljena i tako dugo kod obične ili povišene temperature hidrirano sa čistim vodikom, dok se više ništa vodika nije apsorbovalo. Hidriranje je bilo obično gotovo nakon 5—6 sati. Nakon provedenog hidriranja otopina je ugrijana do vrenja i vruće filtrovana. Kad se filtrat ohladi taloži se iz njega supstanca u bezbojnim, tankim i dugim iglicama. Supstanca ne sadrži više broma, a nakon ponovljenog prekristalizovanja pokazuje talište kod 291°. Talište ostaje nepromijenjeno i onda ako se smiješa sa na drugi način pripremljenom dihidro-elemonskom kiselinom. Hidriranje teče isto tako glatko i u ledenom octu. Iz te otopine taloži se nakon hidriranja jedan dio, a drugi dio hidrirane supstance dobije se iz matičnice, ako se ova uspe u vodu, talog odfiltruje, suši i ponovo iz acetona prekristalizuje. Za analize sušen je produkt u vakuumu iznad sumporne kiseline.

3,284 mg supstance daje 9,51 mg CO_2 i 3,10 mg H_2O
$C_{30}H_{48}O_3$ Izračunato: C 78,90; H 10,60%. Nađeno: C 78,98; H 10,56%.

Specifična rotacija.

Kloroform kao otapalo: p = 0,6031; d = 1,4673; l = 100 mm;
$\alpha_D^{15} = -0,55°$; $[\alpha]_D^{15} = -62,15°$.

Hidriranje monobrom-α-elemonske kiseline.
(Dobivene iz dibrom-α-elemonske kiseline.)

Na isti način se dade i monobrom-α-elemonska kiselina dobivena iz dibromelemonske kiseline uz odcjepljenje HBr katalitički hidrirati. Hidriranje je izvršeno u octeno kiselom rastvoru, a dobiven produkat se talio kod 291° i davao nepromjenljivo talište, ako ga se pomiješalo sa dihidro-α-elemonskom kiselinom.

4,043 mg supstance daje 11,65 mg CO_2 i 3,79 mg H_2O.
Izračunato: C 78,90; H 10,60%; Nađeno: C 78,59; H 10,49%.

Izvod.

Kod pokušane saponifikacije acetilnog derivata α-elemolske kiseline sa metilalkoholnom sumpornom kiselinom dobiven je jedan posve novi produkat za koga je ustanovljeno da je eterskog karaktera. Kod te se reakcije metilni alkohol adirao na dvostruki vez, jer nova supstanca ne pokazuje više moć adicije ni za vodik, ni za bromovodik, ni brom. Obrađivanjem α-elemonske kiseline sa metilalkoholnom sumpornom kiselinom dobije se metilni eter α-elemonske kiseline. Pošto kod elemonske kiseline ne postoji mogućnost eterskog veza na alkoholnu skupinu, kao kod elemolske kiseline, to iz toga slijedi, da se metilni alkohol zaista adira na dvostruki vez. Dobiveni eter je uz to potpuno identičan s oksidovanim eterom α-elemolske kiseline. Od etera α-elemonske kiseline priređen je radi ustanovljenja njegove ketonske prirode oksim, koji pokazuje talište kod 243°. Djelovanjem broma i bromovodika na eter α-elemolske kiseline nastaju produkti, koji ne sadržavaju više metoksilne skupine, no u molekuli imaju broma, a verovatno odgovaraju brom-hidroelemolskoj kiselini.

Bromiranje elemonske kiseline dalo je dibromelemonsku kiselinu, iz koje se odcjepljenjem jedne molekule HBr dobije monobrom-α-elemonska kiselina. Ova se ista supstanca dobije i oksidacijom monobrom-α-elemolske kiseline. Za razliku od većeg dijela derivata elemi kiseline skreću ove dvije supstance ravninu polarizacije desno. Od monobrom-α-elemolske kiseline priređen je acetilni derivat i time utvrđena prisutnost OH-skupine u molekuli.

Kod pokušanog katalitičkog hidriranja monobrom-α-elemolske kiseline, kao i monobrom-α-elemonske kiseline ustanovljeno je da se kod toga hidriranja odcjepljuje iz molekule brom i da rezultira u prvom slučaju dihidro-α-elemolska kiselina, a u drugom dihidro-α-elemonska kiselina.

Zusammenfassung.

Methyläther und Bromderivate der α-Elemol und α-Elemonsäure.

von

Hans Lieb und *Miloš Mladenović*

(Unter Mitarbeit von Adolf Režek und Martha Sobotka.)

Bei den Versuchen das Acetylprodukt der α-Elemolsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure zu verseifen, resultierte statt der α-Elemolsäure eine ganz neue Substanz. Bei weiteren Untersuchungen erwies sie sich als ein Aether. Bei dieser Reaktion wurde Methylalkohol an die Doppelbindung der Elemolsäure addiert. Dies wird bestätigt durch die Darstellung des Acetylderivates des Aethers und durch die Unmöglichkeit der Addition von Wasserstoff, Brom und Bromwassertstoff an die neue Substanz. Es wird dies noch stärker bekräftigt durch die Darstellung des Methyläthers der Elemonsäure, welcher durch die Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure auf die α-Elemonsäure gewonnen wird sowie durch die Oxydation des Methyläthers der α-Elemolsäure. Bei der Elemonsäure ist nur die Möglichkeit der Anlagerung an die Doppelbindung vorhanden da keine OH-Gruppe vorhanden ist, die ätherartige Verbindungen liefern konnte. Von Methyläther der Elemonsäure wurde das Oxim dargestellt und so seine Ketonatur bewiesen. Die Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff lieferte Verbindungen die keine Methoxylgruppe mehr aufwiesen und die wahrscheinlich die Bromhydroelemolsäure darstellen.

Bei den Versuchen die Elemonsäure zu bromieren erhielt man die Dibrom-α-elemonsäure aus der durch Abspaltung eines HBr die Monobrom-α-elemonsäure resultierte. Dieselbe Substanz wurde auch durch Oxydation der Monobrom-α-elemolsäure er-

halten. Auf beide Arten dargestellte Monobrom α-elemonsäure drehte die Ebene des polarisiertes Lichtes nach *rechts*. Von der Monobrom-α-elemolsäure wurde das Acetylderivat dargestellt und so die OH-Gruppe bewiesen.

Bei der katalytischen Hydrierung der Monobrom-α-elemolsäure wie auch der Monobrom-α-elemonsäuren wurde festgestellt, dass bei der Hydrierung Brom abgespalten wird und Dihydro-α-elemolsäure bzw. Dihydro-α-elemonsäure entsteht.

Iz Medicinsko Kemijskog Instituta Univerziteta u Grazu i Zagrebu. Upravnici: Prof. Dr. Hans Lieb i prof. Dr. Fran Bubanović.

Примљено 28 јуна 1933.

Електроаналитичко квантитативно одређивање хрома на ротирајућој живиној електроди

од

Панте С. Тутунџића.

Ротирајућа живина електрода је постала као резултат тежње да се омогући лако руковање металном живом и њена згодна примена као катодног материјала. Поред тога требало је омогућити покретање катодне живе за време квантитативног одређивања метала, да би се убрзали процеси растварања и амалгамисања на што је могућно мањој количини живе. При електроаналитичком одређивању метала на живи у миру условљено је трајање одређивања, поред осталог, и брзином дифузије, којом одлази створени амалгам са површине живе у њену унутрашњост. На живи у миру наступа лако за време одређивања повремена презасићеност површине, чиме се знатно успорава процес издвајања. Ако се пак омогући да катодна жива стално обнавља своју површину за време одређивања и поред тога се механички олакша прелазак створеног амалгама са површине у унутрашњост живе, онда се може очекивати да ће бити знатно скраћено трајање одређивања и олакшано издвајање метала из раствора. У томе случају ће се метал издвајати стално на свежој, незасићеној површини живе и одмах се са њом мешати.

Ротирајућа живина електрода чија је примена при електроаналитичком одређивању неколико метала дала до сада врло добре резултате [1]), употребљена је сада и за квантитативно одређивање хрома. За квантитативно електроаналитичко одређивање хрома долазило је за сада у обзир само од-

---

[1]) P. S. Tutundžić, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **202**, 297 (1931).

ређивање као амалгам по *R. E. Myers*-у[2]). По тој методи могу да се одреде на живи у миру по *E. F. Smith*-у[3]) 0,1—0,2 гр. хрома квантитативно за 14 сати. На ротирајућој живиној електроди пак, могућно је одредити квантитативно хром далеко брже, него што је то било могућно по *R. E. Myers*-у. На тај начин сведено је одређивање 0,1—0,2 гр. хрома на свега 110—120 минута. Благодарећи томе знатно краћем трајању одређивања, могло би електроаналитичко квантитативно одређивање хрома на ротирајућој живиној електроди, као врло тачно, угодно и брзо, да нађе велику примену.

Одређивање хрома

За електроаналитичко одређивање хрома употребљени су раствори љубичастог и зеленог модификованог хроми сулфата. При томе се показало да су одређивања хрома из оба раствора била подједнако тачна и брза и поред тога, што се у зеленим модификованим растворима хроми сулфата налази хром комплексно везан. Једина разлика се састоји у томе, што је потребно закиселити зелени модификовани раствор хроми сулфата са нешто више конц. сумпорне киселине (око 0,2 ccm), да би се постигла потребна електрична спроводљивост.

Раствор хроми сулфата се налије у једну узану и довољно високу цилиндричну стаклену посуду (око 5×11 cm); запремина раствора може да износи 75 до 100 ccm. Љубичасти раствор хроми сулфата се закисели са 0,1 ccm конц. сумпорне киселине и у њега зароне претходно измерена ротирајућа живина електрода[4]) са живом и анода од платинске мреже и одмах пропусти електрична струја. Живина електрода, везана за електромотор стави се у покрет, тако да врши око 150 окретаја у минуту. При одређивању 0,1 gr хрома довољно је узети 25 gr живе, а при одређивању 0,2 gr хрома највише 40—45 gr. На почетку одређивања, одржава се првих десетину минута јачина струје на 0,5 Amp., потом се повећа до 1,5 Amp. и одржава до краја одређивања константном. Напон струје износи првих 10 минута око 8 Волта, повећа се до 14—16 V и падне при крају одређивања опет на

[2]) R. E. Myers, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1124 (1904). [3]) E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 887 (1903). [4]) Израђује фирма: Fr. Köhler, Univers.-Mechaniker a. D. Leipzig.

8 V. За свако одређивање потребно је узети свежу живу. На почетку одређивања прелази плаво-љубичаста боја раствора у зелену, односно код модификованих раствора у угасито смарагдно-зелену и прелази онда кроз жућкасто-зелену нијансу у отворену жуту. За време од 80—90 минута раствор се већином потпуно обезбојадише, што јасно показује да је сав хром издвојен из раствора. Ради веће сигурности потребно је онда, без прекидања струје, мало разблажити раствор дестилисаном водом, и продужити електролизу још 15—20 минута, да би се сасвим сигурно издвојили и последњи трагови хрома. Једно одређивање 0,1—0,2 gr хрома из љубичастог или зеленог модификованог раствора хроми сулфата траје просечно 110—120 минута. Пошто протекне потребно време разблажи се електролит дестилисаном водом, изваде се обе електроде без прекидања струје и амалгам се, као и стаклени делови електроде, добро опере ацетоном. Пошто се анода од платинске мреже налази у непосредној близини горње ивице мале посуде за живу, то не наступа прекидање струје при опрезном једновременом вађењу обеју електрода из раствора, јер површина течности изнад амалгама заједно са финим мехурићима гаса који се развија, сачињава електролит који и даље спроводи струју између електрода. Окретањем електроде између прстију испере се потпуно вода помоћу ацетона, онда се ацетон што је могућно боље отпипетира и електрода се заједно са амалгамом суши у струји сувог ваздуха. После стајања од 15 минута у ваги електрода се мери.

Због релативно великог отпора који раствор пружа електричној струји, развија се у електролиту толика количина Џаулове топлоте да се он убрзо загреје до 85—95°. Тим повећањем температуре се повећава електрична спроводљивост раствора и олакшава издвајање хрома. При повећању јачине струје и температуре почиње врло бурно развијање гасова и стога је потребно добро покрити посуду са погодним сатним стаклом. При опрезном раду није ни у једном случају наступио губитак због бурног развијања гаса.

Пошто љубичасти хроми сулфат у раствору прелази брзо при загревању у зелени модификовани хроми сулфат у коме је хром комплексно везан, то је вршено квантитативно одређивање хрома и из хлађених љубичастих раствора. На тај начин је требао знатно да се успори прелазак у комп-

лексни хроми сулфат и да се тако још више убрза издвајање. Али и поред тога успоравања преласка љубичастог у зелени хроми сулфат, показало се да је издвајање хрома из љубичастог раствора на обичној температури далеко спорије, него издвајање из зеленог раствора при повишеној температури.

За време од првих неколико сати има амалгам хрома сасвим једноличну сивкасту боју. При брзом испирању није ни једанпут опажено издвајање црних пахуљица хрома. Али после неколико сати почиње лагано издвајање црних пахуљица хрома по целој површини сувог амалгама хрома, а после неколико дана препокрије се цела површина дебелим, црним волуминозним слојем. Опажено је да се амалгам хрома, који је добијен издвајањем хрома на нижим температурама, при хлађењу електролита за време одређивања, знатно брже распада од амалгама који су добивени при раду на вишој температури.

Следећа таблица показује преглед услова за електроаналитичко одређивање хрома на ротирајућој живиној електроди из љубичастих и зелених модификованих раствора хроми сулфата и поред тога приказује постигнуте резултате.

Таблица 1.

Cr узето гр.	Cr нађено гр.	Грешка мг.	Грешка %	Јач.струје Amp.	Напон V	Разбоја-дис.после мин.	Трајање одр. у мин.
				љубичасти хроми сулфат			
0,1006	0,1006	—	—	0,50—1,50	8—16	90	120
0,1006	0,1004	—0,2	0,2	0,50—1,50	8—16	100	120
0,1008	0,1008	—	-	0,50—1,50	8—16	90	100
				зелени, модификовани хроми сулфат			
0,0972	0,0972	—	—	0,50—1,45	8—16	105	120
0,0972	0,0973	+0,1	0,1	0,50—1,20	8—16	100	120
0,1987	0,1985	—0,2	0,1	0,50—1,50	8—16	85	100
0,1987	0,1987	—	—	0,50—1,50	8—16	85	100
0,1987	0,1987	—	—	0,50—1,50	8—16	100	100

Одређивање хрома је варирано више пута на различите начине и сви добивени резултати показују потпуну једноличност. Погрешке износе највише 0,1—0,2 mg и могу се сматрати као неизбежне грешке при мерењу.

Извод.

На ротирајућој живиној електроди могућно је квантитативно одредити хром из љубичастих, као и из зелених модификованих раствора хроми сулфата тачно и далеко брже, него што је то досада било могућно. Знатно скраћење трајања једног одређивања постигнуто је на тај начин, што је убрзана и увећана растворљивост хрома у живи.

При извођењу експерименталног дела овог рада помагали су ми делимично г.г. Н. Богатко и А. Шилов, на чему им и овом приликом захваљујем.

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

Résumé.

Le dosage électrolytique du chrome au moyen de l'électrode rotative de mercure.

par

Panta S. Tutundžić.

L'auteur a mis au point une méthode de détermination quantitative du chrome sur l'électrode rotative de mercure. Le chrome peut être dosé soit dans les solutions violettes, soit dans les solutions vertes du sulfate chromique. Le dosage se fait d'une façon précise et beaucoup plus rapidement qu'il ne l'était possible de le faire jusqu'à présent. On y parvient par suite de l'accélération et de l'augmentation de la solubilité du chrome dans le mercure.

Beograd. Institut de chimie-physique et de l'électrochimie. Faculté technique de l'Université.

Примљено 26 августа 1933 г.

Teški metali u prirodnim mineralnim vodama

od

Stanka S. Miholića.

Kad su početkom novoga vijeka izvedene prve analize mineralnih voda, posvećivala se njihovom sadržaju na teškim metalima velika pažnja. Metode njihovog određivanja bile su međutim za naše shvaćanje nešto neobične. Iz farmakološkog učinka neke vode zaključivalo se, koje sastojine voda mora da sadržaje, da bi se taj učinak prema tadašnjim nazorima mogao da očituje. Kako je baš u ono vrijeme *Paracelzo* uveo u medicinu teške metale i u obilnoj se mjeri služio njima, nije nikakvo čudo, da su ih nalazili i u mineralnim vodama. Na što su te analize mineralnih voda ličile, vidjet ćemo najbolje iz jednog primjera. Termu u Gasteinu opisuje *L. Thurneysser* (1531. — 1596.) ovako: „Više Salzburga leže visoke planine, koje zajedno sa njihovim dolinama zovu Gasteinom i Raurisom. U prvoj izvire toplo vrelo, koje dolazi iz treće sfere zemljinog carstva. To je dobra ljekovita voda, koja sadrži antimona 3, markasita (FeS_2) 1, zlata 2, sumpora 1, salitre 2, vapna i divlje vode 13 dijelova“.[1])

Kasnije je interes za teške metale oslabio, a minimalne količine, u kojima teški metali u mineralnim vodama dolaze, otežavale su njihovo kvalitativno dokazivanje i kvantitativno određivanje. To je razlog, da u čitavoj opsežnoj literaturi o mineralnim vodama nalazimo samo sporadične podatke o njihovom sadržaju na teškim metalima.

Po sadržaju na teškim metalima mogli bi prema dosadanjim rezultatima da podijelimo mineralne vode u tri grupe: 1. vode u kojima preteže nikalj i kobalt, 2. vode u kojima preteže ko-

---

[1]) Ann. der Chemie, **61**, 193 (1847).

sitar i 3. vode u kojima preteže olovo i cinak. To dakako ne znači, da u jednoj mineralnoj vodi, koja pripada jednoj grupi, ne bi dolazili u minimalnim količinama i elementi iz drugih dviju grupa. Ali uvijek teški metali jedne grupe pretežu.

Grupa I. (*Ni, Co*). U Franceskoj dokazao je *Mazade*[2]) nikalj i kobalt u mineralnoj vodi iz *Neyrac-a* (dept. Ardèche) na jugoistočnom obronku centralnog plateau-a. Njegov nalaz potvrdio je kasnije *O. Henry*[3]). U Njemačkoj spadaju u ovu grupu: *Homburg vor der Höhe,* gdje je dokazan nikalj i kobalt u Carskom vrelu[4]), Ludwigovom vrelu[4]) i Elizabetinom vrelu[5]), dok je u Željezovitom vrelu[6]) nikalj i kvantitativno dokazan (0,000012 g u kg). (Tabela I, 1). *Warmbrunn* u Šleskoj, gdje je u dvije terme, koje izviru iz bušotina 25 i 167 m dubokih *Th. Poleck*[7]) dokazao nikalj i *Langenau* u Šleskoj, gdje je u Elizinom vrelu *Th. Poleck* našao 0,000039 g Ni u kg vode[8]) (Tabela I, 2). U Čehoslovačkoj *Liebwerda,* gdje Željezovito vrelo po *Janovskom* sadržaje 0,000012 g Ni u kg[9]) i kiselica u *Maffersdorf-u*, koja po *Th. Ulrichu-u* sadržaje 0,000422 g Ni i 0,000326 g Co u kg[10]). (Tabela I, 3). U Italiji *Roncegno*, gdje vitriolno vrelo prema analizi *Nasini-ja* iz g. 1908. sadržaje 0,002545 g Ni i 0,002313 g Co u kg[11]) i *San Orsola*, gdje jače vrelo prema analizi *C. F. Eichleiter-a* iz g. 1906. sadržaje 0,00026 g Ni u kg[12]), te konačno u Švedskoj, gdje u *Ronneby-ju* po analizi *N. P. Hamberg-a* iz g. 1858. Eckholtzovo vrelo sadržaje 0,002656 g Ni i 0,002649 g Co (Tabela I, 4), a staro vrelo 0,000597 g Ni i 0,000334 g Co u kg[13]). *C. Th. Mörner* našao je međutim g. 1905. u Starom vrelu samo 0,000038 g Ni i 0 000015 g Co u kg.[14]).

Grupa II (*Sn*). U Franceskoj dokazao je *J. Bardet*[15]) u većini po njemu istraženih mineralnih voda kvalitativno kositar. To naročito vrijedi za mineralne vode franceskog centralnog plateau-a: *Vichy*[15]), (Tabela II, 1), *Chateldon*, *Chatel-Guyon*, *Royat*, *Chateauneuf*, *Mont-Dore*, *La Bourboule* i *Saint-Nectaire*[17]).

---

[2]) Jahres er. über die Fortschr. der Chemie, (1852) 401. [3]) J. (1853) 711. [4]) R. Fresenius, J. (1865) 886. [5]) Fresenius, J. (1864) 887. [6]) Fresenius, J. (1873) 1236. [7]) J. (1885) 2316. [8]) Deutsches Bäderbuch, (1907) 336. [9]) Österreichisches Bäderbuch, (1914) 241. [10]) Ibid. 303. [11]) Ibid. 467. [12]) Ibid. 456. [13]) J. (1860) 842. [14]) J. G. Edgren, S. Jolin, Läkemedlens användning och dosering. (1914) 244—245. [15]) Chem. Zentr. **1913,** II, 1161. [16]) J. Bardet, Chem. Z. **1914,** I, 18. [17]) Garrigou, J. (1877) 1387.

TABELA I.

Sadržaj u 1 kg:	1 Homburg v. d. Höhe Željezovito vrelo Analiza R. Freseniusa iz g. 1872.	2 Langenau u Šleskoj Elizino vrelo Analiza Th. Poleck-a iz g. 1876.	3 Maffersdorf Rudolfovo vrelo Analiza Th. Ulricha iz g. 1909.	4 Ronneby Eckholtzovo vrelo Analiza N. P. Hambeg-a iz g. 1858.
Kationi:				
Vodik ($H^{\cdot}$)				0.002162
Natrij ($Na^{\cdot}$)	2.310	0.03864	0.1936	0.04497
Kalij ($K^{\cdot}$)	0.1313	0.007069	0.04365	0.01201
Litij ($Li^{\cdot}$)	0.001997	0.000230	trag	
Amonij ($NH_4^{\cdot}$)	0.004494	0.000254		0.02976
Kalcij ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.4676	0.08714	0.1104	0.1384
Magnezij ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.09855	0.03208	0.02581	0.06154
Stroncij ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0.005064			
Barij ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0 000248			
Aluminij ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)				0.2371
Željezo ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0.03444	0.005351	0.008386	0.9176
Mangan ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0.001938	0.000713	0.001491	0.05246
Nikalj ($Ni^{\cdot\cdot}$)	} 0 000012	0.000039	0.0004221	0.002656
Kobalt ($Co^{\cdot\cdot}$)			0.0003259	0.002649
Cinak ($Zn^{\cdot\cdot}$)				
Olovo ($Pb^{\cdot\cdot}$)				
Kositar ($Sn^{\cdot\cdot}$)				
Anioni:				
Hlor (Cl')	4.244	0.006065	0.01236	0.07078
Brom (Br')	0.000591	trag		0.0003205
Jod J')	0.000014	0.000006		0.00620
Sulfati (SO_4'')	0.008344	0.01976	0.01378	3.713
Hidrokarbonati (HCO_3')	1.037	0.5205	1.038	
Nitrati (NO_3')	0.001151			trag
Hidrofosfati (HPO_4'')	0.000629	trag		trag
Hidrosulfidi (HS')	0.00 064			
Koloidalno otopljeni oksidi:				
Kremični oksid (SiO_2)	0.01717	0.04095	0.06523	0.09630
Titanov oksid (TiO_2)			trag	
Borni oksid (B_2O_3)	trag			
Aluminijev oksid (Al_2O_3)	trag	0.000183	0.002406	
Organska tvar:				0.03834
Ukupno:	8.365	0.7590	1.515	5 426

TABELA II.

Sadržaj u 1 kg:	1 Vichy Vrelo Grand Grille Analiza G. Urbaina i J. Bordeta iz g. 1924.	2 Rippoldsau Leopoldovo vrelo Analiza R. Bunsena iz g. 1871.	3 Kissigen Rakoczy-jevo vrelo Analiza J. v. Liebig-a iz g. 1856.	4 Luhačovice Lujzino vrelo Analiza v. Johna iz g. 1905.
Kationi:				
Natrij ($Na^{\cdot}$)	1.889	0.2858	2.290	3.743
Kalij ($K^{\cdot}$)	0.0952	0.01584	0.1509	0.1704
Litij ($Li^{\cdot}$)	0.0046	trag	0 003300	0.005959
Amonij (NH_4)	0.0006		0.000985	
Kalcij ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.1050	0.5532	0.5418	0.2732
Magnezij ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.0110	0.08645	0 2022	0 05136
Stroncij $Sr^{\cdot\cdot}$)	0.0005		trag	0.002782
Barij ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0.00002			0 002723
Željezo ($Fe^{\cdot\cdot}$)		0.02071	0.01528	0.005535
Mangan ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0.00008	0 003532	trag	0.0003796
Nikalj ($Ni^{\cdot\cdot}$)				trag
Kobalt ($C^{\cdot\cdot}$)				
Cinak ($Zn^{\cdot\cdot}$)	trag			
Olovo ($Pb^{\cdot\cdot}$)	trag	0 000034[1])		
Kositar ($Sn^{\cdot\cdot}$)	ima	0.000030[1])	0.00013[2])	ima
Anioni:				
Hlor (Cl')	0.3480	0.03264	3.891	2.8419
Brom (Br')	0.0016		0.006449	0.03427
Jod (J')	trag		trag	0 01153
Fluor (F')	0.0051			
Sulfati (SO_4'')	0.1897	0.6423	0.7412	0.006515
Hidrokarbonati (HCO_3')	4.72	2.074	1.368	6.400
Nitrati (NO_3')			0.006766	
Hidrofosfati (HPO_4'')	0.00027	0.01093	0.003548	0.0007031
Hidroarsenati ($HAsO_4''$)	0 0007			
Kololdalno otopljeni oksidi:				
Kremični oksid (SiO_2)	0.0604	0.08615	0 01292	0 01545
Titanov oksid (TiO_2)	trag			
Borni oksid (B_2O_3)	0.007		trag	0.3530
Aluminijev oksid (Al_2O_3)	0.000057	0.002606	trag	0.0002005
Željezni oksid (Fe_2O_3)	0.00129			
Ukupno:	7.438	3.816	9.234	13.92

[1]) Po Will-u, Ann. der Chemie, **61**, 201 i 202, (1847). [2]) Po Keller-u, J. (1847-8), 1013.

U Njemačkoj sadržaje mineralna voda u *Rippoldsau-u* kositra[18]) i to: Josipovo vrelo 0,000020, Većeslavovo vrelo 0,000013, a Leopoldovo vrelo 0,000030 g Sn u kg (Tabela II, 2), mineralna voda u *Kissingen-u*[19]): Pandursko vrelo 0,00011, a Rakoczy-jevo vrelo 0,00013 g Sn u kg (Tabela II, 3). Kvalitativno dokazan je kositar u vodi u *Wildbad-u* i u vodi u *Teinach-u*[20]). U Čehoslovačkoj dokazan je kositar kvalitativno u vrelu u *Saidschitz u*[21]) i u *Luhačovicama* (Lujzino vrelo i Otonovo vrelo)[22]) (Tabela II, 4). Konačno određen je u Jugoslaviji kositar kvantitativno u termalnoj vodi iz *Vrdnik-a* u Fruškoj Gori (0,000024 g Sn u kg)[23]).

Grupa III (*Pb*, *Zn*). U Franceskoj utvrđena je prisutnost olova i cinka u termama *U iage* (dept. Isère)[24]) i u mineralnoj vodi u *Bagnoles* (dept. Orne)[25]), gdje ih je u sedri *Delachanal* i kvantitativno mogao da odredi (14,1% PbO i 1,3% ZnO). U Njemačkoj prema iskustvu *E. Hintz-a* i *L. Grünhut-a*[26]) dolazi u mineralnim vodama najčešće cinak. Tako je nađeno u vrelu u *Birresborn-u* 0,000129, *Hersfeld-u* (Lulovo vrelo) 0,004304, *Kreuznach-u* (Elizabetino vrelo 0,003673 (Tabela III, 1), Viktorijino vrelo 0,000143), *Pyrmont-u* (Vrelo za piće) 0,000115, *Rapportsweiler-u* (Karolino vrelo) 0,000502 i *Sinzig-u* (Fortinalisovo vrelo) 0,000147 g Zn u kg. U Čehoslovačkoj našao je g. 1910. *E. Ludwig* u *Karlsbadu* (Sprudel) 0.00006 g Zn i 0,00000 44 g Pb u kg. U Italiji sadržaje jače vrelo u *Levicu* (Tabela III, 2) 0,128 g Zn i 0,00130 g Pb u kg. U Jugoslaviji određen je sadržaj na olovu i cinku u kiselicama u *Slatini Radenci* (Zdravilno vrelo[27]), Tabela III, 3) *Boračovi* (Kraljevo vrelo[28]), Tabela III, 4 i Gizelino vrelo[29]) i *Očeslavcima*.

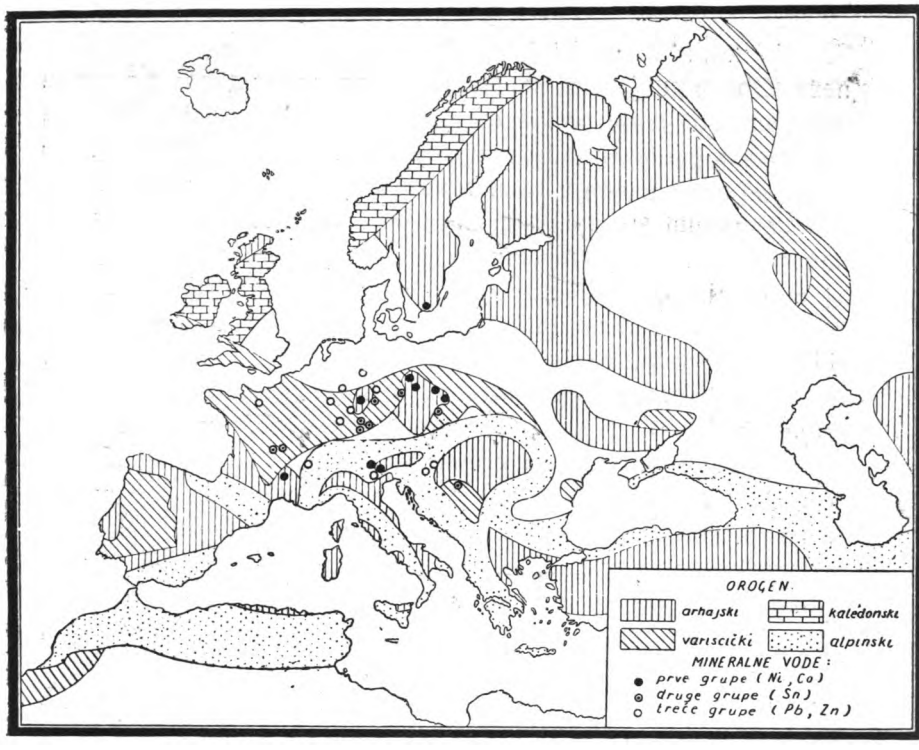
Usporedimo li sada razmještaj mineralnih voda pojedinih grupa sa tektonskim odnosima u Evropi (Sl. 1.), opažamo jednu interesantnu pravilnost: *Pojedine grupe mineralnih voda odgovaraju raznim orogenim fazama evropske geološke prošlosti.*

---

[18]) Will, Ann. der Chemie, **61**, 202 (1847). [19]) Keller, J. (1847/8) 1013. [20]) Fehling, J. (1860) 833. [21]) Berzelius, J. (1847/8) 1013. [22]) C. v. John, Jahrbuch der k. k. Geol. Reichsanstalt, (1906). [23]) Miholić, Opširna studija o toj vodi izići će kasnije. [24]) M. G. Massol, Bull. Soc. Chim. (4), 5, 404 (1909). [25]) Delachanal, J. (1880) 1533. [26]) Dietrich-Kaminer, Handbuch der Balneologie, Bd. I, 257. [27]) Miholić, Glasnik Hem. Dr. Kr. Jug. **3**, 165 (1932). [28]) Miholić, Ibid. **3**, 43 (1932). [29]) Miholić, Ibid. **3**, 217 (1932).

TABELA III.

Sadržaj u 1 kg:	1 Kreuznach Elizabetino vrelo Analiza R. i H. Freseniusa iz g. 1893.	2 Levico Jako vrelo Analiza E. Ludviga iz g. 1897.	3 Slatina Radenci Zdravilno vrelo Analiza S. Miholiča iz g. 1931.	4 Boračova Kraljevo vrelo Analiza S. Miholiča iz g. 1931.
Kationi:				
Vodik ($H^{\cdot}$)		0.01389		
Natrij ($Na^{\cdot}$)	4.156	0.002081	1.875	1.144
Kalij ($K^{\cdot}$)	0 07998	0.001913	0.1594	0.1378
Litij ($Li^{\cdot}$)	0.01084	trag	0 001057	0.001231
Amonij ($NH_4^{\cdot}$)	0 007564	0 00127		
Kalcij ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.7648	0.10534	0.1717	0.1909
Magnezij ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.06864	0 09698	0.06965	0.07181
Stroncij ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0.04396	trag	0 001214	0.002226
Barij ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0.04263		0.0000199	0.0000040
Aluminij ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)		0.04268		
Željezo ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0.01461	1.88614		
Mangan ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0.000425	0.00517	0.0003902	0.0007329
Nikalj ($Ni^{\cdot\cdot}$)		trag		
Kobalt ($Co^{\cdot\cdot}$)		trag		
Cinak ($Zn^{\cdot\cdot}$)	0.003673	0.12846	0 0000248	0.0000593
Olovo ($Pb^{\cdot\cdot}$)		0.001304	0 0000088	0.0000102
Bakar ($Cu^{\cdot\cdot}$)		0.02887		
Kositar ($Sn^{\cdot\cdot}$)				
Anioni:				
Hlor (Cl')	7.836	trag	0.4631	0.1283
Brom (Br')	0.03873		0 001839	0.000705
Jod (J')	0.000365		0.000317	0.000177
Sulfati (SO_4'')		4.35387	0.2815	0.2505
Hidrosulfati (HSO_4')		1.33778		
Hidrokarbonati (HSO_3')	0.538		4.939	3.664
Nitrati (NO_3')			0.01219	0.002228
Hidrofosfati (HPO_4'')	0.000339	trag		
Hidroarsenati ($HAsO_4''$)	0.000285	0.0085		
Koloidalno otopljeni oksidi:				
Kremični oksid (SiO_2)	0.01333	0.03318	0.02155	0.02361
Titanov oksid (TiO_3)		trag	0.000013	0.000010
Borni oksid (B_2O_3)	0.001313			
Aluminijev oksid (Al_2O_3)	0.000200		0.001231	0.000897
Željezni oksid (Fe_2O_3)			0.006542	0.008166
Ukupno:	13.63	8.130	8.006	5.627



Sl. 1.

Prema *E. Suess*-u razlikujemo u Evropi četiri orogene faze: 1. arhajsku, 2. kaledonsku (silur-devon), 3. variscičku (karbon-perm) i 4. alpinsku (kreda-miocen).

1. *Arhajska orogena faza*[80]). Danas je još vrlo teško, da se stvori točna slika o ovoj fazi tim više, što su neka područja kasnije prošla kroz druge orogene faze i time se jako izmijenila. Osim češkog i skandinavsko-finskog masiva, te Lofota malo imademo sigurnih elemenata. Općenito se drži, da ovoj fazi pripadaju jako metamorfozirani gnajsi škotskog visočja, pa neki elementi, koji se javljaju unutar kasnije kaledonske geosinklinale u Engleskoj. Dalje prema jugoistoku nalazimo rasijane elemente, koji se pružaju od Biskajskog zaliva do Azovskog mora (frankopodolski greben): dijelovi iberske mesete, Montagne Noire, Cevenni, dijelovi Vogeza, Schwarzwalda i istočne Thüringije,

[8]) S. von Bubnoff, Geologie von Europa. Bd. I. (1926) 3.

Sudeti i konačno na istoku podolski masiv i masiv kod Voroneža. Oba potonja čini se, da su u vezi sa skandinavsko-finskim masivom. Još dalje prema jugoistoku postaju arhajski elementi sasvim nesigurni. U zapadnim Alpama nema elementa, za koji bi sa sigurnošću mogli da utvrdimo, da je stariji od paleozoikuma, a u centralnim su alpinskim masivima variscička i alpinska metamorfoza tragove arhaikuma gotovo posve izbrisale. Tek u istočnim Alpama možemo da razaberemo neke arhajske elemente. Isto vrijedi i za Sardiniju, Kalabriju, Peloritansko gorje na Siciliji i i centralni masiv na Balkanu.

Arhajskoj orogenoj fazi odgovaraju mineralne vode prve grupe (Ni, Co): Neyrac (Cevenni), Homburg vor der Höhe (Taunus), Liebwerda, Warmbrunn, Maffersdorf i Langenau (Sudeti).

2. *Kaledonska orogena faza*[31]). Područje te faze prostire se na većem dijelu Irske, zatim u srednjoj Engleskoj (Northumberland, Cumberland, Westmorland, Durham i York), Walesu, Škotskoj i na sjeverozapadnom dijelu Skandinavskog poluotoka. Osim toga moramo da naslućujemo kaledonske elemente u dubinama sjevero-njemačke nizine. Ovoj orogenoj fazi za sad ne možemo koordinirati ni jednu grupu mineralnih voda. Razlog tome leži u okolnosti, da u područjima nesumnjivog kaledonskog orogena ima vrlo malo mineralnih voda, a i od tih ni jedna nije potanje istražena u pogledu njezinog sadržaja na teškim metalima.

4. *Variscička orogena faza*[32]). Područje te faze prostire se južno od kaledonskog orogena u oblastima, koje su za vrijeme kaledonskog boranja ostale mirne. Na mnogim je mjestima variscičko gorje pregazilo starije arhajske elemente kao u franceskom centralnom plateau-u, Vogezima, Schwarzwaldu, Alpama i Sudetima. Na tim mjestima nalazimo starije arhajske elemente pomiješane sa novijim variscičkim, kojima se na području Alpa pridružuju danas dominantni još mlađi alpinski elementi. Zbog mlađih tektonskih procesa nalazimo danas variscičke elemente izolirane u pojedine planine, između kojih se veza većinom izgubila. Variscički nabori prostiru se od južne Irske preko južnog Walesa i Cornwala, pa onda prelaze u Bretagnu, gdje se rašljaju ostavljajući među sobom starije arhajske elemente (između armorikanskog masiva, pariškog basina i centralnog plateau-a). Na

[31]) S. von Bubnoff, Geologie von Europa. Bd. II. (1930) 5 [32]) S. von Bubnoff, Geologie von Europa. Bd. II 173.

jugu potonjeg mijenjaju pravac prema NO, vraćaju se sjeverno od češkog arhajskog masiva u svoj prvobitni NW-SO pravac, od kojeg se u Šleskoj odvaja ogranak u pravcu NNE-SSW. Sjeverna se grana pružala po svoj prilici u pravcu NW-SE do donjeckog basina, gdje također ima variscičkih elemenata. Na jugu u području današnjih Alpa jedan se odvojeni ogranak pruža smjerom W-E do Fruške gore. Tragovi variscičkog boranja zamjećuju se i južnije na balkanskom poluotoku.

Variscičkoj o ogenoj fazi odgovaraju mineralne vode druge grupe (Sn). Mineralne vode franceskog centralnog plateau-a, Rippoldsau, Wildbad i Teinach (Schwarzwald), Kissingen (Rhön), Saidschitz (Erzgebirge), Luhačovice (Bijeli Karpati) i Vrdnik (Fruška gora).

4. *Alpinska orogena faza*[33]). Centralni položaj evropskog alpinskog orogena zauzimlju Alpe, koje se u velikom neprekinutom luku protežu od Ligurskog mora prema istoku. Zbog zapreke, na koju je alpinsko boranje naišlo u arhajskoj masi, koju pod panonskom ravnicom naslućujemo i od koje su se na SW sačuvali tragovi u Zagrebačkom masivu, dijele se Alpe prema istoku na dva ogranka: Karpate i Dinaride, od kojih prvi u velikom luku obilaze panonsku ravnicu, da se u Srbiji ponovno združe sa Dinarid ma, koji su zadržali svoj prvobitni SE pravac. Dalje prema SE rastavljaju se ova dva elementa ponovno radi tračke arhajske mase. Sjeverni elemenat sačinjava Balkan i produžuje se dalje prema istoku kao Kavkaz, južni elemenat kao Tauridi prelaze u Malu Aziju. Prema jugu rastavlja arhajska masa, koju naslućujemo u padskoj ravnici Alpe od Apenina, koji kasnije svoj SE pravac mijenjaju u WSW i u Africi stvaraju Atlas, dok prema zapadu igraju franceski centralni plateau i iberska meseta istu ulogu određujući pravac Pirinejima i Betskoj Kordiljeri. Alpinskih elemenata, čija tektonska veza sa glavnim alpinskim sistemom nije još sasvim jasna imamo i dalje prema sjeveru u području Harza, Thürinške šume i Teutoburške šume.

Alpinskoj orogenoj fazi odgovaraju mineralne vode treće grupe (Pb, Zn): Uriage, Levico, Slatina Radenci, Boračova i Očeslavci (Alpe), Hersfeld (Thürinška šuma), Pyrmont (Teutoburška šuma). Nejasni su za sad tektonski odnosi mineralnih vrela: Bagnoles, Birresborn, Kreuznach, Rapportsweiler i Sinzig.

---

[33]) Dr. Leopold Kober, Bau und Entstehung der Alpen. (1923) 1.

Koliko se iz obrađenog dosta oskudnog materijala može da razabere, oskudnog i u pogledu geološke tektonike, a još više u pogledu geokemijskom, postoji prilično jasan paralelitet između karakterističnog sadržaja na teškim metalima u pojedinim mineralnim vodama i tektonskih odnosa mjesta, na kojem te vode izviru. Premda je Prof. *A. Tornquist* već g. 1928. u jednom predavanju održanom u Gasteinu[84]) naglasio važnost ispitivanja mineralnih voda na njihov eventualni sadržaj na teškim metalima, naročito u vezi sa hidrotermalnim porijeklom mnogih rudišta, učinjeno je u tom pogledu dosad veoma malo, pa se jedino u našoj zemlji provode sad sistematska ispitivanja u tom pravcu.

U vezi s tim paralelitetom obiju pojava javlja se prvo važno pitanje: *Postoji li medju njima i uzročna veza i kako možemo da ju protumačimo?*

Danas je općenito prihvaćeno mišljenje, da je čitav niz rudišta nastao izlučivanjem iz pregrijanih vodenih para (pneumatolitičkim putem) ili iz vrelih voda (hidrotermalnim putem). Metali, koji se u tim rudištima izlučuju, potječu iz magme, koja se nalazi u svom posljednjem stadiju kristalizacije. Pri tom je u njihovom izlučivanju zapažena izvjesna pravilnost[85]); Pneumatolitičkim putem nastaju prvo *kasiterit* (SnO_2), a zatim *wolframit* [(Fe Mn)WO_4]. Hidrotermalnim putem nastaju redom: 1. *uranove rudače* [uraninit $(UO_4)_2(UPb_2)$, gilpinit (Cu, Fe)$SUO_7 \cdot 4H_2O$, uranosferit $U_2O_7(BiO)_2 \cdot 3H_2O$], 2. *rudače niklja i kobalta* (millerit NiS, nikelin NiAs, gersdorffit NiAsS, ullmanit NiSbS, chloantit $NiAs_2$, temiskamit Ni_4As_3, kobaltit CoAsS, smaltin $CoAs_2$), 3. *siderit* $FeCO_3$ sa kremenom kao jalovinom, 4. *rudače olova i cinka* (galenit PbS i sfalerit ZnS) sa baritom ($BaSO_4$) i fluoritom (CaF_2) ili kremenom ili pak sa karbonatima (kalcit, dolomit) kao jalovinom, 5. *samorodno srebro* sa kalcitom kao jalovinom, 6. *samorodno zlato i zlatni teluridi* [calaverit $AuTe_2$, sylvanit $AuAgTe_4$, nagyagit $(PbAu_2)(TeS)_2$], u kojima kao jalovina uz kremen dolaze i karbonati kao na pr. rhodochrosit ($MnCO_3$), 7. *rudače antimona* (antimonit Sb_2S_3) sa kremenom kao pretežnom jalovinom i konačno 8. *živine rudače* (cinabarit HgS). Što se većma juvenilne vode približavaju površini zemlje, to više one gube na svojoj temperaturi i svom metalnom sadržaju. Radi toga

---

[84]) Mitteil. der Geolog. Ges. in Wien, 21 (1928) 1 (Sep.). [85]) Dr. F Angel-Dr. R. Scharizer: Grundriss der Mineralparagenese. (1932) 49.

A. Tornquist razlikuje perimagmatička i apomagmatička rudišta[86]. Kod mineralnih voda, koje izviru na površini zemlje dolazi dakako u obzir samo apomagmatička metalizacija.

Onako, kako se sastav rudišta mijenja pravilno u prostoru, mijenja se on pravilno i u vremenu. Tečajem procesa metalizacije mijenja se postepeno kemijski karakter juvenilne vode. Te promjene nisu lokalne prirode, već se prostiru većim područjem. Tako se prema istraživanjima *A. Tornquist*-a[87]) promjene sastava rudišta javljaju istodobno u 140 km dugačkoj rudnoj zoni Gailtalskih Alpa, a isto vrijedi i za 160 km dugačku rudnu zonu kod Ljubljane, pa za područje gradačkog paleozoika, koje se proteže na površini od 400 km². Rudišta, koja je *A. Tornquist* u istočnim Alpama proučavao pripadaju sva alpinskoj orogenoj fazi sa olovom i cinkom kao karakterističnom apomagmatičkom metalizacijom. Ove vremenske razlike u metalizaciji postaju veće, ako uzmemo u obzir veći period vremena. Tako su franceski geolozi[88]) upozorili na razliku između paleozojske kositrene metalicije zapadnog dijela franceskog centralnog plateau-a i miocenske olovne i cinčane metalizacije njegovog istočnog ruba.

Kod mineralnih voda druge grupe, koje sadržaju kositar, pa prema tome pokazuju metalizaciju karakterističnu za paleozojske terene, ne smijemo međutim nipošto uzeti, da se te vode dižu pukotinama, koje bi od paleozoika bile otvorene. Tektonske su pukotine redovno vrlo kratkog vijeka. *A. Tornquist* našao je, da sadanje tektonske pukotine u Gailtalskim Alpama sijeku one, u kojima su se iz juvenilnih voda staložila relativno mlada rudišta Bleiberga i Kreutha. Isto vrijedi u još većoj mjeri za mineralne vode prve grupe.

Kod većine mineralnih voda moramo naprotiv uzeti, da njihova metalizacija nije primarna, već sekundarna, da su te vode svoj sadržaj na teškim metalima primile prolazeći kroz rudišta, u kojima su se ti metali hidrotermalnim putem staložili. Izuzetak čine samo vode, koje izviru u područjima recentne vulkanske djelatnosti. Lijep primjer za ovu potonju pojavu daje nam područje oko vulkana Katmai na Aljašci.[89]) Da vrele mineralne vode mogu polazeći kroz rudišta primiti znatne količine teških me-

---

[86]) Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien. Mathem. naturw. Klasse. Abt. I., **139**, 306 (1930). [87]) Mitteil. der Geolog. Ges. in Wien, **21**, (1928) 4. (Sep.) [88]) L. de Launay, Géologie de la France, (1921) 146 i 157. [89]) Robert F. Griggs, The Valley of Ten Thousand Smokes.

tala pokazuje pokus *S. J. Thugutt*-a[40]), koji je kasiterit, jednu od najteže topivih ruda, zagrijevao sa destilovanom vodom kod 211—215° i dobio koloidalnu otopinu sa 0,00026% krutih tvari. Rudišta, iz kojih su mineralne vode primile svoj sadržaj na teškim metalima, mogu biti sa gospodarskog gledišta posve beznačajna, mogu što više ostati i sasvim nezapažena, ali su ipak svojim sastavom karakteristična za geološki period, u kome su nastala.

S obzirom na okolnost, da ispitivanja mineralnih voda na njihov sadržaj na teškim metalima iziskuju mnogo vremena i dosta su skupa, nadaje se i drugo pitanje: *Je su li ta istraživanja i od nekog šireg naučnog i praktičnog interesa?*

Odgovor je na to pitanje pozitivan. Tu je prije svega medicinski interes. Već je *K. Spiro* u jednom predavanju održanom g. 1925.[41]) istakao važnost mnogih elemenata, koji u životinjskom tijelu dolaze samo u malim količinama, ali su u prkos tome njegov stalan sastavni dio (bakar, cinak). Osim toga *Spiro* je upozorio i na farmakološko djelovanje malih količina nekih teških metala (kositar, olovo). Da i vrlo male količine izvjesnih elemenata mogu imati zamjetljivo fiziološko i farmakološko djelovanje, pokazala su novija istraživanja o jodu. Količina pak joda u većini mineralnih voda iste je veličine sa njihovim sadržajem na teškim metalima. *R. Glénard*[42]) drži, da se specifično terapeutsko djelovanje, koje izvjesne mineralne vode pokazuju, imade da pripiše raznim metalima, među kojima spominje i kobalt i kositar. Racionalna dakle balneoterapija nužno traži, da se teškim metalima u mineralnim vodama u budućnosti posveti veća pažnja.

Drugo područje, kome će ta ispitivanja moći da posluže, je geologija, specijalno tektonika. Tektonski su odnosi u Evropi mjestimice vrlo zamršeni, naročito u onim krajevima, gdje se tektonski pokreti raznih formacija ukrštavaju. To vrijedi osobito za franceski centralni plateau, Vogeze-Schwarzwald, Alpe i češku masu. Mnoga se tektonska pitanja u tim predjelima čisto stratigrafskom metodom uopće ne mogu da riješe. Dalje imade područja, čiji su nam tektonski odnosi sasvim nepoznati, jer su danas duboko pokopana pod nanosima mlađeg tercijara, diluvija

---

[40]) British Chem. Abst. (1932) 1229. [41]) Deutsche Med. Wochenschr. 5, (1925) 633. [42]) C. Z. (1927) I, 765.

i aluvija. Da su ona bila podvrgnuta boranju u staro vrijeme, možemo zaključivati iz činjenice, da su kod svih kasnijih tektonskih procesa igrali ulogu krute nepokretne mase, koja pravac boranju mijenja. Zanimiv primjer pruža nam panonska nizina, koja je danas potpunoma prekrita mlađim sedimentima, ali se već kod varisčičkog, a u još jačoj mjeri kod alpinskog boranja javlja kao starijim boranjem stvrdnula masa, pa prema tome vjerojatno u dubini krije arhajsku jezgru. Drugi nam primjer daje plateau kod Ufe, čiji položaj u tektonskom sistemu danas još nije razbistren. Nedvojbeno je međutim, da je ta masa kod uralskog boranja igrala znatnu ulogu i promijenila prvobitni pravac boranja prema jugozapadu. U tim će krajevima detaljno ispitivanje mineralnih voda, specijalno terma, koje već radi svoje veće temperature moraju da dolaze iz većih dubina uz fizikalne metode (električne i magnetske) biti jedini način, da se odgonetne karakter starijih naslaga.

Konačno će rezultati tih ispitivanja biti od izvjesnog interesa i za historijsku geologiju, koja je danas još sasvim osnovana na paleontološkim principima. Nedavno pokušali su američki geolozi *L. Pirsson i Ch. Schuchert* [48]), da povijest zemlje podijele prema tektonskim principima. Dok nam ispitivanje radioaktiviteta u kamenju i detaljna njihova kemijska analiza (specijalno određivanje urana i olova) daju mogućnost, da starost pojedinih slojeva odredimo u apsolutnim vrijednostima, dotle nam proučavanje pojava metalizacije omogućuje utvrditi relativnu sukcesiju raznih tektonskih pokreta. Time bi uz paleontološku metodu, koja nas međutim u arhajskim, pa i u mlađim visokometamorfnim slojevima potpuno ostavlja na cjedilu, dobili novu kemijsku metodu za određivanje relativne starosti pojedinih slojeva.

---

[48]) L. Pirsson - Ch. Schuchert, Textbook od Geology (1915).

Abstract.

The Occurrence of Heavy Metals in Mineral Waters

by
Stanko S. Miholić.

Older available literature and the investigations of the author concerning the content of heavy metals in European mineral waters show that the mineral waters can be grouped according to their predominant heavy metals in three groups; 1 Waters containing Ni and Co, 2 Waters containing Sn and 3 Waters containing Pb and Zn. Comparison of those groups with their respective geographical distribution has shown that the different groups of mineral waters correspond to different Tectonic phases of the geological past in Europe, the waters of the first group corresponding to the Archean, those of the second to the Hercynian folding and those of the third to the Alpine folding. No group of mineral waters however could be coordinated to the Caledonian folding owing to the fact, that the mineral waters originating in areas where Caledonian folding prevailed (Norway, Scotland) have not been investigated as far as their content of heavy metals is concerned.

Detektor za dokazivanje otrova u vazduhu

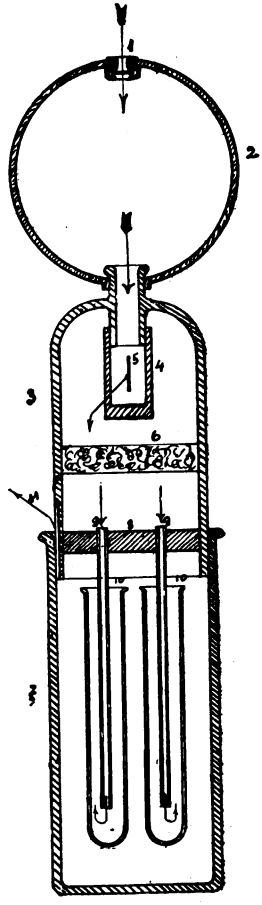
od

N. Muića i D. Keniga.

Prilikom napada iz vazduha sa bojnim otrovima vrlo je važno, da se otrov što brže otkrije, jer od vrste otrova zavisiće i način dezintoksikacije kao i lečenje otrovanih. U koliko se bude brže utvrdilo prisustvo bojnih otrova, u toliko će se moći postići efikasnija zaštita. Zato je potrebno podesna metoda, kojom se može utvrditi prisustvo otrova i indentificirati ga takoreći trenutno. Trebalo bi imati polivalentan aparat t. j. kojim bi se moglo otkriti i raspoznati više bojnih otrova i to u isto vreme. Pored toga aparat da je jednostavan, lako pokretljiv i osetljiv i na najmanje količine otrova.

Aparat za otkrivanje bojnih otrova zove se detektor, a rad, pri tome detekcija.

Mi smo konstruisali jedan prost detektor, vodeći računa o faktorima, od kojih zavisi jednostavna i brza detekcija. Slika 1 pokazuje naš detektor u vertikalnom preseku.



Sl. 1.

Detektor se sastoji iz dva dela. Prvi je gumeni balon sa ventilom za usisavanje i teranje zatrovanog vazduha u detektor, a drugi za apsorpciju otrova. Gumeni balon je na slici označen sa br. 2.

Balon ima dva ventila. Br. 1. ventil sastavljen je iz jednog metalnog dela sa jednom rupicom i jedne pomične okrugle gumene pločice. Umesto ovog ventila može služiti obična okrugla rupa od 2—3 mm. u diametru, koja se prilikom usisanja vazduha začepi prstom, pritisne i onda prst otpusti. Strelica br. 1. pokazuje smer, kojim ulazi vazduh. Drugi ventil označen je brojem 4.

Ovaj ventil sastoji se iz tanke gumene cevi, koja je uzduž zarezana kod br. 5 oštrim nožem. Kad se vazduh pritiskivanjem balona uduva, pomenuti zarez se otvori i odmah se opet zatvori, tako, da uduvani vazduh ne može natrag. Gornji kraj ventila br. 4, gde ulazi vazduh, je otvoren, a donji kraj zatvoren.

Ovim sistemom ventila je postignuto, da vazduh, koji se tera kroz aparat, može da kreće aparatom samo u jednom pravcu (vidi strelice).

Ispod ventila br. 4 nalazi se sloj vate br. 6 koja se po potrebi može odstraniti, a kroz koju prolazi vazduh, da se pročisti od čvrstih čestica (dim, prašina i t. d.).

Br. 3 je stakleni cilinder sa jednim suženim krajem, na koji je nataknut balon. Široki kraj cilindra je spolja ubrušen.

Br. 8 označava gumeni zapušać sa rupicama. U svaku rupicu je umetnuta po jedna staklena cev br. 9.

Br. 7 je cilindrični sud, u koji su smeštene epruvete br. 10, sa raznim reaktivima na bojne otrove. Na svakoj epruveti je označeno, kakav reaktiv se u njoj nalazi. Na otvorenom kraju iznutra je cilindar ubrušen radi spajanja sa cilindrom br. 3.

Uduvani vazduh prolazi kroz staklene cevi br. 9 do reaktiva u kojima se otrov apsorbuje. Reakcija se opaža po izvesnim promenama (reaktiv menja boju, stvara talog i t. d.).

Na mestu, gde su spojena 2 cilindra, nalazi se mali otvor br. 11, za izlazak suvišnog vazduha u smeru strelice.

Detektor je stavljen u kožnati prsten i kajišom se može vezati na dotičnu osobu, on je dakle lako pokretljiv, a pri tome ruke ostaju slobodne. U rukovanje aparatom svaki se, i bez naročite spreme, može uputiti.

Kad detektor hoćemo staviti u funkciju, jednom rukom se pritiskuje balon radi usisanja vazduha. Na reaktivima se posmatraju promene, koje se pojavljuju, ako je vazduh otrovan.

Ovim detektorom se vrlo jednostavno i brzo konstatuje ma koji otrov u vazduhu, a i više otrova u isto vreme. Aparat je dakle polivalentan, upotrebljiv i za dokazivanje minimalne količine otrova, pošto se usisanjem vazduha koncentracija otrova povećava. Aparat svaki može lako napraviti u svom laboratorijumu.

Naš detektor, premda izgleda tako, da je predestiniran za apsorbiranje gasova, može da se upotrebi i za raspršene tečne

i krute otrove, koji u obliku mikroskopski finih čestica lebde u vazduhu.

Ispravnost detektora može se proveriti na pr. na sledeći način, kako smo ga mi ispitali.

Jedna epruveta sa reagensom na Cl (rastvor KJ + malo rastvora škroba) metnuta je u detektor, a druga epruveta sa istim reagensom stavljena je van detektora. Reakcija (modra boja) pojavila se odmah posle nekoliko pritiskivanja balona, a u epruveti van detektora dugo se nije pojavila modra boja.

Pored ovoga detektora nosi se u malom kavezu miš ili mala ptica, kao životinjski detektor. I ovaj se može kajišom vezati na osobu, koja vrši detekciju. Prema kretanju i osećanju miša može se zaključiti, da li je otrov prisutan ili ne. Opažanja na životinji provere se gore opisanim hemijskim detektorom.

Hemisko Odeljenje Higijenskog Zavoda u Skopiju. Direktor dr. M. Rankov.

Примљено 25 јуна 1933 г.

Из Хемиског друштва Кр. Југославије.

Уредништво „Гласника" је примило од Међународног уреда за хемију (Office international de chimie, 49, Rue des Mathurins Paris 8-e) доле наведени циркулар с молбом да га објави у Гласнику. Схватајући велики значај Међународног уреда за хемију, Уредништво ће се старати да и у будуће обавештава своје читаоце о раду овог Уреда.

Међународна организација хемиске стручне литературе.

Питања, која се односе на стручну литературу, постала су у току последњих времена све важнија и важнија. Научни и технички радови јављају се са свих страна у таквом броју, да појединим истраживачима постаје све теже наћи оно што им треба. Многе институције баве се непрекидно регистровањем, класификовањем и распростирањем стручне литературе. Координација рада ових институција на међународној основи постала је потребна, да би им дозволила да остану у могућности да изврше свој задатак.

Што се тиче области хемије, године 1932. учињен је један корак у напред на пољу научне и техничке литературе уласком у акцију Међународног Уреда за Хемију, основаног међународном конвенцијом, а чије је седиште у Паризу.

Његов први посао је био да сазове конференцију стручњака, којој су присуствовале ове личности: г.г. F. Donker Duyvis, члан патентног уреда у Хагу; P. Dutoit, професор Универзитета у Лозани; F. Haber, директор Цар Виљемовог Института за физичку хемију и електрохемију у Берлину; E. Hauser, члан Академије наука у Мадриду; Ch. Marie, генерални секретар међународног одбора за годишње таблице константа у Паризу; N. Parravano, италијански академик, претседник националног хемиског комитета у Риму; G. Peny, претседник Савеза белгиске хемиске индустрије у Брислу; J. C. Philip, професор, Imperial College of Science and Technology, у Лондону.

На овој конференцију експерата примљен је извесан број предлога, при чему су утврђена три главна задатака Уреда:

I. — Учинити приступачнима свима заинтересованим научне радове, који већ постоје и који се налазе скупљени у разним центрима, библиотекама и збиркама;

II. — Упутити хемиску литературу, која је у току стварања, путевима, који ће олакшати њено регистровање, њено одржавање и њено распростирање, на начин који буде признат као најбољи;

III. — Осигурати координацију између литературе, која се односи на хемију и оне, која се односи на друге науке у смислу опште научне литературе.

Захваљујући овим разним акцијама, они који се служе стручном литературом видеће како се систематски и прогресивно остварује у свету једна практична и рационална хемиска литература, која ће бити способна да се све боље и боље саображава њиховим потребама.

Нова секција друштва у Крушевцу.

14 јуна о. г. основали су у Крушевцу чланови Хемиског Друштва Кр. Југославије, запослени у Заводу „Обилићево", секцију друштва под именом Секција Обилићево-Крушевац. Секција има 30 чланова. За председника секције изабран је др. инж. *Радомир Николић*, за потпредседника дип. хем. *Радивоје Максимовић*, за првог секретара инж. *Кајетан Павлетић*, за другог секретара инж. *Живан Панковић*, за благајника инж. *Стеван Гајић*. Секција је израдила своје статуте који су потврђени од Управе Хемиског друштва Кр. Југославије у Београду и одпочела свој редован рад.

Errata.

На страни 8 Гласника хемиског друштва Кр. Југославије књ. 4 (1933), четврти ред одоздо место **24,22** за атомску тежину магнезијума треба ставити **24,32**.

Исту исправку треба учинити и на посебном отиску атомских тежина.

Пажња ауторима.

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

проф. **Н. Пушин**, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $^1/_2$ 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* 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 $^1/_2$ табака — 50 дин., од 1 табака — 75 дин.,
„ $1^1/_2$ 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 $^1/_2$ 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 izrađeni 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.

Svakih 50 otisaka više staju:

članci do $^1/_2$ tabaka — 50 din., od 1 tabaka — 75 din.
„ $1^1/_2$ tabaka — 100 din., od 2 tabaka — 125 din.

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одговорни уредник проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — Бранкова ул. 20.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 4. 1933. Свеска 3.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. ПУШИН.

Помоћник уредника:
др. Р. ЖИВАДИНОВИЋ.

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

Rédacteur en chef:
prof. N. PUŠIN.

Rédacteur:
Dr. R. ŽIVADINOVIĆ.

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

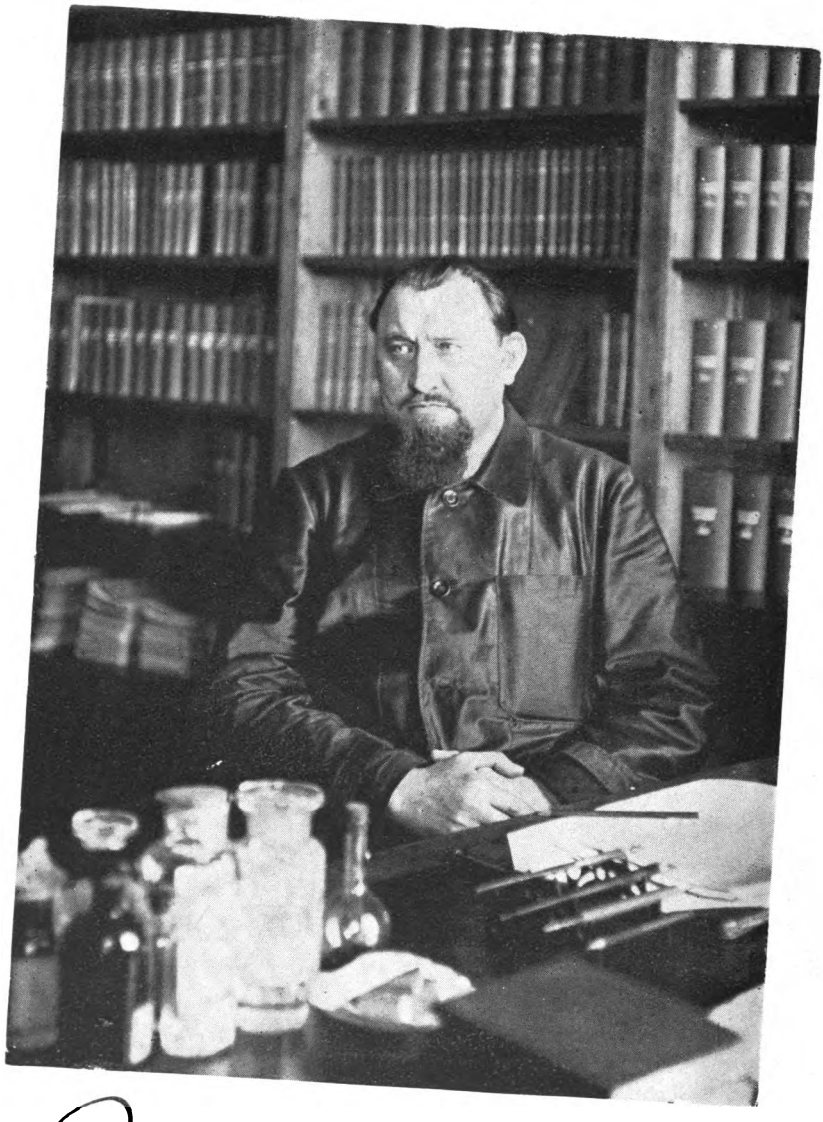
БЕОГРАД
1933

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једновремено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

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

САДРЖАЈ:



Prof. Franz Burbaumer

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Књига 4. 1933. Свеска 3.

Prof. Fran Bubanović.

Povodom pedesetgodišnjice rođenja.

Prof. Fran Bubanović rodio se u Sisku 19. novembra 1883., gdje je i svršio osnovnu i srednju školu, dok je univerzitetske nauke polazio u Zagrebu studirajući kemiju, zoologiju, botaniku i mineralogiju. Po završetku studija bio je asistent kod Prof. Janečeka (1905), profesor kemije na realnoj gimnaziji u Bjelovaru i Zagrebu, zatim docent na filozofskom fakultetu (1914), i konačno profesor medicinske kemije na novostvorenom medicinskom fakultetu univerziteta u Zagrebu (1918).

Kako se u Bubanoviću već zarana probudio interes za biokemiju, a naučni se rad u Zagrebu u ono vrijeme kretao gotovo sasvim na području anorganske i analitičke kemije, pošao je Bubanović u tri navrata u inostranstvo, da se u biokemiji prvo izob azi, a zatim usavrši. Tadanja kr. zemaljska vlada za Hrvatsku, Slavoniju i Dalmaciju ispravno je shvatila sposobnost i spremu Bubanovićevu, pa mu je svaki put pomogla i materijalno. Prvi put (1909) otišao je Bubanović u Holandiju (Groningen) Prof. H. J. Hamburgeru, drugi put (1913) u Švedsku (Stockholm) Prof. Svante Arrheniusu, a treći put (1917) u Austriju (Beč) Prof. O. Fürthu.

Plod njegovog boravka u inostranstvu bio je niz radova iz biokemije: La perméabilité physiologique des globules rouges, spécialement vis-à-vis de cations; L'influence de l'iodoforme, du chloroforme et d'autres substances solubles dans la graise sur la phagocytose; Ueber den Blutfarbstoffaustritt unter dem Einfluss des Kohlenmonoxydes; Ueber den Einfluss der fettlöslichen Stoffe auf die Viskosität und die Oberflächenspannung zwischen Olivenöl und wässerigen Lösungen der fettlöslichen Substanzen; Verteilung, Hemmung und Beschleunigung bei der Hämolyse; Ueber Molekülkomplexe in Lösungen und über die Verteilung

einiger Körper zwischen Benzol und Wasser; Ueber den Carnosingehalt des normalen und pathologisch veränderten menschlichen Herzmuskels; Untersuchungen über die Diffusionsvorgänge in Gallerten; Untersuchungen über die Gehirnlipoide in der Oellösung. Ove radove izradio je Bubanović dijelom sam, a dijelom u zajednici sa Hamburgerom, Arrheniusom i Fürthom.

Najveće zasluge međutim stekao je Bubanović na jednom drugom polju, a to je popularizacija kemijske znanosti. Na tom je području u nas dosad vrlo malo urađeno, pa i ono malo pokušaja, što ih ima, većinom su prevodi stranih pisaca (Roscoe, Ostwald). Bubanovićeva popularna djela odlikuju se i zgodnim izborom materijala i savjesnom obradbom i originalnim pjesničkim stilom, koji djelu daje osim stručne i znatnu književnu vrijednost. Ovamo spadaju: Slike iz kemije (1917), Kemija živih bića (1918) i Iz moderne kemije (1929).

Posljednje je veće djelo Bubanovićevo udžbenik: Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije u tri velike sveske (1930—1931). Djelo skroz je moderno, što vrijedi naročito za neke partije organske kemije, ima iste stilističke odlike kao i njegova popularna djela, istu epsku dikciju, pa se za to čita veoma prijatno i lako. Idući namjerice za jasnim i slikovitim prikazivanjem, morao je Bubanović nužno do izvjesne mjere žrtvovati onu preciznost i preglednost, koju nalazimo primjerice kod boljih njemačkih i engleskih udžbenika, čije čitanje s druge strane baš za to ne predstavlja nikakav užitak, već težak i naporan rad. Uza sve to ovaj nedostatak preglednosti ne umanjuje književne vrijednosti Bubanovićevom udžbeniku.

Svojom vedrom društvenošću, iskrenom susretljivošću i svojom stručnom spremom, radi čega su ga se još pred nekoliko godina rado sjećali njegovi bivši švedski drugovi u Nobelovom institutu u Stockholmu, gdje je pred gotovo dvadeset godina radio, skupio je Bubanović oko sebe krug saradnika i stvorio tako biokemijsku školu, a svoj institut učinio, koliko to naše skučene prilike dopuštaju, ognjištem kemijske nauke, doduše malim, ako se usporedi sa centrima kemijske nauke u inostranstvu, ali ipak znatnim i važnim, ako se poredi sa svim onim, što je u nas na kemijskom području dosad stvoreno.

S. Miholić.

Легуре галијума са алуминијумом

од

Н. А. Пушина и В. Стајића.

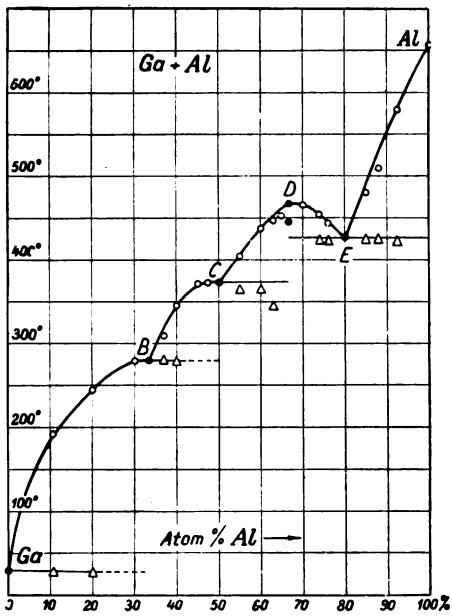
Метода рада која је примењена приликом испитивања галијумових легура, приказана је у нашем претходном чланку [1]). Напоменућемо, да су испитивања легура галијума са алуминијумом вршена у уским порцеланским цевима, које су са једне стране биле затопљене. Помоћу танког живиног термометра са малом куглом одређиване су ниже температуре топљења, а високе помоћу термоелемента. Одређена је потпуна крива расхлађења за сваку појединy легуру. Због високе цене галијума рађено је са малим количинама легура: за цео систем галијум-алуминијум утрошено је само 8 gr. галијума. Да би се што више смањила брзина хлађења приликом одређивања криве расхлађења предузете су специјалне мере, а ради веће сигурности свака крива расхлађења одређивана је три пута. У прошлом је чланку већ наведено да галијум даје са алуминијумом три одређена једињења. Детаљнији резултати система галијум-алуминијум наведени су у табели 1, док је цео дијаграм стања истог система приказан на сл. 1.

ТАБЕЛА 1.

Атом % алуминијума	Температура		Атом % алуминијума	Температура	
	испадања првих кристала	потпуног счвршћавања		испадања првих кристала	потпуног счвршћавања
0	29,9	29,9	63	447,5	344
10,6	192	27	65	453,5	—
20	241	26	66,7	α-модиф. 467 β-модиф. 447	467 447
30	280	—	70	467	—
33,3	281	281	74	455	424,5
37	310	280	76	446	423
40	346	278	80	428	428
45	372,5	—	85	480	424,5
47,5	373,5	—	88	515	424,5
50	374	374	92,5	580	422
55	405	364	100	657	657
60	437,5	364			

[1]) Н. А. Пушин, С. Степановић и В. Стајић, Гласник Хем. Друштва 3, 189 (1932).

Дијаграм стања система галијум-алуминијум, као што се из слике 1. види, састоји се из четири гране. Грана Ga-B пружа се од чистог галијума па све до концентрације од 33,3 мол.% алуминијума. На температури од 281° налази се прелазна тачка. На овој грани испадају кристали једињења $AlGa_2$. Као што криве расхлађења показују, потпуно се счвршћавају легуре у интервалу 0 — 33 мол.% алуминијума на температури, која лежи близу температуре кристализације чистог галијума. Из ових се крива расхлађења може закључити: 1) да је растворљивост алуминијума у галијуму, у колико у опште постоји, врло мала, пошто не изазива никакво знатније снижење температуре кристализације галијума, и 2) да се стварају чврсти раствори једињења $AlGa_2$ у чистом галијуму.



Сл. 1.

Друга грана B-C пружа се од 33,3 до 50 мол.% алуминијума. Последњој концентрацији одговара прелазна тачка на 374°. Дуж ове гране испадају кристали једињења AlGa. Кристали овог једињења, при вишку галијума, прелазе у кристале $AlGa_2$, као што је и примећено код легура од 37 и 40 мол.% алуминијума.

Трећа грана CDE од 50 до 80 мол.% алуминијума карактеризује се присуством једног максимума код 66,6 мол.% алуминијума. Максимум указује на то, да је се образовало једињење састава Al_2Ga, које се топи на 467°. За ово једињење справљане су три пута нове легуре и девет пута је одређена крива расхлађења. На свим кривама расхлађења појавила су се по два застоја: један дужи на 467°, који одговара температури топљења једињења Al_2Ga, и један краћи на 447°, који по свему, како изгледа, указује на прелаз горе по-

менутог једињења у другу модификацију. Стога је потребно разликовати код једињења Al_2Ga две модификације: β-модификацију, која је стабилна између 467—447° и α-модификацију која је стабилна испод 447°.

На концентрацији од 80 мол.% алуминијума и на температури од 428° сече се грана CDE у једној еутектичној тачци са четвртом граном E-Al, која иде од 80 мол.% алуминијума па све до чистог алуминијума.

Из горе наведеног може се закључити да галијум са алуминијумом ствара три једињења: једно стабилно — Al_2Ga, и два мање стабилна AlGa и $AlGa_2$.

Као што је познато, галијум, као један од најближих аналога алуминијуму, ствара једињења која су по своме карактеру врло слична алуминијумовим једињењима, као н.пр. амфотерни хидроксид $Ga/OH/_3$, алаун $KGa/SO_4/_2 . 12\ H_2O$ итд. Стога може на први поглед мало чудновато изгледати да галијум са алуминијумом не даје изоморфне смеше (мешане кристале) већ ствара једињења сингуларног карактера. Међутим мора се узети у обзир да се по положају у својој периоди галијум разликује од алуминијума. Он се наиме не налази на почетку периоде већ у другој половини и стога се може сматрати више као прелаз ка неметалима: њему следују у периоди Ge, As, Se и Br. Овоме одговара и знатна разлика у електродном потенцијалу између галијума и алуминијума. По *Latimer*-у и *Greensfelder*-у [2]) нормални потенцијал за алуминијум је $(Al \rightarrow Al^{\cdot\cdot\cdot}) = -1{,}69$ волта. Међутим *Richards* и *Boyer* [3]) нашли су вредност за електродни потенцијал галијума $(Ga \rightarrow Ga^{\cdot\cdot}) = -0{,}48$ волта. Из овога се види, да постоји велика разлика између електродног потенцијала галијума и алуминијума, која износи око 1,2 волта. Тиме се може објаснити њихова способност да стварају једињења.

Извод.

Помоћу методе термиске анализе испитан је дијаграм стања система галијум-алуминијум. Доказано је, да ови ме-

---

[2]) W. M. Latimer a. B. S. Greensfelder, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2202 (1928). [3]) T. W. Richards a. S. Boyer, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 274 (1921).

тали стварају 3 једињења: $AlGa_2$ које се топи на 281°; AlGa— топи се на 374° и Al_2Ga — топи се на 467°. Код последњег једињења јављају се две модификације: β—између 467 и 447° и α—испод 447°.

Завод за физичку хемију и електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Résumé.

Les alliages du gallium avec d'aluminium

par

N. A. Pouchine et V. Stajić.

Les auteurs ont étudié par la méthode d'analyse thermique le diagramme d'état du système: gallium-aluminium. Ils ont démontré que ces métaux forment trois combinaisons différents: $AlGa_2$, qui fond à 281°; AlGa qui fond à 374° et Al_2Ga, qui fond à 467°. Le dernier composé existe sous forme de deux modifications: α-entre 467° et 447° et β-au dessous de 447°.

Institut de chimie physique et de l'électrochimie, Faculté Technique de l'Université. Beograd.

Примљено 23 новембра 1933 г.

О флуоресценцији једног новог органског једињења

од

С. Шљивића и С. Лебедева.

САДРЖАЈ. Испитан је спектар флуоресценције једне нове органске супстанце, који се одликује својом интензивношћу и у разблаженим растворима. Како ови раствори изгледају потпуно провидни и необојени, а секундарни спектар има отворено плаву боју, дакле лежи у видљивом делу, то су они много погоднији од кинин-сулфата, петролеума и др., за показивање огледа о флуоресценцији. Уопште ово тело даје један редак пример необично интензивног секундарног светљења код необојених раствора.

Дејствујући концентрованом сумпорном киселином на еквимолекулске количине карвакрола и јабучне киселине[1]), добија се једна жућкаста смоласта маса која искувана са водом прелази у чврсто тело. Ако се награди алкални раствор ове масе он и у веома разблаженом стању у води, алкохолу и глицерину даје необично интензиван и леп флуоресцентни спектар. Због те интензивности емисионог спектра који се простире чак до црвеног, и због тога што је раствор потпуно провидан у јако разблаженом стању, изгледало нам је интересантно да га у следећем опишемо.

Експериментални део.

Флуоресценција овога тела испитивана је субјективно и објективно, Цајсовим ручним спектроскопом и Хилгеровим спектрографом. На раствор који се налази у суду са план-паралелним зидовима, пада узак сноп паралелних зракова живине или угљене лучне лампе, а секундарно светљење по-

---

[1]) Тачан начин добијања овога тела који је доста компликован, као и његове друге особине описаће један од нас другом приликом.

сматрано је или фотографисано нормално на правац примарних зракова. Пошто у раствору нема суспендованих делића, то нам дифузна светлост није могла сметати, па ипак често смо употребљавали методу комплементарних филтрова, нарочито за тачно одређивање граница флуоресцентног спектра. За испитивање утицаја ултраљубичастих зракова служили смо се кварцним сочивима и епруветама.

Резултати.

Концентрован раствор овога тела изгледа мрко жут. Ако на њега падају сви зраци живине кварц лампе он флуоресцира у границама од 6450—4425 А, али је флуоресценција ограничена само на површински слој. Површинска флуоресценција још боље се запажа ако се између светлосног извора и раствора стави Вудов филтар који апсорбује све зраке у видљивом делу спектра а пропушта ултраљубичасте великих таласних дужина. У Вудовој светлости концентрован раствор флуоресцира приближно у истим границама, које су горе поменуте.

Знатно разблаженији раствор (А) који садржи око 7 g. смоле на литар воде са додатком од 20 ccм NaOH флуоресцира такође у истим границама, а апсорбује у видљивом делу спектра почев од 4920 А па надаље ка љубичастом, у дебљини слоја од 1 см. И овде су границе означене за површинску флуоресценцију, која код свих ових раствора има отворено зелену боју.

Раствор (В) који садржи 0,1 g тела на литар воде апсорбује зраке таласне дужине мање од 4540 А. У белој светлости флуоресцира зеленкасто плаво у границама од 6300 до 4358 А. Ако примарна светлост садржи само зраке таласних дужина од 4360—4046 (филтар са амонијачним бакра сулфатом) бочно посматран флуоресцентни спектар лежи у границама од 6050 до 4550 А. Флуоресценција изазвана помоћу Вудовог филтра простире се од 6000—4450 А. У слоју дебљине 2 см. запажа се на месту улаза примарни зракова да течност флуоресцира опално плаво, а на месту излаза тих зракова флуоресцира зелено. Плаву флуоресцентну светлост изазивају у главном зраци живине лампе таласне дужине 4046 и 3983 А, које апсорбује танак слој течности, а зелену углавном линије 4358

и 4347 А, што је потпуно у складу са Стоковим законом.

При концентрацији од 3,5 10^{-3} g тела на литар воде, овај раствор и у слоју од неколико см. дебљине изгледа необојен и пропушта све живине линије без слабљења (субјективно ценећи). Изазван примарном белом светлошћу он флуоресцира отворено плаво, као опал. Секундарни спектар простире се непрекидно од 6310 до 4390 А а најинтензивнији је око 4950 А. Таласне дужине које изазивају флуоресценцију су исте као и код концентрованијих раствора.

У алкохолном раствору а при истој концентрацији, дужина флуоресцентног спектра је нешто мања и максимум светљења је померен ка црвеном.

Закључак.

Флуоресценција овога тела важна је због своје интензивности, због велике дужине секундарног спектра који се сав налази у видљивом делу, и због тога што се обе ове особине ретко налазе заступљене код необојених раствора. Ови раствори су нарочито погодни за демонстрацију флуоресценције.

Спектрограф којим су вршена ова испитивања заједнички је дар Рокфелерове Фондације и Фонда Луке Ћеловића Физичком заводу.

Из Физичког и Хемиског завода Универзитета у Београду.

Résumé.

Sur la fluorescence d'un nouveau composé organique

par

S. Schlivitch et **S. Lebedeff.**

En traitant par l'acide sulfirique le carvacrol et l'acide malique il se forme un produit résineux jaunàtre, qui bouilli avec de l'eau donne un corps solide qui sera décrit ailleurs.

Ce produit résineux en solutions étendues avec de l'eau,

alcool etc en présence de faibles quantités d'alcali paraît complétement incolore mais possède une fluorescence particulièrement intense dans le spectre vlsible. La solution plus concentrée (environs 7 gr. par litre d'eau) absorbe depuis 4920 A vers le violet et sa fluorescence superficielle s'étend de 6450 à 4425 A.

Une solution qui contient 10^{-4} g/cm^3 absorbe toutes les longueurs d'onds à portir de 4540. Sous les radiations totales d'une lampe à mercure en quartz elle donne un spectre de fluorescence bleu verdâtre s'étendant de 6300 à 4555 A. Ce spectre secondaire superficiel se trouve entre 6370 et 4358 A.

En solution plus étendue encore ($3{,}5.10^{-6}$ g/cm^3) qui paraît competèment incolore, les radiations totales de la lampe en quartz excitent une fluorescence bleu opale, également très intense et c ntinue dans les limites de 6310 à 4390 A. avec maximum d'intensité dans la partie verte du spectre. Cette solution étant incolore, et à cause de l'intensité du spectre d'emission parait particulièrement indiquèe pour les expériences de cours.

Примљено 16 новембра 1933 г.

Studije o procesu taloženja.

I. O taloženju srebra klorida, bromida i jodida

od

Bože Težaka.

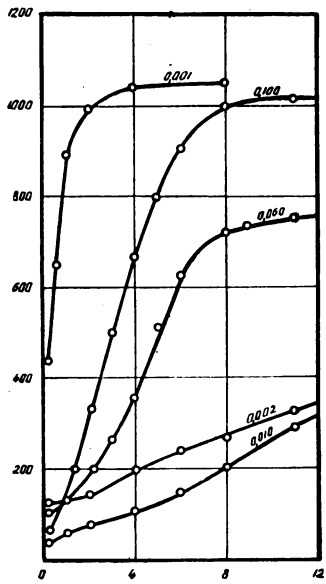
Stvaranje taloga kod približno ekvivalentnih koncentra-ija reakcionih komponenata studirano je već vrlo temeljito (P. P. von *Weimarn*, *S. Odén* i dr.), no iskustva stečena kod tih radova ne mogu se direktno primeniti na one procese taloženja, gde je taj odnos promenjen. Kako je poslednji slučaj daleko češći, to svakako zaslužuje i naročitu pažnju. Poznato je, da je neke pojave iz analitičke i koloidne kemije teško dovesti u sklad s činjenicama konstatovanim kod prvo spomenute grupe taloženja. U tim slučajevima morali bi svakako uzeti u obzir uz topivost i uticaj adsorpcionih slojeva, odnosno električnih naboja na stvaranje taloga. Da ti faktori mogu biti od presudne važnosti za proces taloženja pokazaće nam sledeći eksperimenti, koji nam daju vrlo karakterističnu zavisnost između brzine taloženja i koncentracije reakcionih komponenata.

Eksperimentalni deo.

Kod sledećih određivanja uvek smo brzo pomešali u epruveti po 5 ccm otopine srebro nitrata s jednakim volumom otopine jednog od kalium halogenida (KCl, KBr ili KJ). U glavnom izveli smo uvek po dve serije eksperimenata; kod svih primeraka jedne serije bila je koncentracija otopine kalium halogenida konstantna; kod druge pak serije imali smo uvek jednaku otopinu srebro nitrata. U prvom slučaju menjali smo koncentracije srebro iona u intervalu od 0,100 do 0,0005 n, dok smo u dru-

gom jednako varirali koncentracije halogenog iona. Neposredno posle mešanja komponenata reakcije merili smo mutnoće sistema pomoću Zeiss-ovog nefelometra (Trübungsmesser-a) u kombinaciji sa Pulfrich-ovim fotometrom. Kod merenja upotrebili smo svetlozeleni filtar oznake L II.

Naša slika 1 prikazuje nam vremenske mutnoće naših sistema; apcise predstavljaju vreme u minutama, dok su ordinate odgovarajuće mutnoće. Prvo očitanje izvršili smo uvek 15—20 sekundi nakon mešanja reakcionih komponenata; dalnje promene mutnoće registrovali smo u jednominutnim razmacima.

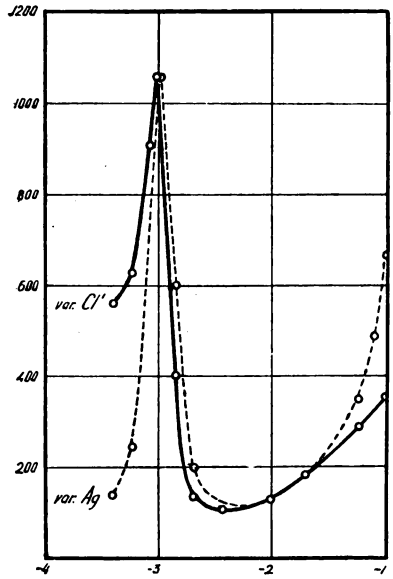


Sl 1.

Slika 1 daje nam vremensku zavisnost mutnoće kod raznih sistema, gde je jedna komponenta reakcije bila 0,001-molarna otopina kalium klorida, dok nam brojevi iznad pojedinih krivulja daju koncentracije otopina srebro nitrata. Temperatura promatranih sistema bila je 23° s maksimalnim varijacijama od 1°. Epruveta s reakcionim sistemima bila je celo vreme merenja osvetljena.

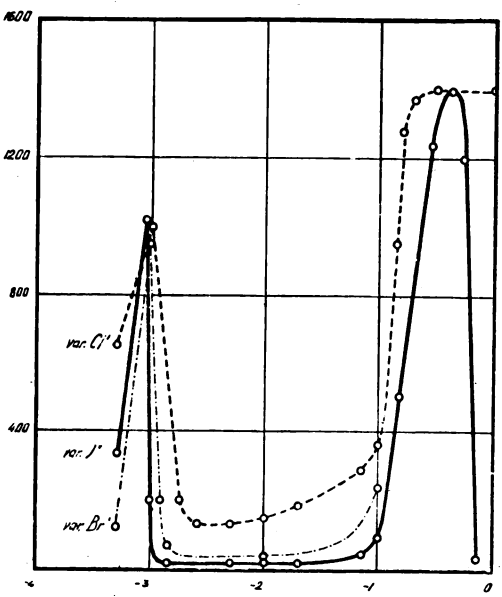
Jednaka određivanja su izvedena kod sistema, gde smo menjali koncentracije kalium klorida, ostavljajući uvek koncentraciju srebro iona konstantnom (0,001 n). Kako je mutnoća sistema nakon stanovitog vremena vrlo karakteristična za upotrebljene koncentracije, to smo i mi, radi boljeg upoređenja, izneli rezultate obih serija na slici 2. Vreme, nakon kojega su očitani ordinatama predstavljeni stepeni mutnoće, bilo je uvek 4 minute. Apcise su logaritmi koncentracija: (1) otopina srebro nitrata (iscrtkana krivulja) i (2) otopina kalium klorida (izvučena krivulja). Ovde se sada vrlo lepo razabire, da u području koncentracija od 0,060 do 0,002 n imamo 4 minute nakon mešanja koloidne otopine. Kod toga primećujemo, da prema našim rezultatima suvišak klor iona više sprečava taloženje, nego suvišak srebro iona.

Da uporedimo stvaranje taloga srebro klorida prema dru-



Sl. 2.

gim srebro halogenidima, mi smo izveli određivanja mutnoće kod stvaranja srebro bromida i jodida na jednaki način kao kod primeraka slike 1. Rezultati su prikazani slikom 3. Ordinatama naznačene relativne mutnoće bile su očitane, jednako kao i kod rezultata slike 2., 4 minute iza mešanja komponenata reakcije. Na slici 3 imamo također mutnoće sistema KCl-$AgNO_3$ i KJ-$AgNO_3$ u području koncentracija od 0,100 do 1,000 n. Sistemi s komponentom jod iona prikazani su izvučenom krivuljom; brom iona krivuljom: tačka-crta, i konačno klor iona iscrtkanom krivuljom. Koncentracija srebro nitrata bila je kod svih, slikom 3, prikazanih sistema: 0,001 n.



Sl. 3.

Diskusija.

Počevši s uporedbenim razmatranjem taloženja srebro klorida, bromida i jodida, prvo je što moramo primetiti, da nemamo skoro ništa od efekta očekivanog prema *Weinarn*-ovom odnosu između topivosti i stvaranja taloga. Sva tri maksimuma brzine stvaranja taloga: srebro klorida, bromida i jodida, padaju skoro

na istu tačku pače i kod ekvivalentnog odnosa komponenata reakcije. U području pak velikih koncentracija jod odnosno klor iona, imamo u prvom redu znatno smanjenje intervala koncentracija, koje omogućuju brzo stvaranje taloga srebro jodida, kod upoređenja sa stvaranjem srebro klorida. Ovde je dakle jasno, da za naše rezultate mora biti odgovoran neki drugi faktor, a ne direktno topivost. Osobito je upadljivo kod naših eksperimenata, da osim očekivanog maksimuma mutnoće u području velikih koncentracija jedne od reakcionih otopina (prema produktu topivosti), imamo još jedan maksimum kod približno ekvivalentnog odnosa reakcionih komponenata. Kako ekvivalentni odnos osigurava i približavanje izoelektričnoj tačci primarnih partikula, to nam i taj maksimum mora biti potpuno razumljiv. Mi se naime udaljujući od ekvivalentnog odnosa skoro jednako udaljujemo i od izoelektrične tačke; primarne partikule taložene supstance, koje se nalaze u koloidnom disperzitetu, dobivaju kod toga sve veći naboj usled sve veće adsorpcije suvišnih reakcionih iona, i — srazmerno — viši stepen stabilnosti. Da na stabilnost u prvom redu i najjače deluju oni adsorbovani ioni, koji su što sličniji ionima kristala-adsorbensa, izložili smo na drugom mestu [1]). Postojanje maksimuma brzine stvaranja taloga potpuno je dakle razumljivo kod ekvivalentnih odnosa. To, što smo mogli konstatovati, da naš maksimalni stepen mutnoće odstupa nešto primetljivije kod srebro jodida od tog odnosa, opet je nužna konzekvenca opažene činjenice, da je izoelektrična tačka srebro jodida pomaknuta nešto na stranu većih koncentracija srebro iona [2]). Mi smo kod naših eksperimenata mogli konstatovati, da svi halogeni ioni premašuju po svom stabilizacionom efektu srebro ion, te tako možemo očekivati, da će sličan pomak izoelektrične tačke kao kod srebro jodida, samo u manjoj meri, biti i kod bromida i klorida. Interesantan je također fakat, da kod suviška srebro iona (koncentracija halogenih iona manja od 0,001 n) imamo najveći stabilizacioni efekt na česticama srebro bromida. Prema rezultatima na strani većih koncentracija halogenih iona, očekivali bi, da će stabilizacioni efekt srebro iona biti veći na srebro jodidu, nego na srebro bromidu. To možemo tumačiti ti-

---

[1]) B. Težak, Koll.-Ztschr. **59**, 158 (1932). [2]) H. R. Kruyt u. P. C. van der Willigen, Z. physikal. Chem. **139**, 53 (1928). Citirani autori tumače taj fakat preferencijalnom adsorpcijom OH-iona; mi držimo, da je uzrok u razlici adsorbiliteta jod i srebro iona (razlika u ionskom radiju i deformabilitetu).

me, što srebro bromid, kao i klorid, poseduje kristalnu rešetku natrium klorida (svaki negativni ion okružen sa šest pozitivnih iona), dok srebro jodid ima strukturu cinkovog sjajnika (svaki negativni ion okružen s četiri pozitivna iona), pa su prema tome i adsorpcioni slojevi obzirom na razmeštaj adsorbovanih iona različni.

S većim stabilizacionim delovanjem jod iona prema klor i brom ionima sigurno je u vezi i ograničenost koncentracionog intervala kod oba naša maksimuma. Kod najvećih upotrebljenih koncentracija jod iona 0,70 n) nastaju verojatno vrlo sitni, kompleksu slični, amikroni. Za stvaranje tih kompleksa mogli bi uzeti da su odgovorni odnosi izneseni u razmatranjima *Wo. Ostwald*-a i *Buzágh*-a [8]). Ovi su autori naime naglasili vezu veličine čestica sa stereokemijskom i stehiometrijskom strukturom. Odnos između stereokemijskog i stehiometrijskog sastava bio bi funkcija broja sastavnih elementarnih kristalnih jedinica. Kako kod našeg povećanja koncentracije kalium jodida dolazi do sve većeg broja taložnih centara, to možemo predpostaviti momenat, da primarne čestice taloga budu manje od kritične dimenzije za stehiometrijski odnos, i u takovoj dimenziji stabilizovane. Adsorpcioni sloj jod iona predstavljaće u tom slučaju pravu kemijsku vezu, i tako se neće naš amikron ni u koliko razlikovati od pravog kompleksa. Tim prilikama mogli bi dakle protumačiti i naš minimum u maksimalnim upotrebljenim koncentracijama.

Izvod.

Našli smo, da kod sistema, gde menjamo koncentraciju jedne reakcione komponente, ostavljajući drugu konstantnom, imamo dva izrazita maksimuma u brzini stvaranja taloga. Maksimum, koji se nalazi prlbližno kod ekvivalentnog odnosa reakcionih komponenata u vezi je s izoelektričnom tačkom primarnih čestica taložene supstance. Drugi maksimum, kod većih koncentracija, uslovljen je brzim stvaranjem taložnih centara odnosno primarnih partikula, koje se agregiraju pre, nego što je moguće da adsorpcioni slojevi stranih iona istaknu njihov individualitet. U

[8]) Wo. Ostwald u A. v. Buzágh, Koll.-Ztschr. 47, 314 (1929).

području minimuma, kod najvećih koncentracija, imamo verojatno stvaranje kompleksa ili kompleksu sličnih amikrona. Kao primarni stadij taloženja imali bi prema tome, u većini slučajeva, stvaranje čestica koloidnog disperziteta; stvaranje mikro i makro kristala izgleda da je prvenstveno efekt agregacije (koagulacije) tih primarnih čestica.

Ovaj rad omogućen je susretljivošću art.-tehn. generala gosp. Miloša Obradovića. kome se i ovde najlepše zahvaljujem.

Laboratorij za fizičku hemiju zavoda Obilićevo, Kruševac.

Summary.

Studies of the precipitation processes.

I. On the precipitation of silver chloride, bromide and jodide

by

Božo Težak.

The velocity of precipitation of silver halides (AgCl, AgBr and AgJ) by means of the nephelometrical measurements has been studied.

In Fig. 1 the degrees of the relative turbidity of the $AgNO_3$-KCl systems are plotted as ordinates against the corresponding time as abscissae. The numbers of the different curves refer to concentrations of the $AgNO_3$-solutions used. The concentration of the corresponding KCl-solutions was always the same, namely, 0,001 n. The volumes of the reacting solutions were 5 cc.

In Fig. 2 the degrees of turbidity are given against the logaritm of concentrations of the solutions of KCl (full line) and of $AgNO_3$ (broken line); the corresponding components were the solutions of $AgNO_3$, in the first, and of KCl in the second case, when their concentration was 0,001 n. The related time was 4 minutes after mixing of the reacting components. The Fig. 3 shows the same relation as Fig. 2 but for various concentrations of the Cl-, Br- and J-ions.

The results obtained are considered in their relation to the theory of the formation of the precipitate. The precipitation is regarded as a complex process, where one of the first stages is the formation of the particles of colloid dimensions; the formation of the micro and macro crystals is taken as result, in majority of cases, of the aggregation (coagulation) processes.

The Laboratory of Physical Chemistry, Institute Obilićevo, Kruševac.

Примљено 20 новембра 1933 г.

Електрична спроводљивост природних минералних вода I.

Минералне воде Врњачке Бање.

од

Панте С. Тутунџића.

У току наших испитивања електричне спроводљивости природних вода и њене зависности од количине растворених минералних материја одн. сувог остатка, започетих 1930 г., показали смо да се та зависност може изразити за београдску пијаћу воду[1]) и Савску и Макишку воду[2]) факторима, константним за сваку врсту воде. Поред тога указано је на то, да је тај константни фактор F у тесној вези са природом и међусобним односом растворених соли. При релативно малим променама у међусобном односу растворених соли, опажа се јасно промена фактора F[3]). На основу тога опажања могло би проучавање тих међусобних односа да доведе до постављања извесне везе између тих вредности код различитих типова природних вода. У томе циљу су започета претходна испитивања за проучавање тих односа код природних минералних вода, које по различитим количинама растворених соли и разноликости међусобних односа њихових, претстављају и у теориском и у практичном смислу најподеснији и најинтересантнији материјал.

У међувремену објавили су *E. Bovalini* и *E. Vallesi*[4]) резултате својих испитивања вештачких раствора и вештачких минералних вода, делимично састављених по угледу на

---

[1]) П. С. Тутунџић, Гласник Хем. Др. Краљев. Југ. **2**, 77 (1931). [2]) Ibid. **3**, 3[illegible] [3]) Ibid. **2**, 90 и 94 (1931). [4]) E. Bovalini e E. Vallesi, Ann. di [illegible]ta **21**, 51 (1931).

неке природне минералне воде у Италији (Montecatini, Uliveto и т. д.). На основу тих испитивања дошли су они до интересантних закључака у вези са променљивошћу фактора F са саставом сувог остатка и концентрацијом растворених соли. И они су експериментално утврдили да и мале промене у односу растворених соли код вештачких раствора, имају видног утицаја на вредност фактора F. Поред тога су утврдили да се код вода, које се међусобно мало разликују по односу количина растворених соли, него се разликују једино по њиховој целокупној количини, одржава однос F скоро константан и мења се осетно тек при великим разликама у целокупној концентрацији. Ако се пак квантитативна разлика односи само на поједине растворене соли, онда фактор F расте или опада према вишој или нижој еквивалентној тежини оне соли, која се нађе у вишку. Са већим разблажењем приближује се вредност односа F средњој *Kohlrausch*-овој вредности, ако растворене материје одговарају донекле општем саставу природних питких вода.

На основу свега тога могло би се очекивати да ће природне минералне воде, које припадају једном типу вода и имају приближно исте минералне састојке у приближно једнаком међусобном односу, имати врло сличне (скоро једнаке) факторе F, без обзира на њихову целокупну концентрацију до извесних граница. Према томе би изгледало могућно да се експериментално поставе фактори за поједине типове минералних вода, који би у томе случају имали велики и теориски и практични значај. Ти фактори би могли да послуже поред класификовања и контролисања, нарочито за брзу идентификацију вода и за одређивање самога типа, поред других до сада познатих начина, и могли би у знатној мери употпунити карактеристике које произлазе из хемиског испитивања. Поред тога, ако би се утврдио тај закључак на природним минералним водама, могла би се помоћу електричне спроводљивости и фактора F контролисати стално вода не само у погледу промене целокупне количине растворених соли, него нарочито у погледу промене њиховог међусобног односа, јер просто разблаживање до извесних граница, изазвано било површинским било подземним водама, не би имало знатног утицаја на његову бројну вредност.

Минералне воде Врњачке бање су необично погодне за

испитивање електричне спроводљивости и њене зависности од целокупне количине сувог остатка. Поред тих испитивања која сама за себе могу имати извесну важност, пружају поједине групе извора сродних вода могућност да се на њима провере основна мисао *П. С. Тутунића*[5]) и закључци постигнути на вештачким водама *E. Bovalini* и *E. Vallesi*-а, да се са променом међусобног односа растворених соли, нарочито код сличних вода, мења јасно фактор F и да се са променом количине минералних састојака — сувог остатка — до извесних граница неће мењати константан однос електричне спроводљивости и сувог остатка, који има важност за дотичну врсту и тип воде. Четири извора топлих минералних вода који носе називе: Извор бр. 8, бр. 26, „Старо Купатило“ и „Римски“ показују стално међусобну разлику по количини сувог остатка, која је између Извора бр. 8 и „Римског“ износила у лето 1932. у максимуму 284 мгр. по 1 литру. Пошто су те поједине минералне воде несумњиво истог порекла, са приближно једнаким међусобним односом појединачних минералних састојака[6]), могло би се очекивати да ће фактор F свих тих топлих минералних вода имати исту вредност и поред знатне разлике у целокупној количини минералних састојака.

Поред топлих минералних вода постоји у Врњачкој Бањи и група хладних минералних вода, које као и топле показују међусобну разлику по количини минералних састојака и ако су скоро истог порекла и донекле истог средњег састава. Та група хладних минералних вода, коју сачињавају четири извора названа: Снежник I, Снежник II, Нови Извор I и Нови Извор III, може се поделити по своме саставу на два дела. Извори Снежник I и Снежник II претстављају и поред знатне разлике у целокупној количини минералних материја једну целину, док су воде са Новог Извора I и Новог Извора III (извори *проф. Шчербакова*) међусобно идентичне и, уз минималне разлике у сувим остатцима имају скоро једнаке средње количине минералних материја. Прве две хладне минералне воде имају знатно већу разлику у количини минералних материја, него што је то случај код топлих минералних вода. Максимална њихова разлика у лето 1932 г.

[5]) П. С. Тутунић, l. c. [6]) М. Николић и А. Зега, Срп. Краљ. Акад. Споменик XL, I разред 5, стр. 1, 24—27 (1902).

износила је 486 мг. по 1 литру, али се ипак могло очекивати, са нешто мање сигурности, да ће средњи фактор F, имати исту бројну вредност за обе воде. Хладне минералне воде Нови Извор I и Нови Извор III, које би иначе по количини минералних материја биле између првих двеју, морају несумњиво имати исти средњи фактор F, који ће се разликовати од фактора прве групе, јер је и састав ових вода измењен утицајем других подземних вода.

Електричну спроводљивост Врњачких минералних топлих вода, поред још неких других, одређивали су пре више од 30 година *М. Николић* и *А. Зега*[7]). Они су испитивали хемиски и физичко-хемиски топле минералне воде са извора „Чесма" и извора у „Купатилу". Електричне спроводљивости прерачунате према њиховим резултатима на $\kappa \cdot 10^4$ износе за извор „Чесма" одн. „Купатило" 0,003831Ω^{-1} одн. 0,003105Ω^{-1}, а одговарајући суви остатци сушени на 180° износе 2,0936 одн. 2,0976 гр. по 1 литру. Упоређењем ових вредности са нашим из 1932 год. за одговарајуће изворе опажају се знатне разлике у електричној спроводљивости. Средња вредност разлике у електричној спроводљивости минералне воде са извора „Купатило" по *М. Николићу* и *А. Зеги* и воде са извора „Старо Купатило" по нама, који треба да су идентични, износи према нашим испитивањима 0,000824Ω^{-1}, а између воде за извора „Чесма" и извора „бр. 8" 0,001290Ω^{-1}, при чему су наше вредности ниже. Те изванредно велике разлике у спроводљивости не би се смеле вероватно схватити као последица промене и квалитативне и квантитативне састава ових вода у току протеклих година, у толико пре, што између сувих остатака извора „Чесма" и „Купатило" међусобно нарочито и сувих остатака одговарајућих извора 1932 г., мада сушених на различитим температурама, нема тако великих разлика („Чесма" 2,0936 гр. и „бр. 8" средње 2,053 гр., „Купатило" 2,0976 гр. и „Старо Купатило" средње 1,850 гр.).

Пошто је фактор F за све четири топле минералне воде 1932 год. као што је ниже изложено, у границама грешке један и исти, без обзира на разлике у концентрацијама, могло би се очекивати да фактори, израчунати по податцима *М. Николића* и *А. Зеге*, за оба извора не могу додуше бити једнаки са нашим, због различитих температура на којима су

[7]) М Николић и А. Зега l. c.

сушени суви остаци, али да морају бити међусобно једнаки. Фактор F међутим, за извор „Чесма“ има бројну вредност 5,46, а за извор у „Купатилу“ износи 6,74. Неочекивана разлика између тих фактора је и сувише велика да би се могла схватити као неслагање у границама грешака, узимајући у обзир евентуалну несавршеност апаратуре. Та грешка би се могла објаснити чињеницом, да се топле минералне воде знатно мењају дужим стајањем на обичној температури, јер смо опазили да се после стајања од 45 минута на обичној температури вода замућује, док би се после дужег времена издвајао знатан талог. У неједнакој дужини стајања воде под различитим условима од тренутка узимања проба до испитивања, могао би се тражити један од узрока међусобног неслагања фактора F. Врло велике вредности за специфичну спроводљивост према нашим вредностима могле би имати свога узрока поред евентуално јаче раније минерализације воде и у дужем стајању воде у стакленим посудама и делимичној хидролизи растворених соли. У случају јачег растварања стакла биле би довољне већ и мале количине алкалија из стакла да знатно повећају спроводљивост и тиме да знатно утичу на вредност фактора F, као што су показали *E. Bovalini* и *E. Vallesi*[8]). Ова сумња је у толико више оправдана што је разлика у спроводљивости тих двеју вода износила по *М. Николићу* и *А. Зеги* 0,000726Ω^{-1}, док је највећа разлика у спроводљивости коју смо ми могли опазити за сва четири извора (и то између извора „бр. 8“ као најконцентрисанијег и извора „Римски“) износила свега 0,000347Ω^{-1}. Разлика у сувим остацима ова два извора износи при томе 284 мг., док разлика у сувим остацима извора „Чесма“ и „Купатило“ по *М. Николићу* и *А. Зеги* износи свега 40 мг., при чему баш вода са већом спроводљивошћу има мањи суви остатак.

Електричну спроводљивост минералних вода Врњачке Бање радили смо по *Kohlrausch*-овој методи, а суви остатак је одређиван у кварцним и погодним порцеланским шољама и сушен до константне тежине на 105—110°, као и при нашим ранијим сличним испитивањима[9]). Минералне воде су захватане на изворима у постојане, дуго испиране стаклене

---

[8]) l. c. [9]) П. С. Тутунџић, l. c.

посуде и подвргаване испитивању најдоцније после једног часа. Слободан угљен диоксид је истериван ветрењем за подједнако време и тиме је у главном елиминисан утицај растворене угљене киселине у вишку. Да би се одређивање електричне спроводљивости могло извршити у што краћем року и елиминисати промена састава воде због уклањања слободног угљен диоксида, нису воде рађене на константној температури у термостату, него је у више мерења одређен температурни коефициент електричне спроводљивости, и онда је помоћу њега, електрична спроводљивост, одређена на температурама између 21° и 24°, свођена на 18°. Свака појединa проба рађена је на више различитих температура. Наведене вредности у таблицама ради краткоће, претстављају средње вредности различитих проба и са различитих температура. Воде су испитиване у јулу и августу 1932 год. У таблицама означава: κ_{18} електричну спроводљивост на 18°, *a* суви остатак у mg по 1 литру; $\frac{d\kappa}{dt} \times 10^7$ температурни коефициент електричне спроводљивости за 0,1°; F фактор који изражава однос између електричне спроводљивости и сувог остатка; F_c средњу вредност фактора F.

ТАБЛИЦА 1.

Топле минералне воде.

Назив извора	$_{18}\times10^6$	a mg	$\frac{d\kappa}{dt}\times10^7$ за 0,1°	F	F_c
Бр. 8	2554	2064	75	8,08	
	2530	2053	„	8,11	
	2547	2040	„	8,05	
	2542	2024	„	7,96	
	2563	2045	„	7.98	
	2553	2037	„	7,98	8,03
Бр. 26	2372	1917	75	8,08	
	2388	1924	„	8,06	
	2393	1930	„	8,06	
	2379	1914	„	8,05	8,06
Старо Купатило	2221	1832	75	8,24	
	2342	1866	„	8,00	8,12
Римски	2207	1780	75	8,06	
	2253	1842	„	8,17	
	2359	1870	„	7,96	8,06
					8,07

ТАБЛИЦА 2.

Нова топла минерална вода (сонда) оточена 15 и 16 Августа 1932 г.

Назив извора	$\varkappa_{18} \times 10^6$	a mg	$\frac{d\varkappa}{dt} \times 10^7$ за 0,1°	F	Fc
Сонда	2560	2030	75	7,93	
	2544	2020	„	7,94	7,94

Из резултата испитивања наведених у таблицама 1 и 2. види се да средње вредности фактора за све четири топле минералне воде има у исте вредности у границама грешака и то за воду бр. 8 8,03, за воду бр. 26 8,06, за воду Старо Купатило 8,12 и за воду Римски 8,06. Средња вредност фактора F за све четири топле воде износи 8,07. Ово изврсно међусобно слагање фактора F може се сматрати као доказ да и поред разлике у концентрацији, све четири воде имају заиста приближно исти однос растворених соли. Из тога разлога једном утврђени фактор топле минералне воде може да служи не само за контролу концентрације воде, него и као индикатор за међусобни однос њених сачинитеља. Бројне вредности спроводљивости, сувог остатка и фактора F нове топле воде оточене из сонде први пут 15 и 16 августа 1932 г. још пре дефинитивног завршетка бушења, изложене у таблици 2 показују јасно да је нова топла минерална вода исте концентрације и, пошто је и са исте заједничке жице, и истог међусобног односа минералних соли. Нешто нижа средња вредност фактора F од 7,94 врло блиска средњој вредности фактора за све четири топле минералне воде од 8,07 може се објаснити примесцима и променом коју је вода трпела при првом проласку кроз цеви за бушење. Резултат испитивања ове воде је више информативног карактера.

ТАБЛИЦА 3.

Хладне минералне воде.

Назив извора	$\varkappa_{18} \times 10^6$	a mg	$\frac{d\varkappa}{dt} \times 10^7$ за 0,1°	F	Fc
Снежник I	2340	1846	65	7,88	
	2335	1813	„	7,76	
	2391	1815	„	7,76	
	2332	1826	„	7,83	7,80
Снежник II	1760	1364	65	7,75	
	1720	1360	„	7,90	7,82
Нови Извор I	1961	1576	65	8,03	7,81
	1933	1570	„	8,16	8,10
Нови Извор III	1970	1582	65	8,03	8,03
					8,06

У таблици 3 су наведени резултати испитивања хладних минералних вода. Јасно се разликују две групе и фактори вода са извора Снежник I и Снежник II који сачињавају прву групу, имају скоро потпуно једнаке средње вредности од 7,80 и 7,82, чија средња вредност износи 7,81. Друге две воде имају исто скоро једнаке средње факторе и то вода Нови Извор I 8,10 и вода Нови Извор III 8,03, чија је средња вредност 8,06 знатно другојачија од средње вредности фактора прве групе хладних вода. Из тога се јасно види да те две групе вода које просторно леже непосредно једна поред друге, имају због различитих односа растворених соли различите факторе F. Да узрок тој разлици не лежи у разлици концентрација тих двеју група вода, види се нарочито јасно из тога, што се обе воде из друге групе налазе по величини сувог остатка између оних двеју вода које чине прву групу. И ма да разлика у количини сувих остатака између вода прве групе износи 486 mg по 1 литру одн. 29,3%, ипак те две воде имају скоро једнаке средње факторе F.

На основу ових испитивања минералних вода Врњачке Бање може се закључити да природне групе ових минералних вода и поред разлике у концентрацији имају скоро исте вредности фактора F који изражава однос сувог остатка и спроводљивости, што се даје објаснити приближно једнаким међусобним односом појединих растворених соли. То би једновремено био доказ и на природним минералним водама да се фактор F извесног типа минералних вода не мења са разблаживањем до извесних граница.

Може се очекивати са знатном вероватношћу да ће бити могућно утврдити експериментално да у опште поједине минералне воде, које по своме саставу и међусобном односу рас ворених соли припадају приближно једном и истом типу, имају бар приближно једнаке факторе F. У циљу да се експериментално поставе те правилности и одреди бар неколико основних типова природних минералних вода који би се могли третирати као целине, продужују се ова испитивања на другим минералним водама.

Извод.

Одређене су у више мерења у јулу и августу 1932 г. електричне спроводљивости и суви остаци минералних вода Врњачке Бање са извора: бр. 8, бр. 26, Старо Купатило, Римски, Нови Извор (сонда), Снежник I, Снежник II, Нови Извор I и Нови Извор III. Поред тога одређен је за сваку поједину воду фактор F који изражава однос између електричне спроводљивости и сувог остатка. При томе се показало, као што је и очекивано, да сродне воде које се разликују међусобно по целокупној количини растворених соли, али садрже поједине соли у приближно једнаком односу, имају једнаке факторе F. На основу свих досадашњих испитивања може се извести закључак да ће вероватно и друге природне минера не воде, (без обзира на просторну удаљеност), које по своме саставу припадају појединим типовима вода, имати за исти тип воде приближно једнаке факторе F, на које до извесних граница неће утицати разлике у целокупној концентрацији растворених соли.

Захваљујем и овом приликом господ. Шчербенину, метеорологу Управе Врњачке Бање на указаној ми предусретљивости.

Београд, Завод за Физичку Хемију и Електрохемију Техничког Факултета.

Zusammenfassung.

Die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen Mineralwässern I. Die Mineralwässer von Vrnjačka Banja.

von
Panta S. Tutundžić.

Es wurden systematisch die elektrischen Leitfähigkeiten und Trockenrückstände der Mineralwässer von Vrnjačka Banja bestimmt. Die Mineralwässer von den acht Quellen, benannt: № 8, № 26, Altes Bad, Römisches Bad, Snežnik I, Snežnik II, Neue Quelle I und Neue Quelle III wurden einzeln im Juli und August 1932. untersucht und für jedes Mineralwasser wurde der Faktor F [1]), der die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Trockenrückstand ausdrückt, bestimmt. Nach den früheren Untersuchungen von P. S. Tutundžić und E. Bovalini und E. Vallesi [2]) wurde erwartet, dass die Mineralwässer, die eine ähnliche mittlere Zusammensetzung zeigen, ungeachtet der Gesamtkonzentration, bis su einer gewissen Grenze, gleiche mittlere Faktoren F haben werden. Und tatsächlich konnte auch der experimentelle Beweis an diesen natürlichen Mineralwässern erbracht werden (Tabellen, 1 u. 3), dass die vier warmen Mineralwässer, trotz des Unterschiedes im Trockenrückstande, der maximal 284 mg pro L. betrug, einen gemeinsamen Faktor F von 8,07 haben. Bei den ersten zwei von den obengenannten kalten Mineralwässern betrug der maximale Unterschied im Trockenrückstande sogar 486 mg pro L. und trotzdem konnte gezeigt werden, dass sie einen gemeinsamen mittleren Faktor F von dem Wert 7,81 haben. Die zweite Gruppe von zwei kalten Mineralwässern, benannt Neue Quelle I und Neue Quelle III, zeigte bei kleinerem Unterschied im Trockenrückstande das gleiche Verhalten und hatte einen mittleren Faktor F von 8,06, wobei das Verhältniss der einzelnen Mineralbestandteile bei den warmen, sowie bei den kalten Mineralwässern, die einem und demselben Typus angehören, beinahe dasselbe war.

Aus diesen Untersuchungen kann der Schluss gezogen werden, dass es wahrscheinlich möglich sein werde, auch für andere

[1]) P. S. Tutundžić, Bull. de la Soc. Chim. du Roy. de Yougoslavie **2**, 77 (1931); **3**, 33 (1932). [2]) E. Bovalini e E. Vallesi, Ann. di chimica applicata **21**, 51 (1931).

verschiedene Mineralwässer, die eine ähnliche Zusammensetzung haben, bis zu einer gewissen Grenze ohne Einfluss der verschiedenen Gesamtkonzentration, einen durchschnittlichen gemeinsamen Faktor F experimentell zu finden. Auf diese Weise könnte man mehrere Typen von natürlichen, untereinander ähnlichen, Mineralwässern zusammenstellen und auf Grund der Verschiedenheit der zugehörigen Faktoren F in der Lage sein, eine Klassifikation und Identitätsbestimmung auszuführen. Zu gleicher Zeit würden die einmal experimentell bestimmten Faktoren F nicht nur zur Kontrolle der zeitlichen Aenderung der Gesamtkonzentration dienen, sondern auch zur Kontrolle der eventuellen Aenderung in dem gegenseitigen Verhältniss der einzelnen Mineralbestandteile, da einfache Aenderung der Gesamtkonzentration ohne Einfluss auf den Wert des Faktors F bleibt.

Diesbezügliche Untersuchungen an mehreren natürlichen Mineralwässern sind im Gange.

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

Примљено 23 новембра 1933.

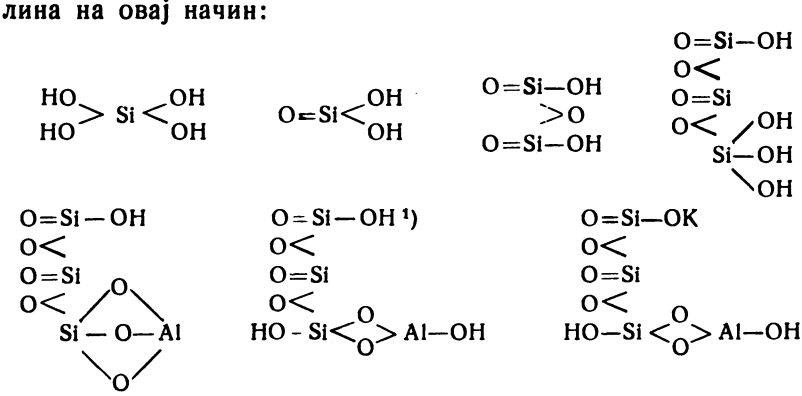
Хемиске модификације глине у нашим типовима земљишта црвеници (terra rossa) и подзолу (пепељуши)

од

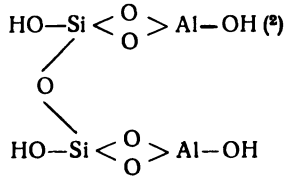
Стевана Николића

Под глином се у агрикултурној хемији подразумевају најситније честице земље и земљишта, које поседују фиксациону и супституциону способност т. ј. могу везати и измењивати разне соли-ђубрива. Глина је, дакле, хемиски активно тело. Али хемиска активност земље, односно земљишта није истоветна у свима типовима, а шта више, као што ће се у овом раду показати, ни у свима слојевима једнога истог типа. То значи да не постоји само једна, већ више врста глине.

Глине су алумино-силикати врло разног састава и порекла. Почевши од простих силицијумових киселина може се шематички доћи до извесних облика глине и најзад до каолина на овај начин:



[1]) J. Clarens et S. Nikolitch, Bull. Soc. Chim. de France, 107. (1927).



Вршећи механичку анализу земље, сви испитивачи налазе у дубљим слојевима веће количине финијих елемената а према томе и глине. Овај се феномен нарочито испољава у земљиштима, које садрже мало или у опште нема у калцијумових соли (ове соли згрушавају глину).

Сем овога механичког померања глине, одавно је примећено премештање и супституционих база из горњих у доње слојеве. Али се мање или скоро ни мало није говорило о хемиским модификацијама глине, модификацијама, које практично за пољопривреду могу имати огроман значај. Стога би било корисно и теориски и практички расмотрити ово питање и допринети нешто по њему.

Познато је из агрикултурне хемије и педологије да се пробе земљишта за анализу узимају и припремају на разне начине с обзиром на задатак, који је аналитичару постављен. Методика по овом питању је разрађена, али није још дефинитивна [3]).

Пробе земљишта за анализу узимао сам на овај начин: пошто сам претходно, у летње суво доба, прегледао корчулски терен — црвенице, које сам испитивао воде порекло са острва Корчуле — изабрао сам, руковођен разним личним запажањима (боја, структура, реакција, положај итд.) и исказима мештана (ђубрење, култура, плодност итд.) неколико

---

[2]) K. v. Hanshofer, F Hundeshangen, R. Cans, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, Teil 1., 1917 , 85. Проф. С. Лозанић — Хемија, 1921, 84.

[3]) Methodes adoptées par le Comité consulatif des Stations agronomiques et des laboratoires agricoles; G. André, Chimie agricole, Paris, 1913. 191; A. Demolon, La dynamique du sol, Paris, 1932., 39; Landw. Versuchs-Stationen, 1890., 38, 29`; Wiessmann, Agrikultur-chemisches Praktikum, Quant. Anal., 1926., 219; Ramann, Bodenkunde, 1911., 308; Kraus, Internat. Mitt Bodenkunde, 1923., 13, 158; Kopecky, Internat. Mitt. Bodenkunde, 1914 , 4. 150; Janert, Landw. Jb., 1927 , 66, 427; Демьянов, Сельско-хозяйственный анализ, Москва, 1907., 42; А. А Столгане, Агро-химический анализ, Москва, 1926., 125; А. Стебут, Педологија, Београд, 1927., 322; А. Стебут, Земљишта Дрино-Саво-Моравске Области, Београд, 1924 , 4—8

места за узимање проба. Сва ова места претстављају црвеницу, али с извесним одликама (присуство или отсуство карбоната, више или мање хумуса, варијације у боји итд.). Значи да су то поједине нијансе односно варијетети црвенице.

Црвеница, чији су подаци овде изнети, одликује се највише по томе, што с киселинама не показује присуство карбоната.

Пробе су узимане из три слоја: први од површине до 30 см. дубине; други од 30 до 55 см. и трећи од 55 до 90 см. дубине.

На исти начин узете су и пробе подзола, базирајући се у овом случају на моћност појединих слојева.

Од сваке пробе узето је отприлике 10 кгр.; та је количина прихваћена на специјално збијено платно, које не пропушта прашину. Затим, ломећи рукама веће грудве све је добро измешано и од те мешавине узето за анализу у лабораторији 1—2 кгр. Дефинитивне пробе за анализу припремљене су на овај начин: у једном сувом оделењу, у коме се не врше никакви лабораториски радови, те је утицај гасова, нарочито угљен-диоксида искључен, разастрте су све пробе у танке слојеве на хартији за цеђење и покривене такође хартијом за цеђење да не би на њих падала прашина. Тако су остављени да стоје недељу дана ради сушења. На тај начин осушена земља, иситњена је у порцеланском авану помоћу дрвеног тучка и просејана кроз метално сито од 1 мм.

Метода одређивања[4]). За свако одређивање припремљене су по две серије од 10 проба истог материјала и то по 1 грам апсолутно суве земље, пошто је претходно одређена хигроскопна влага на 100—105°. Једној серији проба додаване су одређене количине дестиловане воде, а тако исто и другој, но с том разликом, што је у овом другом случају употребљавана претходно кључала дестилована вода. Првој серији додавана је још HCl, а другој $Ba(OH)_2$. Помоћу ротационог апарата све су пробе лагано мућкане 6 часова и остављене до сутрадан ради бистрења. У 10 ксм. процеђене, бистре течности титрисањем су одређене количине хло-

[4]) J. Clarens et M-me Péron, Bull. Soc. Chim., **45**, 670, (1929); J. Clarens et S. Nikolitch, Bull. Soc. Chim., **47**, 105, (1929); J. Clarens et S. Nikolitch, Bull. Soc. Chim., **47**, 109, (1929).

водоничне киселине и барицум-хидроксида, које нису, а разликом количине, које су везане. При руковању пробама са барицум-хидроксидом отклоњено је присуство ваздуха и титрисање је вршено што је могуће брже.

Глина је одређивана по методи Фадејев-Вилиамс-Сабанин [5]).

За одређивање концентрације водоникових јона, од сваке пробе одмерене су по две количине у износу од 30 гр. Једној половини одмерених количина додато је посебно у боцама од 250 ксм. по 100 ксм. дестиловане воде, а другој по 100 ксм. $\frac{n}{1}$ KCl. Помоћу апарата за окретање сви су примерци мућкани 1 час. Затим су остављени на миру ради бистрења. На добијеним бистрим филтратима вршена су одређивања концентрације водоникових јона електрометриским путем у лабораторији Физиолошког Института медицинског факултета у Београду. На овом месту изјављујем захвалност г. проф. д ру *Р. Бурцјану* и г. доценту д-ру *И. Ђуричић* на гостопримству и услузи.

А. Црвеница

Црвенице су код нас распрострањене на острвима и приморском делу Далмације, а има их овде онде и у другим пољопривредним реонима. Црвенице су под извесним приликама губиле из горњег површинског дела SiO_2, док су сесквиоксиди гвожђа заостајали и наметали терену црвену боју. Површински хоризонти неких далматинских црвеница су толико црвени, да потсећају на крв, те их мештани називају „крвавац“, док је иначе одомаћени назив „црљеница“.

Пробе црвенице узео сам на имању Луке Радахи-а које се налази у непосредној близини сресКога шумског расадника, на месту званом Главица, испод Корчулске тврђаве. Ужи избор је пао на једну ледину поменутог имања, за коју кажу да није обрађивана има 20 година. Ледина је изабрана због тога, што културним мерама није модификована природна структура њеног површинског дела. Пробе су садржавале мало хумуса, а немају карбоната. Резултати су изложени у таблици I.

[5]) А. Стебут, Педологија, Београд, 1927., 122—124.

ТАБЛИЦА 1.

Количина узете земље 1 гр.

глине:	први слој 12,2%	други слој 13,6%	трећи слој 11,0%
pH у води	„ „ 7,00	„ „ 6,93	„ „ 6,95
у KCl	„ „ 6,66	„ „ 6,45	„ „ 6,50

Воде у ксм.	$\frac{n}{10}$ HCl у ксм.							$\frac{n}{10}$ Ba $(OH)_2$ у ксм.						
	употребљена количина	0—30 см.		30—55 см.		55—90 см.		употребљена количина	0—30 см.		30—55 см.		55—90 см.	
		остало слободно	везано	остало слободно	везано	остало слободно	везано		остало слободно	везано	осатло слободно	везано	остало слободно	везано
19	1	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	1	0,0	1,0	0,0	1,0	0,1	0,9
18	2	0,1	1,9	0,3	1,7	0,5	1,5	2	0,3	1,7	0,6	1,4	0,9	1,1
17	3	0,6	2,4	0,9	2,1	1,3	1,7	3	1,0	2,0	1,4	1,6	1,7	1,3
16	4	1,1	2,9	1,5	2,5	2,1	1,9	4	1,7	2,3	2,2	1,8	2,5	1,5
15	5	1,6	3,4	2,1	2,9	3,0	2,0	5	2,4	2,6	3,0	2,0	3,3	1,7
14	5	2,5	3,5	3,0	3,0	3,9	2,1	6	3,3	2,7	3,9	2,1	4,3	1,7
13	7	3,4	3,6	3,9	3,1	4,8	2,5	7	4,2	2,8	4,8	2,2	6,3	1,7
12	8	4,3	3,7	4,8	3,2	5,7	2,3	8	5,1	2,9	5,7	2,3	7,3	1,7
11	9	5,2	3,8	5,7	3,3	6,6	2,4	9	6,0	3,0	6,6	2,1	7,3	1,7
10	10	6,1	3,9	6,6	3,4	7,5	2,5	10	6,9	3,1	7,5	2,5	8,3	1,7

Б. Подзол

Земљиште, које личи на пепео, у чему се нарочито одликује један од горњих слојева (A_2), назвато је подзол. Ово је име данас одомаћено у нашој и страној литератури и води порекло од руске речи „подзол“, која означава нешто слично пепелу. Иначе наш народ назива подзол белом земљом, пепељушом итд.

Пепељаст изглед долази отуда, што су сесквиоксиди гвожђа већим делом премештени из горњих у доње хоризонте, док је SiO_2 заостао, дакле, обрнуто црвеници.

Пробе подзола узете су из села Грабовице, у непосредној близини Ваљева, на имању браће Обрадовића (тераса 2).

Добијени резултати претстављени су у таблици II.

ТАБЛИЦА 2.

Количина узете земље 1 гр.

глине:	први слој 7,10%	други слој 12,00	трећи слој 30,10%
pH у води	„ „ 5,88	„ „ 5,45	„ „ 4,93
у KCl	„ „ 4,24	„ „ 4,19	„ „ 3,81

Вода у ксм.	$\frac{n}{10}$ HCl у ксм.							$\frac{n}{10}$ Ba $(OH)_2$ у ксм.						
	употребљена количина	0—35 см.		35—50 см.		50—90 см.		употребљена количина	0—35 см.		35—50 см		50—90 см.	
		остало слободно	везано	остало слободно	везано	остало слободно	везано		остало слободно	везано	остало слободно	везано	остало слободно	везано
19	1	0,2	0,8	0,5	0,5	0,0	1,0	1	0,1	0,9	0,0	0,0	0,0	1,0
18	2	0,9	1,1	1,4	0 6	0,3	1,7	2	0,9	1,1	0,2	1,8	0,0	2,0
17	3	1,6	1,4	2,3	0,7	1,1	0,9	3	1,7	1,3	1,0	2,0	0,0	3,0
16	4	2,3	1,7	3,2	0,8	1,9	1,1	4	2,5	1.5	1,8	2,2	0,6	3,4
15	5	3,3	1,7	4,2	0,8	1,9	1,1	5	3,3	1,7	2,6	2,4	1,2	3,8
14	6	4,4	1,7	5,2	0,8	3,7	1,3	6	4,3	1,7	3,6	2,4	1,8	4,2
13	7	5,3	1,7	6,2	0,8	4,4	1,3	7	5,3	1,7	4,6	2,4	2,8	4,2
12	8	6,3	1,7	7,2	0,8	5,7	1,3	8	6,3	1,7	5,6	2,4	3,8	4,2
11	9	7,3	1,8	8,1	0,9	6,6	1,4	9	7,3	1,7	6,5	2,5	4,8	4,2
10	10	8,2	1,8	8,0	2,0	7,5	1,5	10	8,1	1,9	7,4	2,6	5,6	4,4

В. Каолин

Трговачки каолин (50 гр.), који је купљен у облику ситног праха, нешто смеђе боје, испиран је за 24 часа дестилисаном водом на филтру помоћу једне аутоматске направе. Затим је, као и земља, разастрт у танки слој на хартији за цеђење и остављен да се суши на ваздуху недељу дана. Тако осушени прах био је потпуно беле боје. Добијени резултати изложени су у таблици III.

ТАБЛИЦА 3.

Количина каолина 1 гр.

Вода у ксм.		19	18	17	16	15	14	13	12	11	10
$\frac{n}{10}$ HCl у ксм.	употр. количина	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	остало слободно	0,75	1,6	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,4	9,2
	везано	0,25	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,8
$\frac{n}{10}$ Ba $(OH)_2$ у ксм.	употр. количина	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	остало слободно	0,8	1,6	2,45	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,3	9,2
	везано	0,2	0,4	0,55	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8

Из таблица се види да црвеница у сва три случаја везује по граму земље више од једног ксм. киселине и у прва два случаја више од 1 ксм. базе, док подзол само у трећем слоју везује више од 1 ксм. киселине, а у другом и у трећем слоју више од 1 ксм. базе. Помоћу дијаграма добијају се ове вредности:

	Везаног $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ у ксм.						Везане $\frac{n}{10}$ HCl у ксм.					
	први слој		други слој		трећи слој		први слој		други слој		трећи слој	
	по 1 граму земље	по 1 граму глине	по 1 граму земље	по 1 граму глине	по 1 граму земље	по 1 граму глине	по 1 граму земље	по 1 граму глине	по 1 граму земље	по 1 граму глине	по 1 граму земље	по 1 граму глине
Црвеница	1,6	13,11	1,3	9,55	0,9	8,18	1,8	14,75	1,6	11,77	1,3	11,82
Подзол	0,9	12,68	1,7	14,17	3,1	10,29	0,7	9,85	0,4	3,3	1,6	5,31

Ради тумачења неједнаке хемиске активности глина послужићемо се формулом:

$$SiO(OH)-O-SiO-O-Si(OH)O_2Al(OH)$$

у којој су две хидроксилне групе киселог, а једна базног карактера. Ова базна хидроксилна група може се неутралисати радикалима киселина, док се киселе хидроксилне групе дају заменити радикалима база, што се дешава у пракси при употреби вештачких ђубрива. Узевши у обзир и остале формуле за поједине глине с правом се може очекивати њихово разнолико хемиско понашање према страним материјама, ђубривима на пример.

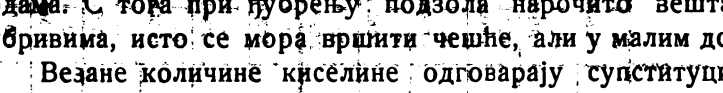
И заиста из таблица се види јасно, да су пробе, односно глине, које су заступљене у пробама, везале неједнаке количине баријум-хидроксида и соне киселине.

Међутим каолин је у овом погледу хемиски неактиван и по једном граму пробе (а то ће рећи и по граму глине) везује 0,1 ксм. киселине, а исту толику количину базе. Шта више могуће је, да је и ово незнатно везивање физичке природе.

Из овога се за праксу може извести врло важан закључак: земљиште, у коме је глина каолин неће везати биљне хранљиве материје.

Напротив, то је везивање очевидно код црвенице и подзола. Оба су типа способна, да приме и вежу у извесним границама нове резерве биљне хране као вештачких ђубрива. Код црвенице горњи слојеви, а то је баш онај део одакле биљке црпе храну, показују већу фиксационо способност но доњи. Наравно то још не значи да су границе везивања довољне. Код подзола случај је обрнут. Површински хоризонти показују, бар по граму земље, доста узане границе хемиског везивања, те постоји опасност, да ће се ђубрива релативно мало везати, а невезани део, ако га биљке моментално не искористе, може им умаћи са подземним водама. С тога при ђубрењу подзола нарочито вештачким ђубривима, исто се мора вршити чешће, али у малим дозама.

Везане количине киселине одговарају супституционим базама, које сачињавају садању резерву земље, на пример у калијуму, који је неопходан за исхрану домаћих биљака:



$$SiO(OK)OSiOOSi(OH)O_2Al(OH)+HCl=$$
$$=SiO(OH)OSiOOSi(OH)O_2Al(OH)+KCl$$

Земља, у којој се глина налази у облику каолина, нема дакле резервних материја за исхрану биљака. У црвеници и под-

золу те резерве заиста постоје. Код прве се смањује од површине — у горњем делу их, дакле, има највише, одакле их биљке могу на пре и искоришћавати. Код подзо а су пак неправилно распоређене, али су заступљене највише, по граму земље, у трећем слоју, а по граму глине у првом. Али у оба случаја резервне материје код подзола пролазе кроз један минимум, који је интимно везан за његов највише испрани слој, обично означен са A_2. За пољопривреду би било врло важно утврдити, које елементарне материје и у којим количинама улазе у састав овакве врсте резерве.

Према реченоме види се да анализирани типови земљишта садрже извесну резерву у хранљивим материјама (одговара везаној киселини), а у исто време поседују способност, да могу везати нове резерве (што би одговарало вредностима везане базе). Збир вредности добивене по граму земље одн. по граму глине, представља практично садању целокупну хемиску активност црвенице и подзола. Те су вредности:

	први слој		други слој		трећи слој	
	по 1 гр.		по 1 гр.		по 1 гр.	
	пробе	глине	пробе	глине	пробе	глине
Црвеница	3,4	27,86	2,9	21,32	2,2	20,00
Подзол	1,6	25,53	2,1	17,50	4,7	15,60

Овакво стање црвенице и подзола може пољопривредник мењати ђубрењем, при чему се повећавају резерве, или нађубрењем, при чему се резерве троше. Али све се ово може вршити само у даним границама.

Без сумње глина у природи може да подлеже разним променама као разлагању или упрошћавању молекула. Тако код анализираног подзола, који показује јасно киселу реакцију, као и код црвенице, која је на граници такве реакције, под утицајем киселих сокова, глина може претрпети битне хемиске модификације. У таквим срединама може се очекивати смањење, а не повећање њеног квалитета.

За доказивање овакви модификација, а сматрајући хемиски активном глином честице земље испод 0,0015 мм. може нам послужити збир добијених вредности за везивање базе и киселине не по 1 гр. пробе, већ по 1 гр. глине. Одмах пада у очи, да се ове вредности у оба типа смањују са дубином, док се количина глине по 1 гр. пробе повећава или смањује. Како су ови збирови баш функције хемиске активности глине, јасно је, да је глина у доњим слојевима хемиски мање активна од оне у горњим хоризонтима па према томе и лошијег квалитета. Значи да се утицај киселих земљишних сокова у земљишту не манифестује само у односењу супституционих база из горњих у доње слојеве, већ и у модификацији саме структуре глине. Наравно ова хемиска модификација мора обухватити и глине површинских слојева, јер су и они кисели, али у којој мери моћи ће се установити сличним испитивањем глине у неком конзервативном типу, у коме овакве модификације нису наступиле због присуства довољне количине креча.

Из ових података произилази даље, да је глина код црвенице квалитативно боља него код подзола. Сем тога из ових испитивања произилази још и то, да има црвеница деградираних, односно на прагу деградације, као што је то случај са овим варијететом корчулске црвенице.

Хемиске модификације ових глина у смислу побољшања њихових особина треба извести вештачким путем. Њихово садање стање може се одржавати додавањем креча, али се на овај начин не може повећати хемиска активност преко поменутог збира из утврђених вредности.

Овај је рад омогућен помоћи из фонда пок. Луке Ђеловића и на овом месту нека ми је допуштено да изразим своју захвалност Управи Фонда.

Извод.

Обрађивањем црвенице, подзола и каолина базом и киселином утврђено је:

1) да црвеница и подзол поседују извесне количине супституционих база;

2) да исте земље могу још примити и везати нове резерве биљне хране;

3) да каолин, који је једна врста еволуиране глине нема ни супституционих база, нити пак може везати хранљиве материје и

4) да се квалитет глине код црвенице и подзола смањује са дубином, те постоји могућност каолинизације глине.

Résumé.

Modification chimique de l'argile d'une terre rouge (crvenica-terra rossa) et d'une terre cendrée (podzol)

par

Stevan Nikolić.

En traitant des échantillons d'une terre rouge (crvenica), d'une terre cendrée (podzol) et d'un kaolin du commerce lavé, par de $HCl \frac{n}{10}$ et de $Ba(OH)_2 \frac{n}{10}$, on constate:

1) Une quantité de bases déplaçables pour crvenica et podzol;

2) Des fonctions acides libres, représentant la possibilité pour ces terres d'emmagasiner de nouvelles réserves en bases échangeables — certains engrais chimiques par exemple;

3) Un manque de bases déplaçables et des fonctions acides libres pour du kaolin, d'on l'impossibilité de fixer de nouvelles réserves et

3) Une diminution de la qualité de l'argile vers la profondeur, indiquant la modification en structure de cette argile, modification qui au point de vue agricole a une importance considérable, car peut pousser à son maximum pour arriver au kaolin — kaolinisation de l'argile.

Примљено 19 августа 1933 г.

Реакција на стабилност барута

од

Олге Друецке.

Стабилност барута може се углавном одређивати на следећа три начина.

1) Испитивањем на одређеној, високој температури.

2) Испитивањем на температури која се повећава за време рада.

3) Испитивањем на обичној температури.

Све пробе на високој температури дају податке о стању барута само онда, када се барут налази већ у стању свог разлагања (нестабилном), које наступа због загревања.

Количина нестабилних састојака може бити сасвим незнатна, као што је случај при фабрикацији барута, када он није добро опран, и може бити констатована при слабом загревању барута.

Пробе које се врше на доста високој температури (100—130°) дају податке о стабилности под сувише ненормалним приликама.

С друге стране само овим начином не могу се одредити горе означени недостатци фабрикације, стога се обично комбинују пробе са загревањем са пробама разлагања барута, а такође се и пробе за издвајање азотних оксида комбинују са одређивањем губитка у тежини да би се добила детаљна слика о стању барута.

Ако посматрамо засебно сваку методу, онда ћемо наћи да неке од њих исто тако имају своје недостатке.

По истраживањима *Angeli-a* и *Ferrani-a*[1]) Абел-тест не

[1]) Zeitschr. für das ges. Schiess- und Sprengstoffwesen (1926) 127.

даје сигурне податке при испитивању балистита. Код обичних балистита нема никакве везе између киселе реакције и Абеловог-теста, само код барута типа кордит утиче кисела реакција на снижавање Абеловог-теста. Проба по *Will*-у је много рационалнија али апарат много стаје и мора се загревати четири часа, при чему за све то време испитивања мора бити под надзором хемичара. Проба по *Bergmann*-у и *Junk*-у иде мало брже, и траје само два сата, али после завршетка потребна је специјална анализа, што такође захтева времена. Испитивања на губитак у тежини и стабилност при дугом чувању само се врше онда када се има доста времена на расположењу, али она дају и најсигурније резултате. Испитивање по *Hess* у на 70° тражи сувише много времена а испитивање по *Hansen*-у је тешко и тражи специјалисту а при том не даје много више података него друга испитивања. Испитивања по *Chiaravigles*-у и *Corbino*-у врше се на знатно нижој температури (0°). Повећање температуре много убрзава реакцију распадања барута. Испитивање по *Pollard*-у одузима сувише много времена (10 сати). Уопште за сва испитивања стабилности на дуже чување треба сувише много времена [2]).

Дифениламин као стабилизатор.

У последње време сматра се да је дифениламин најбоље средство за стабилизацију бездимног нитроцелулозног барута. Нитроцелулозни барут нормалне израде, у коме је равномерно распоређен 1% дифениламина, издржава грејање на 65° у току 5 година. Дифениламин апсорбира нитрозне гасове и претвара се у дифенилнитрозоамин $(C_6H_5)_2N.NO$ — једињење које са своје стране реагује као стабилизатор, јер се може јединити са даљом количином нитрозних гасова, претварајући се у динитродифениламин. Ова два једињења била су констатована у нитроцелулозним барутима [3]) чуваним дуже време

Допуна немачке пробе.

Проба загревањем барута на 130—135° или тако звана немачка проба примљена је скоро у свим државама. У Француској одговара јој проба по Bjeju (*Vieille*) на 110°.

[2]) Lunge-Berl II; 1302. [3]) Dr. Brunswig: Das rauchlose Pulver, 376.

У овом раду предлаже се допуна Немачкој проби вршењем реакције са алкохолним екстрактом претходно загреваног барута, ради констатације присуства различитих нитројединења дифениламина. Реакције ових ароматичких нитројединења доста су осетљиве[4]. Нитрозодифениламин појављује се у току фабрикације барута. Његово појављивање престаје између пола и две трећине времена од целокупног рока трајности једног барута. После тога појављује се динитродифениламин. Када прође девет десетих од рока трајности барута, онда се динитродифениламин потпуно изгуби и бива замењен са тринитродифениламином[5]. За констатовање присуства нитрозодифениламина *Buisson* предлаже испитивање алкохолног екстракта барута са α-нафтиламином: мора се појавити црвена боја. На присуство динитродифениламина — са алкохолним раствором КОН — црвена боја. На присуство тринитродифениламина — са алкохолним раствором KCN — црвена боја[6].

Да не би употребљавали различите реактиве, овим радом предлаже се само алкохолни раствор КОН, који даје три карактеристичне нијансе одговарајуће одређеним бројевима Оствалдовог центезималног круга: 1) љубичасту боју (46—48); 2) црвену боју (42—45); 3) жуто црвену боју (бр. 23—21 по Оствалду, види приложену табелу).

Овај последњи начин много скраћује време испитивања, особито када реакција (како се то овде предлаже), служи као допуна Немачке пробе. Алкохолни раствор КОН помоћу приложене табеле одмах показује стање барута. Међутим при употреби различитих реактива често пута реакција не успе што изазива понављање испитивања са неким другим реактивом или захтева употребу много већег броја епрувета при испиту једног те истог барута. Особито је карактеристична појава љубичасте боје са алкохолним раствором КОН.

О тој љубичастој боји ништа се не говори у раду *Buisson*-а. Међутим појава љубичасте боје у екстракту барута загреваног на 130°, везана је са знатном променом (пре тога потпуно стабилног) стања барута. Појава љубичасте боје карактерише се једновремено и наглим преломом криве, која показује стабилност барута по Абел-тесту (за одређивање

---

[4]) Buisson: Le Probleme des Poudres, 125. [5]) Ibid. 125. [6]) Ibid. 127.

криве узето је време појаве затворено љубичасте боје на цинк-јодид-скробној хартији). Истог момента примећује се промена боје метилвиолетове хартије (од почетне љубичасте боје у плаво) и повећање садржаја киселости у баруту (види табелу). Иначе то је моменат, када барут прелази из потпуног стабилног стања у лабилно и за то је потребно вршити честу и строгу контролу барута.

Одређивање стања стабилизатора дифениламина помоћу алкохолног раствора КОН.

За испитивање било је узето шест серија једне врсте америчког барута: 4 серије стабилног (бр. 1, 2, 3, 4) и 2 серије нестабилног барута (5 и 6). Састав овог барута је следећи: желатинисана нитроцелулоза помоћу етаралкохола са 12,6% азота просечно, 2—3% испарљивих састојака и 1% дифениламина, као стабилизатора.

Са 4 стабилне серије барута извршена су следећа испитивања: Абел-тест, немачка проба, одређивање количине издвојених азотних оксида по методи *Bergmann* и *Junck*-а, одређивање киселости и реакција на стабилност. За све ове пробе узимало се по 2 грама барута. Абел-тест био је израђен на 100° са цинк-јодид-скробном хартијом, на којој се налази влажна црта од разблаженог (1:1) глицерина и одређује се време појаве на граници између суве и влажне хартије: жућкаста, отворено љубичаста и затворено љубичаста боја. У овом раду забележен је моменат појаве само затворено љубичасте боје, као најкарактеристичније.

Немачка проба вршена је на 130°. Са једне стране физичком методом, при чему је бележено време појаве азотних оксида: 1) слабо жућкастих гасова (при издвајању азотних оксида апсорбираних из ваздуха на површини барута), 2) појава жутих гасова (који показују доста велику количину азотних оксида у почетку распадања целулозе и, 3) појава црвено мрких гасова (при наглом распадању пред његовим паљењем). С друге стране иста проба вршила се са метилвиолетовом хартијом и бележено је време промене боје хартије, која се налазила на одстојању 20 см. од површине барута, што омогућује опажање промене боје хартије, а да се при том не мора вадити епрувета из апарата. Бележено је време проме-

не боје хартије: 1) из љубичастог у плаво и 2) из плавог у жуто.

Одређивање количине издвојених азотних оксида вршено је по квантитативној методи *Bergmann* и *Junck*-а. Употребљавана је двапут дестилована вода као и при свим осталим испитивањима. Барут у количини од 2 грама загреван је на 130° у току 1, 2, 3, 6 сати са следећим одређивањем издвојених нитро-група. Испитивање је вршено са барутом бр. 1 и 2, а количина добивених азотних оксида, прерачуната на процентуални садржај азота, одговара границама установљеним за добро желатинисане баруте[7]).

Одређивање киселости барута вршено је на следећи начин: узето је 2 грама барута, који је екстрахован 15 минута са 5 см³. два пута дестилисане воде и титрисан је са раствором n/200 NaOH уз додатак фенол-фталеина. Ова проба вршена је са сваком серијом стабилног барута 7 пута: 1) са негрејаним барутом, т. ј. у његовом обичном стању; 2) са барутом после загревања на 130° у току 1 сата; 3) исто 2 сата; 4) исто 3 сата и т. д. 7) исто 6 сати. Оваквим путем видела се промена стања барута после загревања, које је изазвало његово постепено распадање. Као контрола упоредно са овом пробом, извршена је била са сваком серијом стабилног барута негрејаног и грејаног на 130° у току 1, 2, 3, 4, 5 и 6 сати: проба Абел-тест и испитивање на стабилност. Реакција је вршена на следећи начин: 2 грама барута екстраховано је са 5 см³. алкохола у току од 10 минута, после чега је додано 1 см³. 10% раствора КОН, што је дало карактеристичну промену боје. Нестабилне серије овога барута (5 и 6) биле су испитане на Абел-тест, немачку пробу, киселост и обојену реакцију без претходног загревања на 130°. Сви подаци скупљени су у приложеној таблици бр. 1.

---

[7]) Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuch. II, 1298.

Табела бр. I.

Барут бр. I.

После грејања на 130°C у току часова:	Обојена реакција		Абел-тест појава затв. љубич. боје	Киселост титрац. са п/200 NaOH + фен фтал.	Немачка проба (130°C)		
	екстракц. са C_2H_5OH+ KOH	по центез. хромат. кругу Оствалда			појава гасова	са метил. виолет. реакт. харт.	
	боја екстрак.	одговара броју	време у минут.	у см.³ п/200 NaOH	време у минут.	време у минут.	обојење
0	без промене		>60′	0,50 см.³	10—12′ жућк. 90—110′ жут.	90—110′ плав 210-300′ жут	без промене
1	без промене		>60′	0,50 см.³	30—50′ жут		без промене
2	љубичаста	46—48	3½′	0,55 см.³			плаво
3	црвено	42—45	2¾′	0,60 см.³			плаво са зеленк.
4	црвено	29—31	2½′	0,60 см.³			плаво са зеленк.
5	црвено	24—26	2¼′	0,65 см.³			плаво са жућк.
6	жуто-црвено	21—23	2′	0,75 см.³			жуто (при дњ крају)

Барут бр. II.

0	без промене		>60′	0,50 см.³	10—12′ жућк 89—105′ жут	89-105′ плаво 205-300′ жут	виолет
1	без промене		35′	0,50 см.³	29—45′ жут		без промене
2	љубичаста	46—48	3′	0,60 см.³			плаво
3	црвено	42—45	1½′	0,65 см.³			плаво са зелен.

После грејања на 130°C у току часова:	Обојена реакција		Абел-тест појава затв. љубич. боје	Киселост титрац. са n/200 NaOH + фен. фтал.	Немачка проба (130°C)		
	екстракц. са C_2H_5OH + KOH	по цен-тез. хро-мат. кругу Оствалда			појава гасова	са метил. виолет. реакт. харт.	
	боја екстрак.	одго-вара броју	време у минут.	у см.³ n/200 NaOH	време у минут.	време у минут.	обојење
4	црвено	29—31	1¹/₄′	0,75 см.³			плаво са зелен.
5	црвено	24—26	1¹/₈′	1,0 см.³			плаво са жут
6	жуто црвено	21—23	1′	1,25 см.³			жуто (при доњ. крају)

Барут бр. III.

0	без промене		>60′	0,05 см.³	10—12′ жућк 77—102 жут.	77—102′ плав 200—255жут.	виолет
1	без промене		24′	0,05 см.³	17—42′ жут.		без промене
2	љубичаста	46—48	3¹/₂′	0,05 см.³			плаво
3	црвено	42—45	1¹/₂′	0,20 см.³			плаво
4	црвено	29—31	1′	0,50 см.³			плаво са зелен.
5	црвено	24—26	¹/₂′	0,55 см.³			плаво са жућк.
6	жуто црвено	21—23	¹/₄′ (на хладу)	0,60 см.³			жуто (при доњ. крају)

Барут бр. IV.

0	без промене		>60′	0,50 см.³	9—12′ жућк. 95 жут.	95′ плав. 200-300′ жут.	виолет
1	слабо љубичаста		6′	0,50 см.³	35′ жут.		без промене

После грејања на 130°C у току часова:	Обојена реакција		Абел-тест појава затв. љубич. боје	Киселост титрац. са n/200 NaOH + фен. фтал.	Немачка проба (130°C)		
	екстракц. са C_2H_5OH + KOH	по центез. хромат. кругу Оствалда			појава гасова	са метил. виолет. реакт. харт.	
	боја екстрак.	одговара броју	време у минут.	у см.³ n/200 NaOH	време у минут.	време у минут.	обојење
2	љубичаста	46—48	$5^1/_2'$	0,55 см.³			плаво
3	црвено	42—45	$4^1/_2'$	0,55 см.³			плаво
4	ц, вено	29—31	$2^1/_2'$	0,60 см.³			плаво са зеленим
5	црвено	24—26	$2'$	0,60 см.³			жуто
6	жуто-црвено	21—23	$^1/_4'$ (на хладу)	0,65 см.³			жуто

Барут бр. V.

0	жуто-црвено	21—23	$2^1/_2'$	1,45 см.³	$2'$ жућк. $4'$ жут. $6'$ црв. мр.		

Барут бр. VI.

0	жуто-црвено	21—23	$^1/_2'$	11,0 см.³	$2'$ жућк. $3'$ жут. $4'$ црв. мр.		

Као што се види из ових таблица, 4 узорка стабилног барута који нису били претходно загрејани, нису дали реакцију с појавом боје. Алкохолни екстракт уз додатак 10% раствора КОН није променио боју, друго: узорци нестабилног барута без претходног загревања дали су позитивну реакцију. Боја алкохолног екстракта уз додатак 10% раствора КОН прешла је из жућкасте тренутно у жуто-црвену (исту промену боје при овој реакцији дали су сви стабилни барути само после загревања на 130° у току 5—6 сати). После

1 сата загревања на 130° барути бр. 1, 2 и 3 са алкохолним екстрактом нису дали позитивну реакцију, екстракт барута бр. 4 дао је слабу љубичасту боју (види таблицу). Барути бр. 1, 2, 3 и 4 после загревања на 130° у току 1 сата издржали су још доста добро и Абелов-тест и немачку пробу (метилвиолетова хартија није променила боју) осим барута број 4 који је дао знатно снижење по Абеловом-тесту. Киселост код сва 4 узорка барута после загревања на 130° у току 1 сата остала је непромењена.

После два сата грејања на 130° ове 4 серије стабилног барута при испитивању на стабилност показали су у алкохолном екстракту доста интензивну љубичасту боју. По Абеловом-тесту примећено је било знатно скраћивање времена до појаве затворено љубичасте боје на цинк-јодид-скробној хартији. Упоредо при вршењу немачке пробе почела је и појава плаве боје на метилвиолетовој хартији. Приметило се повећање киселости код барута бр. 1, 2 и 4 (барут бр. 3, који је задржао број киселости у обичном стању почео је повећавати киселост тек после загревања на 130° у току 3 сата. При бележењу података и одређивања количине киселости по графичкој методи примећује се нагли прелом криве после два сата загревања на 130°; за испитивање барута бр. 4 после једног сата грејања време на Абеловом-тесту смањило се до 6 минута, док је међутим за остала 3 барута износило: први 60 минута, други 35 минута и трећи 24 минута.

При вршењу контроле барута по предложеној методи могао би се тачније класификовати барут сходно подацима добијеним помоћу алкохолних раствора КОН: од потпуно стабилног, када се не јавља боја, па кроз неколико стадијума, када се појавила боја: 1) љубичаста, 2) црвена и 3) жуто-црвена, која карактерише барут неспособан за дуго чување. Опасан је барут, који даје жуто-црвену боју екстракта на хладно, без претходног грејања (табела бр. 2). Без ове контроле, немачка проба омогућује да се само примитивно поделе барути на групу која није издржала испитивање и групу која га је издржала. Али за ову последњу групу незна се како су они то испитивање издржали: или потпуно добро или су у њиховом унутрашњем стању наступиле већ такве промене, које имају рђав утицај на њихову стабилност у смислу распадања нитроцелулозе. За спречавање распадања до-

даје се баруту стабилизатор и док овај није сав утрошен постоји гаранција стабилног стања нитроцелулозе. Због тога је приликом испитивања сваког барута врло важно упознати и стање његовог стабилизатора, што нам омогућава брзо и тачно предложена реакција, извршена после грејања барута приликом извођења немачке пробе.

Извод.

Појава љубичасте боје уз додатак алкохолног раствора КОН алкохолном екстракту нитроцелулозног барута, загреваног на 130° (приликом вршења немачке пробе) — проузрокована је преласком барута из потпуно стабилног стања у лабилно стање, у коме се барут може брзо покварити под утицајем шкодљивих фактора.

Zusammenfassung.

Eine Farbenreaktion zur Stabilitätsprüfung des Nitrocellulosepulvers

von

Olga Druezka.

Das Auftretten violetter Farbe nach Zugabe einer alkoholischen Lösung von KOH dem alkoholischen Extrakte des Nitrocellulosepulvers welches vorher auf 130° erwärmt war, (wie üblich bei der deutschen Probe) ist die Folge seines Ueberganges aus dem vollständig stabilen in den labilen Zustand, in welchem das Schiesspulver leicht, durch die Einwirkung schädlicher Faktoren, verdirbt.

О утицају количине оловних соли на искоришћење злата при цијанидном процесу

од

Милутина Младеновића и Војислава Стајића

УВОД

Још у првим почетцима развоја цијанидног процеса појавиле су се сметње услед присуства алкалних сулфида у лужинама. На испитивању дејства алкалних сулфида на проценат искоришћења злата и сребра радили су многи. *J. Loevy*[1]) утврдио је да извесна количина алкалних сулфида долази у лужине из трговачких алкалних цијанида. *Crosse*[2]) износи могућност оксидације малих количина алкалних сулфида, у цијанидним лужинама, ваздухом. Детаљно проучили су утицај алкалних сулфида на проценат искоришћења злата и сребра *H. F. Julian* и *E. Smart*[3]). *Caldecot*[4]) је објаснио хемизам штетног утицаја алкалних сулфида. Специјално са лужењем сулфидних руда сребра позабавио се исцрпно *E. Kühn*[5]).

Покушало се на више начина да се штетно дејство алкалних сулфида отклони. Ови се покушаји могу поделити у две групе и то према дејству алкалних сулфида. У прву групу долазе оксидациона средства, као пиролузит, калијум перманганат, баријум-супероксид итд., који алкалне сулфиде преводе у алкалне сулфате. У другу групу долазе оловне и кадмијумове соли, које алкалне сулфиде преводе у одговарајуће

---

[1]) J. Loevy, Proc. Chem. a. Met. Soc. S. Afr. књ. I, стр. 87. [2]) Crosse, Proc. Chem. a. Met. Soc. S. Afr. књ. I, стр. 89. [3]) H. F. Julian a. E. Smart, Cyaniding Gold a. Silver Ores, стр. 50 и даље. [4]) Caldecot, Rand. Metall. Practice, књ. I, стр. 388. [5]) E. Kühn, Die chem. Vorgänge bei der Cyanlaugung von Silbererzen, Halle a. S. 1912.

нерастворне сулфиде. Кадмијумове соли не долазе у обзир због високе цене. У пракси најбољи резултати добијени су са додатком оловних соли. Дејство оловних соли проучавали су: *Caldecot*[6]), *Clevenger*[7]), *J. E. Clenell*[8]), *M. W. Bernewitz*[9]).

Из њихових радова може се закључити да је проценат искоришћења независан од врсте оловне соли, али да зависи од количине олова везане у солима, и да је могуће употребити и нерастворне оловне соли. Из њихових података количина оловних соли креће се од 100 до 1000 gr/tn руде.

Ми смо себи ставили у задатак да одредимо границу до које се сме ићи са додавањем оловних соли.

Експериментални део

Материјал: као најпогоднија за покушај ове врсте показала се руда са ревира Латово (Салаш). Руда потиче из оксидационе зоне и садржи углавном кварца, гвожђа оксида и алуминиум-оксида. Руда узета за покушај има следећи састав:

Au 27,3 gr/tn	Zn траг	Fe_2O_3 7,89%
Pb траг	CO_2 0,45%	Al_2O_3 13,8 %
Cu 0,4%	MnO 0,16%	SiO_2 53,09%
Ag 41,1 gr/tn	FeO 3,25%	

Пре млевења за лужење, руда је грубо здробљена и испрана са сумпорном кис. по поступку, који је овде израђен и о коме ћемо говорити у идућем чланку. После прања руда је смлевена на следећу финоћу:

на сито од	120 отвора на дужни цол	остаје	18%
„ „ „	150 „ „ „ „	„	3,5%
кроз сито од	150 „ „ „ „	пролази	78,5%

Лужење је вршено у нормалном лабораториском Пачука-тенку. Код свих покушаја услови су одржавани исти,

---

[6]) Caldecot, Rand. Metall. Pract., књ. I, стр. 388. [7]) Clevenger, Eng. and Sei. Press, **1914**, 685 (24 октобар). [8]) J. E. Clenell, Eng. and Min. Journ. **1912**. (28 септембар). [9]) M. W. Bernewitz, Min. and Sei. Press, **1913**, (15 новембар).

сем количине оловних соли. Притисак ваздуха износио је 600 mm воденог стуба.

Полазна концентрација слободног цијанида, обрачуната на NaCN, била је 0,2%, а количина укупног цијанида износила је обрачуната на NaCN, 0,24%.

Концентрација слободног цијанида после лужења, обрачуната на NaCN, кретала се од 0,11 до 0,13%. Количина укупног цијанида после лужења, обрачуната на NaCN, кретала се од 0,19 до 0,21%. Утрошено NaCN kgr/tn руде, са обзиром на слободан цијанид 1400 gr; а с обзиром на укупан цијанид 1200 gr.

Полазни алкалитет одговарао је 0,042%, а крајњи 0,08%. Утрошено CaO за 1 kgr/tn (1020 gr). Однос материјала и лужине износио је 1 : 3. Сва одређивања злата и сребра вршена су сувим путем. Одређивање протективног алкалитета, слободног и укупног цијанида, титриметријским путем. Резултати лужења дати су у следећој табели:

$Pb(CH_3 \cdot COO)_2$ у gr/tn руде	У материјалу после лужења gr/tn		Проценат искоришћења	
	Au	Ag	Au	Ag
—	18,2	19,6	33,2	53,5
200	14,1	17,0	48,5	58,5
4000	10,2	15,1	62,6	63,0
600	8,2	13,3	70,5	67.5
800	6,2	12,9	77,4	68,5
1000	5,0	12,3	81,5	70,0
1500	1,8	10,7	93,5	75
2000	траг.	10,0	100	75,8
2500	1,4	12,0	94,8	70,5
3000	3,7	13,6	86,5	66,8
3500	5,8	15,3	78,6	62,5
4000	9,0	17,0	67,0	58,5
4500	11,2	18,7	58,8	54,5
5000	14,2	20,6	47,9	50,0

Из табеле се види да са порастом количине олова ацетата расте правилно искоришћење злата и сребра до једне извесне границе, а затим правилно опада. Оптимална количина олова ацетата, за наш материјал, износи 2000 gr/tn руде.

Узрок, што после извесне границе искоришћење опада лежи вероватно у томе, што вишак оловних соли са алкалним

цијанидима у алкалној средини гради нерастворно једињење састава $2\,PbO \cdot Pb(CN)_2H_2O$, те на овај начин извесна количина алкали цијанида не учествује у реакцији.

Извод.

1) Утврђено је да са повећањем количине оловних соли расте проценат искоришћења злата и сребра и то до једне границе, а затим опада.

2) Утврђено је, да је код злата корисније додати више од потребне количине оловних соли него ли мање. Код сребра је обрнут случај.

Summary.

The Effect of the Quantity of Lead Salts on Extraction of Gold by Cyanide Processes

by

Milutin Mladenović and Vojislav Stajić.

A series of leaching experiments of Gold ore from oxidised zones has been carried out.

All leaching has been carried out under conditions similar to those used with the normal laboratory „Pahuka-Tanks", changing only the quantity of lead acetate. The results of the experiments are shown on the above tables. From the tables the following conclusions may be drawn:

1. That with an increase in the quantity of lead salts the percentage of gold and silver extracted increases only up to a certain point after which it decreases. This decrease is probably caused by the formation of insoluble lead cyanide complexes.

2. That for gold ore leaching it is more useful to add smaller amounts of lead salts to the fixed laboratory maximums than to have shortage of lead. With silver ore the case is just the opposite.

Хем. лабораторија истражних рударских радова Глоговица-Нересница.

Примљено 25 новембра 1933 г.

О утицају концентрације алкалних цијанида на његову потрошњу при цијанидном процесу

од

Милутнна Младеновића и **Војислава Стајића.**

Увод.

Са овим питањем срели смо се при покушајима прераде отпадака руде старог постројења на Русману. Први покушаји при употреби 0,3% NaCN дали су нам потрошњу од 1200 g.NaCN/tn руде. Економичност прераде овим је стављена у питање. Постојала су два пута да се потрошња цијанида смањи. Први: смањити време трајања лужења при великој концентрацији. Други: смањити концентрацију цијанида а повећати време лужења. Ми смо прво покушали са смањењем концентрације цијанида и то нам је дало повољне резултате. Како су ови резултати од општег интереса за цијанидни процес, то ћемо их овде изнети.

Експериментални део.

Материјал претставља отпадак од руде из Ана окна, прерађене амалгамационим и концентрационим столовима (типа Wiffley) за пирит. Полазна руда била је састављена од белог, једрог кварца и пирита са врло финим импрегнацијама злата. Руда је садржавала 11 g./tn Au. Отпадак (са. 8000 тона) има просечно 2,56 g./tn Au и 4,25 g./tn Ag (израчунато из 65 проба). Количина злата кретала се у појединим пробама и до 14 g./tn, што вероватно потиче од накнадне механичке концентрације. Заостали пирит у отпатку данас је сасвим распаднут, што и произрокује велику потрошњу цијанида. Материјал узет за пробе има 2 g./tn Au и 7,2 g./tn Ag, (ове вредности добијене су као средњи резултати од три пробе од по 200 g.) Финоћа млива је следећа:

остаје на ситу од 40 80 129 150
1% 26% 27% 6%
а пролази кроз сито од 150 маша 40%.

Овако грубо мливо навело нас је да при покушајима употребимо методу без мешања.

За сваки покушај узето је по 200 g. отпатка и 200 ccm. лужина разних концентрација. Протективни алкалитет задржан је свуда исти и одговарао је 0,028% CaO. Лужење код свих осам покушаја трајало је 72 h. Концентрација слободног и укупног цијанида одређивана је титриметриским путем по Либиговој методи. У остатку после лужења злато и сребро одређивано је сувим путем. Свих осам проба показале су после лужења само трагове злата, а кретање сребра види се из табеле. Резултати лужења у погледу сребра потпуно се слажу са резултатима које је добио *Maclaurin* [1]).

ТАБЕЛА 1.

% слободног цијанида обрачунат на NaCN		% укупног цијанида после луж. обрач. на NaCN	Потрошња NaCN gr/tn руде с обзиром на		gr/tn Ag у отпатку материјала
пре	после		слободан цијанид	укупан цијанид	
лужења			после лужења		
0,022	0,012	0,018	50	20	5,6
0,048	0,012	0,024	180	120	4,8
0,084	0,016	0,028	350	280	4,0
0,094	0,012	0,029	410	325	3,8
0,146	0,012	0,038	670	540	3,6
0,194	0,014	0,044	900	750	3,4
0,210	0,021	0,056	940	770	3,3
0,224	0,032	0,068	960	780	3,2

Из табеле 1 се види да потрошња цијанида расте скоро линеарно са повећањем концетрације.

Поред ове серије покушаја учињени су и покушаји у погледу времена трајања лужења. Концетрација слободног цијанида узета је 0,024% NaCN. Остали услови узети су као код горњих покушаја. Резултати и време трајања лужења виде се из табеле 2.

---

[1]) Maclaurin, Journ. Chem. Soc. **67, 68;** 199—212.

ТАБЕЛА 2.

час	gr/tn Au у отпатку	gr/tn Ag у отпатку	час	gr/tn Au у отпатку	gr/tn Ag у отпатку
3	1,2	6,4	24	траг	5,9
6	0,8	6,2	2×24	траг	5,6
12	траг	5,9	3×24	траг	5,4

Из табеле 2 се види да је оптимално време за лужење, с обзиром на злато, 12h.

Извод.

Утврђено је:

1. да са порастом концентрације алкалних цијанида расте и потрошња истога.

2. да са повећањем концентрације расте растворљивост сребра.

3. да се за овај материјал, и при слабој концентрацији време лужења знатно не продужује.

Summary.

How the Consumption of the Alkaline-Cyanide is affected by its Concentration in Cyanide Processes.

by

Milutin Mladenović and Vojislav Stajić.

In order to ascertain to what extent the concentrвtion of alkaline-cyanide affects the consumption of the same in cyanide processes, a series of experiments has been carried out. The experiments have been carried out in two ways:

1. The consumption of alkaline cyanide has been determined during equal periods of leachings and different concentrations.

2. By the same concentrations and different periods of leaching.

The results of these experiments are shown on Tables Nos. 1. and from the Tables the following conclusions may be drawn:

1. With the increase of the concentration of alkaline cyanide the consumption also increases, thus: — in a straight line up to a certain poin.

2. With the increase of concentration of alkaline cyanide the extraction of the silver also increases.

3. It can be seen therefore that even with a small concentration of alkaline cyanide the period of leaching does not extent to any remarkable degree.

Хем. лабораторија истражних рударских радова Глоговица—Нересница.

Примљено 25 новембра 1933 г.

Пажња ауторима.

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

проф. **Н. Пушин**, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $^1/_2$ стране) и 2) *извод* 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 *посебних отисака* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $^1/_2$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ $1^1/_2$ табака — 100 дин., до 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 $^1/_2$ strane) i 2) *izvod* 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 *posebnih otisaka* 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 do $^1/_2$ tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.
„ $1^1/_2$ tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одговорни уредник проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — Бранкова ул. 20.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 4. 1933. Свеска 4.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

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

Rédacteur en chef:
Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

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

БЕОГРАД
1933

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једновремено и стручни часопис Универзитета у Београду за чисту и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

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

САДРЖАЈ:

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Књига 4. 1933. Свеска 4.

O katalitičkom hidriranju organskih halogenih derivata

od
Miloša Mladenovića.

Na području katalitičkog hidriranja organskih spojeva koji sadržavaju halogene elemente, rađeno je već srazmerno dosta. Među prvim pokusima koji se treba da spomenu, zaslužuju pažnju pokusi koje su izveli na m-hlortoluolu i alilnom bromidu *Willstätter* i *Hatt*[1]). Kao katalizator su upotrebljavali platinsko crnilo, a kod svojih mnogobrojnih pokusa mogli su da konstatuju, da reakcija prestaje već mnogo pre, no što je hidriranje završeno. Ovo prestajanje reakcije tumače oni na taj način što pripisuju kod reakcije stvorenom hlorovodiku osobinu, da katalitičko delovanje katalizatora paralizira.

Do istog rezultata došao je i *E. Ott*[2]), radeći na katalitičkom hidriranju hlorida hlormaleinske kiseline. Njemu je ali uspelo da uklanjanjem kod reakcije nastalog hlorovodika pomoću evakuiranja ponovno uspostavi i regenerira katalitičko delovanje katalizatora. Kraj svega toga je ali ipak mogao da konstatuje, da usprkos toga što je hlorovodik uklonjen, kontaktna supstanca postaje ipak nakon nekoga vremena inaktivna.

W. *Borsche* i *G. Heimburger*[3]) vršili su katalitičko hidriranje većinom na supstancama nezasićenog karaktera. Njima je uspelo da provedu bez ikakove smetnje katalitičko hidriranje uz istodobnu supstituciju halogena, iako su radili samo u alkoholnoj otopini. Kao katalizator služio im je paladijev koloid.

Većina ostalih autora[4]) (*K.* W. *Rosemund* i *F. Zetzsche, M. Busch* i W. *Schmidt, C. Paal, H. Schiedewitz* i *K. Rauscher,*

---

[1]) Ber. **45**, 1477 (1912). [2]) Ber. **46**, 2172 1913). [3]) Ber. **48**, 452 (1915). [4]) Ber. **51**, 578 (1918); Ber. **54**, 425 (1921); Ber. **62**, 2612 (1929); Ber. **64**, 1521 (1931); Ber. **64**, 2142 (1931).

C. Paal i *Ch. Müller-Lobeck*) vršili su svoje pokuse u alkaličnom mediumu, te na taj način uklonili štetno delovanje nastalog halogenvodika.

Na osnovu toga da se iz organskih halogenih derivata može pomoću katalitičkog hidriranja potpuno da ukloni halogen, upotrebljeno je katalitičko hidriranje za kvantitativno određivanje halogena u organskim tvarima. Sve izrađene metode rade u alkaličnom medijumu da bi se izbeglo paraliziranje katalizatora. Tako su *Stöve* i *Busch*[5]) izradili jednu takovu metodu, koja uz kvantitativno određivanje halogena ima još i tu prednost, da se vrlo lako može izolovati nastali produkt.

Kod dosad navedenih autora upotrebljavan je kao katalizator ponajčešće paladium u koloidnoj formi, no i sitno raspršeni paladium adsorbiran na indiferentnim anorganskim supstancama kao što su barijev-sulfat i kalcijev-karbonat. Treba tom prilikom da se istakne da i jedna od ove dve supstance ($CaCO_3$) može da vezuje nastali halogenvodik, te prema tome deluje kao alkalični medium. Osim paladija došla je ponekad do upotrebe i platina i nikel.

Što se tiče otapala to je ponajčešće upotrebljavan etilni alkohol. Mnoga druga organska otapala kao n. pr. hloroform, sumporougljik, aceton, benzol i dr. pokazali su se kao neupotrebljivi i to zbog toga, što deluju na katalizator tako, da mu uništavaju delovanje.

Kao što je spomenuto katalitičko hidriranje vršeno je pretežnim delom u alkaličnoj sredini. Od meni dosad poznatih slučajeva, gde je to hidriranje vršeno u kiselom mediumu spominjem rad *C. Paala*[6]) koji je kod nekojih produkata radio u octenokiseloj otopini. Kao katalizator je upotrebljavao na barijevom sulfatu raspršeni paladium.

Jedino dosad meni poznato hidriranje sa paladijevim ugljenom kao katalizatorom a u kiseloj otopini (octena kiselina) vršio je *E. Speyer* i *K. Sarre*[7]) na bromnim derivatima kodeinona. Iako su gore navedeni autori radili sa dosta znatnim količinama supstance, mogli su da konstatuju da redukcija ide dobro, no da je absorpcija vodika ipak dosta polagana.

Katalitičko hidriranje organskih halogenih derivata vršeno

---

[5]) Ztschr. ang. Chem. **27**, 432 (1915); Ber. **49**, 1063 (1916); Ztschr. ang. Chem. **37**, 519 (1925). [6]) Ber. **64**, 1521 (1931). [7]) Ber. **57**, 1404 (1924)

je kako na zasićenim tako i na nezasićenim spojevima. Od interesa je da se spomenu opažanja *C. Paal-a* i saradnika[8]) koji su konstatovali, da su zasićeni halogeni derivati vrlo otporni prema katalitičkom hidriranju, dok je kod nezasićenih derivata izmena halogena sa vodikom vrlo laka i daje brzo supstance koje ne sadrže više halogena.

Kod katalitičkog hidriranja nezasićenih organskih halogenih derivata bilo bi za očekivati, da će se kod toga procesa prvo dvostruki vez da zasiti a tek nakon toga da bi nastala zamena halogena sa vodikom. Ovaj slučaj međutim nije baš uvek i ostvaren, kao što to jasno potvrđuju istraživanja W. *Borsche*-a i *G. Heimburger*-a[9]) sa metilen-dioksi-ω-hlor-stirolom. Ova je supstanca davala odmah zasićeni produkat no bez halogena.

Kod katalitičkog hidriranja nezasićenih organskih halogenih derivata postoje tri mogućnosti[10]):

1) Nezasićeni organski halogeni spoj pretvara se u odgovarajući zasićeni halogeni derivat;

2) Iz nezasićenog halogenskog derivata nastaje nezasićen derivat koji ne sadrži više halogena i

3) nastaje potpuno zasićeni spoj koji ne sadrži halogena.

Sve ove gore navedene mogućnosti su u praksi i provedene.

Kod istraživanja elemi kiseline iz Manila elemi smole imao sam često prilike, da se pozabavim sa bromnim derivatima njenim, koji su igrali vrlo važnu ulogu u postavljanju nove bruto formule za elemi kiselinu. Kod tih pokusa radilo se kako o pretvaranju već zasićenih halogenih derivata u produkte zasićene, no koji više ne sadržavahu halogen, tako i o hidriranju nezasićenih bromnih derivata, kako bi se došlo do zasićenih bromnih derivata odnosno do zasićenih derivata, koji nebi više sadržavali broma. Kod katalitičkog hidriranja zasićenih bromnih derivata elemi kiseline mogao sam da potvrdim rezultate koje je dobio *C. Paal*, jer su se i zasićeni bromni produkti elemi kiseline — u koliko su bili uopšte stabilni već prema samom otapalu — pokazali vrlo stabilni prema katalitičkom hidriranju.

Od naročitog interesa je bilo ponašanje nezasićenih bromnih derivata, koji su bili nastali odcepljenjem bromovodika iz

---

[8]) Ber. **64**, 2142 (1931). [9]) Ber. **48**, 452 (1915). [10]) Ber. **51**, 578 (1918) (Rosemund i Zeztsche).

dibromelemolske i dibromelemonske kiseline. U ovim produktima je brom vrlo čvrsto vezan i ne daje se ni sa najjačim alkalijama iz molekule ukloniti. U oba se dakle slučaja radilo o vrlo stabilnim nezasićenim bromnim derivatima. Kod katalitičkog hidriranja obe ove supstance, rezultirao je kao konačni produkt spoj, koji nije više sadržavao broma; tačnim istraživanjem ustanovljeno je da se u prvom slučaju radi o dihidroelemolskoj a u drugom o dihidroelemonskoj kiselini. Za sve vreme hidriranja nije se moglo konstatovati da apsorpcija vodika prestaje, iako se mora istaći da teče dosta sporo.

Kod gore navedenih nezasićenih bromnih derivata pokušano je i njihovo pretvaranje u zasićene bromne produkte. Međutim bez uspeha, iako je vrlo verovatno da se i u ovom slučaju prvo dvostruki vez hidrira, a tek onda brom zastupa sa vodikom. Iako bi u tom slučaju nastao zasićeni bromni derivat, za koga je rečeno, da je obično vrlo stabilan prema katalitičkom hidriranju, to se njegova nestabilnost u ovom slučaju treba da pripiše faktu, da su ti derivati već sami po sebi nestabilni. Ovo je i dokazano i to na taj način da su bromni produkti duže vremena kuvani sa alkoholom a nakon toga izolovani produkti nisu više sadržavali broma. Uklanjanje broma iz ovih supstanaca išlo je još brže, ako se alkoholu dodalo životinjskog ugljena. Nasuprot tome su nezasićeni bromni derivati kod takovog obrađivanja ostali potpuno netaknuti.

Metoda katalitičkog hidriranja organskih halogenih derivata sa paladijevlm uglj nom a bez ikakovog dodatka koji bi vezivao nastali halogenvodik upotrebljena je i kod nekojih poznatijih organskih halogenih produkata. I kod njih je merena kako sama apsorpcija vodika i približna brzina njena tako i odcepljenje halogenvodika. Kod tih je pokusa moglo da se potvrdi, da stabilnost prema katalitičkom delovanju opada sa porastom atomne težine halogena. Što se tiče položaja halogena u molekuli to je dosada samo na nekoliko supstanaca ispitivana uloga koju ima na brzinu katalize sam položaj supstituenta. Iako *Kelber*[11]) ističe da je o-položaj halogena najotporniji a p-položaj najlabilniji prema katalitičkom hidriranju nisam to kod mojih pokusa izvedenih nekoliko puta sa o-, m- i p-nitrobrombenzolom mogao da sa potpunom sigurnošću konstatujem, jer mi je brzina hidriranja

[11]) Ber. **54**, 2255 (1921).

kod sviju bila skoro potpuno ista. U tom smislu je potrebno još dosta rada sa različitim halogenim derivatima kako bi se mogao stvoriti definitivni sud o tome.

Eksperimentalni deo.

METODIKA RADA.

Hidriranje je vršeno uvek u alkoholnoj otopini a kod obične temperature, obično uz pretlak od oko 200 mm žive, sve dotle dok se još primetljive količine vodika absorbiraju. Kao katalizator upotrebljavan je paladijev ugalj. Pošto se kod reakcije stvara bromovodik, čija je količina kvantitativno određivana, to je na kraju reakcije, kad se više nije apsorbirao vodik dodato alkoholnoj otopini suvišak lužine radi vezivanja halogenvodika i ova otopina još nekoliko puta protresena. Daljna metodika rada zavisila je uvek od toga, dali je rađeno sa derivatima elemi kiseline ili pak sa drugim supstancama, a u principu se sastojala u tome, da je alkoholna otopina kvantitativno isprana iz posude gde se vršilo hidriranje i razređena sa petorostrukom količinom vode, od eventualno nastalog taloga (kod derivata elemi kiseline) odfiltrirano, eventualni talog dobro sa vodom propran, te u filtratu po Vollhardovoj metodi određen halogen [12]).

Dobijanje paladijevog ugljena.

2 g paladijevog hlorira ($PdCl_2$) otopljeno je u 570 ccm vode i dodato 2,6 ccm koncentrovane solne kiseline. Ovoj otopini dodavato je postepeno 20 g dobro pročišćenog ugljena (Carbo medicinalis Merck) koji ne sadrži ni tragova željeza. Tečnost se na ključaloj vodenoj kupelji zagreva toliko dugo, dok ne postane — kad se ugljen slegne — potpuno bezbojna. Višekratnim mešanjem sa vrućom vodom i dekantovanjem ukloni se glavna količina solne kiseline a onda sa vodom sve do potpuno negativne reakcije na hloride ispira. Ovako očišćeni ugalj se suši u

[12]) Kod pokusa, gde je vršeno i merenje brzine hidriranja, uzimane su uvek ekvimolarne otopine (trihalogenfenoli, p-dihalogenbenzoli i nitrobrombenzoli).

eksikatoru nad natrijevom lužinom. Ovako pripravljeni paladijev ugalj sadrži oko 6% metalnog paladija.

Hidriranje monobrom-α-elemolske kiseline.

1 g supstance otopljen je u 70 ccm alkohola, dodato 0,5 g paladijevog ugljena i u aparatu za hidriranje po Skiti sa čišćenim vodikom tako dugo hidrirano, dok se više ništa vodika ne apsorbira. Apsorpcija je uglavnom završena nakon 5 sati. Nakon što je apsorpcija završena stavljeno je u posudu za hidriranje 4 ccm n-NaOH te još nekoliko puta protreseno. Nakon toga je alkoholna otopina kvantitativno pretresena, odfiltriravši od paladijevog uglja i ispravši ga nekoliko puta sa alkoholom, u posudu od oko 600 ccm. Dodatkom od oko 300 ccm vode i 5 ccm dušične kiseline nastao je talog koji je odfiltrovan, dobro sa vodom ispran sušen te prekristalizovan do konstantnog tališta od 238°. Supstanca se pokazala identična sa dihidro-α-elemolskom kiselinom. U filtratu je određen titracijom brom te je potrošeno 18,5 ccm n/10-$AgNO_3$ indikator kalijev-hromat. Za formulu $C_{30}H_{47}O_3Br$ izračunato 0,1474 g Br nađeno 0,1478 g.

Hidriranje oksidacionog produkta monobrom-α-elemolske kiseline (monobrom-α-elemonska kiselina).

Pod istim uvetima i sa istim količinama supstance i katalizatora vršeno je i ovo hidriranje. I ovde je nakon 5 sati potpuno završeno hidriranje a supstanca isto kao i gore obrađivana. Talište izolovanog produkta je kod 293° a supstanca identična sa dihidro-α-elemonskom kiselinom. Kod titracije sa n/10-$AgNO_3$ potrošeno je 18,2 ccm što odgovara 0,1455 g broma. Za formulu $C_{30}H_{45}O_3Br$ izračunato 0,1499 g broma.

Hidriranje monobrom-α-elemonske kiseline.

Čitav rad je identičan kao kod gore navedenih produkata. Izolovana supstanca se tali kod 293° i identična je sa dihidro-α-elemonskom kiselinom. Kod titracije je potrošeno 17,9 ccm n/10-$AgNO_3$ što odgovara 0,1431 g broma. Izračunato za formulu $C_{30}H_{45}O_3Br$ 0,1499 g broma.

Katalitičko hidriranje nekojih aromatskih halogenih spojeva.

Da bi se ustanovilo dali paladijev ugljen pod danim okolnostima hidrira i druge halogene spojeve, pokušano je hidrira-

nje kod nekojih aromatskih spojeva i to kod trihlorfenola, p-dihlorbenzola, p-dibrombenzola te kod o-, m- i p-nitrobrombenzola. Obično su uzimane radi boljeg kompariranja ekvimolarne alkoholne otopine. Od paladijevog ugljena uzimano je uvek 0,1 g a hidriranje je vršeno kod pretlaka od 250 mm žive. Izvršeni su pokušaji hidriranja i na alkoholnoj otopini hloroforma, bromoforma i jodoforma, te se kod toga moglo konstatovati, da hidriranje vrlo brzo prestaje, a kod reakcije se odcepljuje samo jedan mali deo halogena iz molekule. Svakako se radi o paralizirajućem delovanju ovih spojeva na katalizator.

Trihlorfenol.

0,198 g otopljeno je u 20 ccm alkohola, dodato paladijevog ugljena i hidrirano dok se više nije vodik apsorbirao, što je postignuto nakon 4 sata. Otopini je zatim dodano 2 ccm n-NaOH, nekoliko puta protrešeno, filtrovano od paladijevog ugljena i dobro sa vodom isprano. Određivanje hlora po Vollhardtu dalo je potrošak od 28,8 ccm n/10-$AgNO_3$=0,1021 g hlora (teoretski 0,1064 g). Potrošeno je 73 ccm vodika a teorija zahteva 67,2 ccm.

Tribromfenol.

0,330 g pod istim prilikama kao kod trihlorfenola hidrirano. Hidriranje je bilo završeno nakon 30 minuta. Potrošeno je 29,8 ccm n/10-$AgNO_3$=0,2382 g broma (teorija traži 0,2398 g Br) a apsorbirano 74 ccm vodika (teoretski bi trebalo 66,2 ccm).

p-Dihlorbenzol.

0,330 g otopljeno u 20 ccm alkohola i isto kao i kod trihlorfenola hidrirano. Potrošeno je 29,2 ccm n/10-$AgNO_3$=0,104 g Cl (teoretski 0,142 g) a apsorbovano 85 ccm vodika (teor. 89,6 ccm). Hidriranje je trajalo 4 sata.

p-Dibrombenzol.

0,478 g obrađivano na isti način kao i trihlorfenol. Potrošeno 93 ccm vodika (teoretski treba 89,2 ccm) a broma je bilo 0,282 g (teor. 0,320 g).

o-Nitrobrombenzol.

0,202 g otopljeno je u 2 ccm alkohola dodano 0,1 g pa ladijevog ugljena i hidrirano kao i trihlorfenol. Brzina hidriranj kod 3 pokusa bila je od 23—25 minuta a potrošeno je 95 ccn vodika (teor. 89,6). Određivanje broma dalo je 0,0890 g broma (teor. 0,07992 g). Filtrat je pokazivao izrazitu karbilaminreakciju kao znak, da se kod hidriranja stvorio amin (anilin.). Prema tome je uz eliminiranje broma i nitro-grupa reducirana na amino skupinu. — Brzina hidriranja u alkaličnom mediju pod inače istim prilikama je tek nešto brža i završena je nakon nekih 18 minuta.

m-Nitrobrombenzol.

Katalitičko hidriranje vršeno je pod istim okolnostima kao i kod o-nitrobrombenzola. Brzina hidriranja kod 2 pokusa bila je 24 i 26 minuta. U alkaličnom mediju provedeno hidriranje bilo je završeno nakon 20 minuta. Kod hidriranja je apsorbovano 92 ccm vodika (teor. 89,6 ccm) a određivanje broma dalo je vrednost 0,0794 g Br (teor. 0,07992 g). I kod ovog spoja je karbilamin reakcija izrazito pozitivna.

p-Nitrobrombenzol.

Hidriranje vršeno kao i kod o- i m- derivata. Hidriranje je završeno nakon 25 minuta (u alkaličnom mediju nakon 18 minuta). Potrošeno je 96 ccm vodika (teor. 89,6 ccm) a kod titracije 10,1 ccm n/10-$AgNO_3$ = 0,08072 g broma (teor. 0,07992 g.). Karbilamin reakcija pozitivna.

Izvod.

U radnji se govori o dosad poznatim metodama katalitičkog hidriranja organskih supstanaca koje sadržavaju halogena. Po većini autora, koji su na tom području radili, vrši kod hidriranja nastali halogenvodik štetno delovanje na sam katalizator i uništava mu nakon kratkog vremena delovanje. Zbog toga većina autora radi u alkaličnom medijumu. U ovoj radnji vršeno je katalitičko hidriranje sa dosada u tu svrhu kod halogenih de-

rivata skoro nikako ne upotrebljavanim katalizatorom paladijevim ugljenom i bez dodatka alkaličnih sredstava za vezivanje nastalog halogenvodika. Hidriranje je vršeno na nezasićenim bromnim derivatima elemolske i elemonske kiseline, te dobijeni zasićeni derivati bez halogena. Izoliranje zasićenih halogenih derivata nije uspelo. Konstatovano je da su zasićeni halogeni derivati elemi kiseline — ukoliko su prema otapalu stabilni — vrlo rezistentni prema katalitičkom hidriranju, što se slaže sa opažanjima *C. Paala.*

Katalitičko hidriranje sa paladijevim ugljenom kao katalizatorom vršeno je i sa nekim aromatskim supstancama. Hidriranje je vršeno u alkoholnoj otopini. Potvrđeni su navodi o postepenom slabljenju vezanog halogena sa povećanjem njegove atomske težine. Kod istraživanja stabilnosti halogena prema položaju halogena u molekulu kod dosada istraživanog materijala (o-, m-, p-nitrobrombenzol) nije se mogla uočiti neka veća razlika u brzini hidri anja ovih izomera. U alkaličnom mediju je brzina hidriranja bila nešto veća nego u neutralnom.

Zusammenfassung

Über die katalytische Hydrierung der organischen Halogenderivate

von

Miloš Mladenović.

In der Arbeit werden die bisher bekannten Methoden der katalytischen Hydrierung organischer halogenhaltiger Substanzen besprochen. Nach der Mehrzahl der Autoren übt der bei der katalytischen Hydrierung gebildete Halogenwasserstoff einen schlechten Einfluss auf den Katalysator aus und vernichtet nach kürzerer Zeit seine Wirkung. Aus diesem Grunde wird diese Hydrierung meistens im alkalischen Medium ausgeführt.

Die Hydrierung mit Palladiumkohle als Katalysator wurde bei den halogenhaltigen Substanzen und ohne Zusatz der halogenwasserstoffbindenden Mittel selten durchgeführt. Der Autor führte sie bei den ungesättigten Bromderivaten der Elemol-und Elemonsäure, wobei gesättigte bromfreie Produkte erhalten wur-

den. Die Isolierung der gesättigte
Es wurden die Angaben von *C.* *i*
tigten Halogenderivate gegen die
widerstandsfähig sind, an den g
Elemol- und Elemonsäure soweit
zersetzt werden, bestätigt.

Die katalytische Hydrierung
sator wurde auch an einigen arom
führt. Die Hydrierung wurde in all
jeden Zusatz der halogenwasser
geführt. Es konnten die Angaben,
genderivate mit dem steigenden A
werden. Bei den untersuchten Fäll
lung des Halogens in dem Moleki
benzol) konnte kein besonders auf
Reaktionsgeschwindigkeit beobachte
alkalischen Medium ging schneller

Iz med. kem. Instituta Univerziteta
Upravnik Prof. Dr. F. Bubanović.

O djelovanju ozona na porfirine

(I. saopćenje)

od

H. Fischera i M. Deželića.

Porfirini su prema ozonu relativno slabo otporni. *H. Fischer* i *A. Treibs*[1]) razgradili su ozonom etioporfirin sve do oksalne kiseline i salmijaka. Djelovanjem koncentrovane sumporne kiseline i vodikova superoksida nastaju zelena mastila sa specifičnom apsorpcijom u crvenom dijelu spektra[2]), koja potsjećaju na klorofilne derivate. Moglo se očekivati, da će i oksidacijom sa ozonom, ako se smanji njegova koncentracija, nastati produkti razgradnje, koji će još imati sačuvanu porfinsku jezgru. Doista je uspjelo djelovanjem ozona na različne porfirine doći, ne samo do ozonida, već i do zelenih spojeva, koji su po svojim spektralnim svojstvima veoma nalikovali klorofilnim derivatima.

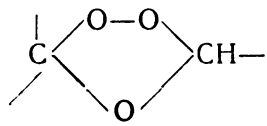
Djelovanjem ozona slabe koncentracije na etioporfirin u otopini kloroforma, zapazilo se, već nakon kratkog vremena, promjena crvene boje porfirinske otopine u maslinasto-zelenu. Uz to se pojavila u crvenom dijelu spektra intenzivna apsorpcija pri 650 mμ, koja je karakteristična i za derivate klorofila. Ako se pokušaj u tom stadiju prekine, može se iz otopine kloroforma izolovati maslinasto zelenu supstancu. Ta se supstanca otapa u metilnom alkoholu i eteru zelenom bojom i fluoreskuje crveno. Otopine imaju spektar poput feoforbida a, samo što su tu sve apsorpcione pruge za neko 11 mμ pomaknute prema modrom dijelu spektra, dok sa spektrom etiohlorina nemaju sličnosti, jer se niti jedna linija hlorin-spektra ne podudara.

---

[1]) Ann. (Liebig) 457, 232 (1927). [2]) H Fischer i suradnici, Ann (Liebig) 452, 302 (1927).

Prema analitskim podacima nastaju ozonizacijom etioporfirina tri- i diozonidi. O trajanju ozonizacije i o koncentraciji ozona ovisi, koji će ozonid nastati. Dobivene su supstance lako topive u metilnom alkoholu, a iz ovog se topila mogu relativno lako dobiti u kristalnom stanju, dodatkom vode. Ovako priređeni ozonidi sadržavaju više ili manje kristalne vode. Ako se etioporfirin obrađuje dulje ozonom izgubi njegova otopina boju, a apsorpcioni spektar iščezne. Iz takovih se otopina moglo izolovati blijedožutu mazivu supstancu. Moguće je to tetra-ozonid etioporfirina, rezultati analize odgovaraju donekle tom sastavu Do sada nije uspjelo dobiti mono-ozonid etioporfirina.

Djelovanjem ozona na porfirine veže se ozon vjerojatno na dvostruke vezove u metinskim grupama porfinske jezgre, prema shemi:



Začudno je, da kod tih reakcija posjeduju sposobnost vezanja naročito tri dvostruka veza, dok ih u svemu ima četiri. Po svoj prilici reagira pirolska jezgra, koja je sa dva dvostruka veza opkoljena, samo nepotpuno, odnosno polovično, sa ozonom. Taj je nalaz u skladu sa prijašnjim iskustvima. Sa *Röse*-om je uspjelo ustanoviti labilnost jednog atoma klora u tetraklor-mezoporfirinu. U rodin reakciji na pr. sa koproporfirinom, reagira samo jedan ostatak propionske kiseline i t. d. Kako se ponašaju rodini prema ozonu općenito, izvjestit će se u posebnom saopćenju.

Oksidacija pomoću ozona važna je ne samo zbog razjašnjenja strukture porfinske jezgre, koja još u tančine nije poznata, već i zbog osobitog ponašanja porfirina, jer na taj način nastaju tijela sa svojstvima klorofilnih derivata. Spomenute reakcije ne teku jednostavno, jer su praćene raznim nuzreakcijama. Duljim djelovanjem ozona na etioporfirin nastaju produkti razgradnje, koje do sada još nije uspjelo jasno odrediti, jer se nisu mogli pripremiti u kristalnom stanju. Iz prijašnje je jedne radnje[8]) poznato, da dugotrajnim obrađivanjem etioporfirina ozonom u otopini kloroforma, nastaje oksalna kiselina uz amonijev klorid i neki u vodi netopivi oksidacioni produkti.

[3]) H. Fischer u. Treibs, Ann. (Liebig) 457, 209 (1927).

Budući da kod oksidacije porfirina može nastati i metil-etil-maleinimid, koji još posjeduje jedan dvostruki vez, izložili smo taj spoj djelovanju ozona, pa nam je uspjelo doći do vrlo lijepo kristalizovanog mono-ozonida metil-etil-maleinimida, koji se tali pri 89°.

Tjelesa su sa feoforbidskim spektrom nastala iz etioporfirina onda, kada koncentracija ozona nije bila prejaka i iznašala je oko 1%, a djelovanje nije trajalo suviše dugo. Kod dosadanjih pokušaja nije uspjelo razgradnjom etioporfirina sa ozonom primijetiti metil-etil-maleinimid, ali nije isključeno, da se tu stvara njegov ozonid, jer je uspjelo izolovati blijedo žutu supstancu, koja ima karakterističan miris poput spomenuta ozonida.

Feoforbidu slična supstanca, prema nalazu elementarne analize, odgovara di-ozonidu etioporfirina. Ako je između jedne metinske grupe i jedne pirolske jezgre ušla po jedna molekula ozona, to bi u efektu po prilici bilo isto, kao i dolaženje jedne metilenske grupe u porfirinskoj molekuli, a to bi bilo u dobrom suglasju s našim svaćanjem konstitucije forbida.

Nadalje se obrađivao sa ozonom etiohemin u otopini kloroforma, pa je pri tom nastao mono-ozonid, koji prema spektroskopskom nalazu ima jednu široku prugu apsorpcije u crvenom dijelu spektra pri 670 mμ. Zagrijevanjem prelazi taj spoj opet u prvobitni etiohemin. Čini se, da ovdje nastaje relativno slabi vez ozona u molekuli etiohemina, a vrlo je upadna znatna promjena spektra, koja nastaje ulaskom ozona. Vjerovatno vrši tu željezo stanovitu funkciju, jer nastaje mono-ozonid, koji kod etioporfirina do sada nije bilo moguće primijetiti. Djeluje li ozon dulje na etiohemin, stvara se blijedo žuta supstanca, koja do sada još nije pobliže istražena, jer se nije mogla izolovati u kristalnom stanju.

Kako se ponašaju ostali porfirini prema ozonu istraženo je u daljnjim istraživanjima. Pokušalo se ozonizirati izo-uroporfirin i 2, 3, 5, 8-tetrametil-1,4-dipropil-6,7-dipropionske kiseline-porfin[4]) i njegov ester. U svim je pokušajima ustanovljeno, da nastaju najprije oksidacioni produkti sa karakterističnim spektrima, a dužim djelovanjem ozona nastaje razgradnja, izčezne boja i apsorpcioni spektar porfirina. Svi porfirini blažom oksidacijom sa ozonom prelaze u zelene supstance, sa jakom prugom apsorpcije u crvenom dijelu spektra pri 650 mμ.

[4]) Saopćenje slijedi (H. Fischer).

Za sada se oksidiralo ozonom porfirine, koji imaju zasićene pokrajne lance, da bi se imao što bolji pregled o toku reakcije. S tim je pokušajima dokazano, da se svi porfirini djelovanjem ozona slično mijenjaju t. j. da ozon djeluje na dvostruke vezove u porfinskoj jezgri, bez obzira na β-supstituente.

Začudno je, da porfirini obrađeni ozonom, koji prema elementarnim analizama dobro odgovaraju formuli ozonida, ipak teško daju reakcije, koje su karakteristične za ozonide. Tako primjerice ispada tipična reakcije sa kalijevim jodidom negativno. Obrađivani vodom i dulje vrijeme u zataljenoj cijevi pri 140°, mjenjaju se tek djelomično. Ozonid se etioporfirina slabo topi u vodi, pa voda ne reaguje sa Fehlingovim reagensom, ali sa fenilhidrazinom daje pozitivnu reakciju. Ozonidi etioporfirina su i prema redukcionim sretstvima, jodovodičnoj kiselini, Na-amalgamu i cinkovom prahu, prilično resistentni.

Nadalje se pokušalo oksidirati etioporfirin sa olovnim dioksidom. Ako se oksidacija olovnim dioksidom provede u sumpornoj kiselini, nastaje metil-etil-maleinimid [5]). Vrši li se pak oksidacija u otopini kloroforma uz prisuće ledenog octa nastaje etio-ksanto-porfirinogen [6]). Porfirini vežu pri posljednjoj oksidaciji 4 atoma kisika. Opreznim doziranjem oksidacionog procesa teče oksidacija blaže, pa nastaju međuprodukti. Doista je usp elo na taj način oksidirati etioporfirin i izolovati zelenu supstancu. Ta se supstanca otapa u kloroformu i eteru maslinastozelenom bojom. U krutom je stanju gotovo crna. Otopine njezine fluoreskuju crveno. Apsorpcioni spektar ima više linija i jednu karakterističnu široku prugu pri 710—670 mμ, koju posjeduju oksidacioni derivati porfirina.

Proces će se ozonizacije primijeniti i pri oksidaciji ostalih porfirina, posebice protoporfirina i hemina, zatim bilirubina i klorofila i njihovih derivata.

Zahvaljujemo mnogo gđici *Dr. Jordan* i gosp. *Dr. Unterzaucheru* za izvršene mikroanalize.

---

[5]) H. Fischer u. Klarer, Ann. (Liebig) **450**, 193 (1926). [6]) H. Fischer u. Treibs, Ann. (Liebig) 457, 209 (1927).

Eksperimentalni dio.

Triozonid etioporfirina. 1 g etioporfirina otopi se u 300 ccm kloroforma. Otopina se obrađuje oko 6 sati sa 1%-tnim ozonom, te se pri tom češće spektroskopski nadzire. Proces se prekine u momentu, kad iščezne spektar etioporfirina, a u crvenom se dijelu spektra pojavi široka apsorpciona pruga kod 650 mμ. Kloroform se u vakuumu izvjetri, a ostatak se otopi u metilnom alkoholu, filtrira i u vakuumu smanji na maleni obujam. Kod toga se izlučuje smeđe-zelenkasta supstanca, koja se lako otapa u metilnom alkoholu i kloroformu. Ova se supstanca prekristalizira iz metilnog alkohola i vode. Sušena u vakuumu nad koncentrovanom sumpornom kiselinom, pri sobnoj temperaturi, tali se nejasno pri 100° uz nadimanje (analiza I).

Ponovo otopljena u metilnom alkoholu, nakon što se alkohol u vakuumu djelomično izvjetrio, ispada supstanca, koja teško kristalizira. Osušena u visokom vakuumu nad P_2O_5 pri 60° za vrijeme od 24 sata, nema pravog tališta, već omekša pri 150° uz nadimanje (analiza II.). Ako se zagrije iznad 150° razvija se plin, ali uza sve to ostaje u crvenom dijelu spektra karakteristična apsorpciona pruga.

I. 5,100 mg supst.: 10,715 mg. CO_2, 2,940 mg H_2O.
3,330 mg supst.: 0,256 ccm N_2(19°, 713 mm).

$C_{32}H_{38}N_4O_9 2^1/_2 H_2O$ Računano: C 57,55 H 6,49 N 8,40
Nađeno: C 57,47 H 6,32 N 8,43

II. 5,392, 4,865 mg supst.: 12,195, 11,005 mg CO_2, 3,140, 2,920 mg H_2O.— 3,295 mg supst: 0,280 ccm N_2(25°, 721 mm).— 3,770 mg supst.: 0,055 mg AgCl.

$C_{32}H_{38}N_4O_9$ Računano: C 61,71 H 6,15 N 9,00
Nađeno: C 61,68 H 6,52 N 9,23 Cl 0,35
61,69 6,72

Iz ocjedine metilnog alkohola, koja se u vakuumu smanji na maleni obujam, ispao je dodatkom vode drugi dio supstance, koji je nakon trljanja štapićem kristalizovao. Ta supstanca ponovno prekristalizovana iz metilnog alkohola-vode i u vakuumu nad P_2O_5 osušena, zagrijevana u kapilari omekšala je pri 110° uz nadimanje (analiza III.)

III. 5,670, 4,691 mg supst.; 12,450, 10,245 mg CO_2, 3,220, 2,705 mg H_2O, (neznatno pepela).—3,130 mg supst.: 0,250 ccm N_2(18°, 712 mm 5,650 mg supst.: 0,110 AgCl

$C_{32}H_{38}N_4O_9 \cdot H_2O$ Računano: C 59,98 H 6,29 N 8,75
Nađeno: C 59,89 H 6,35 N —
59,56 6,45 8,78 Cl 0,48

Supstanca se ponovo sušila 24 sata pri 60° u visokom vakuumu, pa je pri tom izgubila na težini koliko odgovara jednom molu vode. Oštro sušena supstanca je higroskopna. Sve tri gore spomenute supstance imaju iste spektre. Spektroskopski nalaz u metilnom alkoholu:

I. 654,0 — 633,1; II. 586,7...; III. 530,3 — 522,9; IV. 502,1 — 489,1; Kraj apsorpcije 461. Prema intenzivnosti: I, IV, III, II.

Diozonid etioporfirina. 0,25 g etioporfirina otope se u 50 ccm kloroforma. Otopina se obrađuje oko pola sata 1%-tnim ozonom. Tekućina se pri tome oboji smeđe, a u crvenom se dijelu spektra pojavi nova široka pruga apsorpcije pri 650 mμ. Otopina se kloroforma u vakuumu izvjetri, a ostatak se supstance otopi u metilnom alkoholu i filtruje. Jedan dio zaostane na filtru, koji je istovjetan s nepromijenjenim ishodnim materijalom (oko 0,05 g). Otopina se metilnog alkohola u vakuumu smanji na malen obujam. Dodatkom se vode izluči kristalasta kaša, koja se na sisalici otsiše i osuši. Dobitak: 0,21 g. Dobivena se supstanca otapa u 360 ccm etera. Jedan dio ostaje u eteru neotopljen. Otopina se u eteru filtruje i u lijevku za odeljivanje ispire 5%-tnom HCl, da se otstrani zaostali etioporfirin. Ponajprije prelazi u solnu kiselinu etioporfirin crvenom bojom, a poslije se oboji kiselina modro-zeleno. Dodatkom mnogo vode i 10%-tnog amonijaka ispire se kiselina iz etera. Pri tom se jedan dio otapa u razvodnjenom amoniaku narančastom bojom. Ta otopina okiseljena solnom kiselinom i ekstrahirana eterom ima spektar u eteru:

I. 662,5 — 637,6 (max. 643,8)... 628,3; II (vrlo slabo) 590,5; III. 538,2... 527,5 — 522,0 (max. 524,1); IV. 506,5 — 484,5 (max. 491,5); Konac apsorpcije; 436,0; Prema intenzivnosti: I, IV, III, II.

Sa razređenim se amonijakom tako dugo ispire, dok se vodeni sloj više ne bojadiše žuto. Eterski se sloj ispire poslije toga destilovanom vodom i filtruje kroz suhe filtre, da se otstrani suvišak vode, pa se nakon toga ispari do 50 ccm. Poslije se u vakuum-eksikatoru suši. Izlučena se supstanca vrlo lako otapa u eteru, metilnom i etilnom alkoholu, kloroformu i octenom esteru. Prekristalizovana iz metilnog alkohola-vode, a za analizu ponovo iz kloroforma-petrolejskog etera i osušena u visokom vakuumu pri 60°. Zagrijevana u kapilari omekšala je supstanca pri 112°, a pri višoj se temperaturi raspada. Sušena je supstanca higroskopna (analiza I.)

I. 5,640 mg supst.: 13,610 mg CO_2, 3,505 mg H_2O. — 3,370 mg supst.: 0,292 ccm N_2 (26°,719 mm),

$C_{32}H_{38}N_4O_6 \cdot H_2O$	Računano:	C 64,84	H 6,80	N 9,46
$C_{32}H_{38}N_6O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$	„	C 65,95	H 6,75	N 9,62
	Nađeno:	C 65,81	H 6,95	N 9,36

Spektroskopski nalaz u eteru:

I. 660,0 — 631, 0 (max. 645,0); II. (vrlo slabo) 614,0; III. 597,3 — 686,8 (max, 590,5): IV. 523,8; V. 505,9 — 485,6; Konac apsorpcije pri 440. Prema intenzivnosti: I, V, IV, III, II.

Eterska je otopina maslinasto-zelene boje i fluorescira crveno. Spektar te otopine uspoređen sa spektrom feoforbida a, vrlo je sličan, samo su sve linije pomaknute prema modrom dijelu spektra, dok sa spektrom etioklorina nema sličnosti.

Dio supstance, koji se nije otopio u eteru, otapao se u metilnom alkoholu. Tu se otopinu u vakuumu koncentriralo, pa se dodatkom vode iz nje oborio talog. U vakuumu pri 50° osušena supstanca nema pravo talište, već omekša pri 110°, a pri višoj se temperaturi raspada (analiza II.)

II. 4,145 mg supst.: 9,530 mg CO_2; 2,485 mg H_2O. — 3,520 mg supst.: 0,299 ccm N_2 (26°,719 mm).

$C_{32}H_{38}N_4O_6 \cdot 2H_2O$	Računano:	C 62,93	H 6,93	N 9,18
	Nađeno:	C 62,70	H 6,71	N 9,17

U visokom vakuumu pri 60° osušena supstanca gubi oko 6% svoje težine, što odgovara 2 mola vode. Oštro sušena supstanca je higroskopna.

Mono-ozonid etiohemina. 0,25 g etiohemina otope se u 50 ccm kloroforma. Otopina se pola sata obrađuje 1%-tnim ozonom. Smeđe-crvena boja otopine prelazi pri tome u tamno-smeđu. Kloroform se u vakuumu izvjetri, a zaostala se kristalasta masa otopi u metilnom alkoholu i filtruje. Metilni se alkohol u vakuumu smanji na maleni obujam, a izlučena se supstanca otsiše i ispire petrolejskim eterom. Prekristalizovana iz metilnog alkohola-vode i u visokom vakuumu kod 60° osušena, nije se talila niti do 250°. Nad 150° mijenja se supstanca i etiohemin spektar se vraća. Supstanca je lako topiva u kloroformu, slabo topiva u eteru, a netopiva u petrolejskom eteru.

5,383 mg supst.: 11,835 mg CO_2, 2,975 mg H_2O, 0,539 mg Fe_2O_3

$C_3H_{36}N_4O_3FeCl \cdot H_2O$	Računano:	C 60,61	H 6,06	Fe 8,81
$C_{32}H_{36}N_4O_3FeCl \cdot 1{}^1/_2H_2O$	„	C 59,76	H 5,80	Fe 8,68
	Nađeno:	C 59,96	H 6,18	Fe 7,00

Spektroskopski nalaz u kloroformu:

I. 675,5 — 665,0 (max. 670,0); Konac apsorpcije 540... 448,5.

0,25 g etiohemina otopi se u 50 ccm kloroforma i jedan sat obrađuje ozonom. Boja otopine prelazi u blijedo-žutu, a iz otopine se izlučuje žućkasta supstanca. Otopina i supstanca imaju jako bockav miris (poput acetilklorida, što se nije primijetilo pri ozonizaciji etioporfirina). Izlučena je blijedožuta supstanca maziva i lako se otapa u metilnom alkoholu. Kloroform se u vakuumu smanji na maleni obujam, zaostala svjetložuta tekućina reaguje jako kiselo, iako je upotrebljeni kloroform bio potpuno neutralne reakcije. Ako se kloroform promućka vodom i voda zakiseli dušičnom kiselinom, reaguje sa srebrnim nitratom i daje jaki talog srebrnog klorida. Zaluži li se voda sodom izlučuje se neki bijeli talog, koji prelazi u eter. Iz eterskog sloja dobiva se neka žuta supstanca. Sublimacijom u vakuumu nije uspelo dokazati metil-etilmaleinimid. Pobliže istraživanje moralo je za sada izostati, jer supstanca nije htjela kristalizovati.

Djelovanje ozona na 2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6, 7-dipropionska kiselina-porfin i djelovanje ozona na njegov ester[7]). 50 mg porfirina otope se u 30 ccm piridina. Otopina se četvrt sata obrađuje ozonom, pri tom se pojavljuje tipična apsorpciona linija u crvenom dijelu spektra. Piridin se u vakuumu djelomično izvjetri, a zaostala se masa otopi u metilnom alkoholu i filtruje. Dio, koji se ne topi u metilnom alkoholu, identičan je s ishodnim materijalom.

Otopina u metilnom alkoholu ima spektar: I. 653,4—638,0 (max. 644,3); II. 601 — 596,5 (max. 598,8); III. 580,0 — 574,4 (max. 577,2); IV. 564,8 — 546,7 (max. 555,8); V. 527,1; Konac apsorpcije 443,5. Prema intenzivnosti: I, IV, V, III, II.

Duljim obrađivanjem sa ozonom nestaje boje i apsorpcionog spektra porfirina, a otopina postaje blijedožućkasta.

Djelovanje ozona na izo-uroporfirin-ester II. 5 mg uroporfirina otope se u 20 ccm kloroforma. Otopina se 10 minuta obrađuje slabim ozonom. Crvena boja porfirina prelazi u smeđu, a apsorpcioni spektar se mijenja.

Spektroskopski nalaz u kloroformu: I. 656,2 — 612,8 (max. 649,5); II. 626,5; III. 579,0; IV. 553,0; V. 540,7 — 530,7 (max. 535,7); VI. 513,0 — 490,0; Konac apsorpcije 431,3; Prema intenzivnosti: I, VI, V, II, IV, III.

Djelovanje ozona na metil-etilmaleinimid. 0,1 g metil-etilmaleinimida otopi se u 30 ccm kloroforma. Otopina se dva sata

---

[7]) Saopćenje slijedi.

obrađuje sa 1%-tnim ozonom, pri tom se izlučuju bijeli kristali, koji se miješanjem ponovo otapaju. Kloroform se u vakuumu izvjetri, pa se pri tom izlučuje bijela kristalasta supstanca, koja se otsiše. U vakuumu nad P_2O_5 i KOH sušena, iz kloroforma prekristalizovana, ispada u lijepim bijelim listićima. Talište 89°.

5,010 mg supst.: 8,230 mg CO_2, 2,265 mg H_2O · — 3,895 mg supst.: 0,265 ccm N_2 (19°,712 mm).

$C_7H_9NO_5$ Računano: C 44,90 H 4,85 N 7,49
Nađeno: C 44,83 H 5,06 N 7,45

Supstanca se teško otapa u vodi. Iz otopine kalijeva jodida izlučuje jod. Sa Fehlingovim reagensom ispada reakcija slabo pozitivna.

Začudna je velika postojanost toga tijela. Otopi li se u koncentrovanoj sumpornoj kiselini i ostavi kroz noć stajati, izluče se lijepi prizmatski kristali, koji se nakon sušenja tale pri 86—87°. Ta supstanca pomiješana sa mono-ozonidom metil-etil-maleinimida talila se pri 87°, te nije prema tome imala nikakve depresije u talištu. Supstanca ostaje prema tome u bitnosti nepromijenjena prema nalazu elementarne mikroanalize ima 44,26% ugljika i 4,99% vodika.

Zaključak.

Istražilo se djelovanje ozona na etioporfirin, etiohemin, zatim na 2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6, 7-dipropionska-kiselina-porfirin i njegov ester, izo-uroporfirin-ester II. i metil-etilmaleinimid u otopini kloroforma, odnosno piridina. Dokazano je, da svi istraženi porfirini, hemin odnosno metil-etilmaleinimid lako vežu ozon, stvarajući adicione spojeve. Boja se porfirina djelovanjem ozona mijenja, prelazi najprije u smeđezelenu, pa tamnosmeđu, dok se konačno ne izgubi. Djelovanjem ozona slabe koncentracije, uspjelo je doći ne samo do zelenih tjelesa sa svojstvima, koja su karakteristična za klorofilne derivate, već i do ozonida etioporfirina i etiohemina. Spektri apsorpcije svih istraženih porfirina mijenjaju se tako, da u crvenom dijelu spektra pridolazi jaka apsorpciona pruga, pri neko 650 mμ. Diozonid etioporfirina je tamnozelene boje, otapa se u alkoholu, kloroformu i eteru maslinastozelenom bojom, a otopine fluoresciraju crveno. Spektar je apsorpcije vrlo nalik spektru feoforbida a. U

porfirinima se ozon veže vjerojatno na dvostruke vezove metinskih grupa, koje spajaju četiri pirolske jezgre u porfinski sistem. Metoda ozonizacije porfirina ima važnosti zbog konačnog određenja strukture porfinske jezgre.

Budući da redovno pri energičnoj oksidaciji porfirina nastaje metil-etil-maleinimid, a djelovanjem ozona nije se ga moglo konstatovati, podvrgnut je i taj spoj djelovanju ozona. Taj spoj ima naime jedan dvostruki vez na koji se može vezati ozon. Doista je uspjelo izolovati vrlo lijepo kristalizovani mono-ozonid metil-etil-maleinimida.

Konačno se pokušalo oksidirati etioporfirin sa olovnim dioksidom odnosno olovnim tetraacetatom u otopini kloroforma uz prisuće ledenoga octa. Uz stanovite uvjete uspjelo je na taj način također doći do zelenog tijela sa karakterističnim spektrom apsorpcije.

Summary.

On the influence of ozone on porphyrins.

by

Hans Fischer and Mladen Deželić.

The influence of ozone on aetioporphyrine, aetiohaemine, 2, 3, 5, 8-tetramethyl-1, 4-dipropyl-6, 7-dipropionacid-porphine and its ester, iso-uroporphyrine-ester II. and methyl-ethyl-maleïnimid was examined.

All the examined porphyrins are modified by ozone. The colour of porphyrins in solutions of chloroform or pyridine changed from purple-red to olive green, brown and finally the porphyrine solution becomes colourlees. The absorption-spectra show a broad band in the red at 650 mμ. A tri- and di-ozonide from aetioporphyrine and a mono-ozonide from aetiohaemine can be prepared. The aetioporphyrine-di-ozonide is green in colour soluble in methylic and ethylic alcohol, cloroform and ether. The solutions are olive-green and show a red fluorescence. The spectrum is like that of phaeophorbid a.

The action of ozone on methyl-ethylmaleïnimide gives the mono-ozonide in white crystals.

(Iz Organsko-kemijskog Instituta Tehničke Visoke Škole u Münchenu i Kemijskog zavoda Univerziteta u Zagrebu).

Примљено 30 марта 1934.

Брзо издвајање злата и сребра у цијанидним и хлоридним лужинама.

од

Милутина Младеновића и Војислава Стајића.

При лабораториским покушајима лужења са алкалним цијанидом и хлорним кречом, требало нам је да одредимо у великом броју злато и сребро у лужинама.

Све у литератури наведене методе изискивале су дуго времена, на пр.: по методи отпаравања лужина са олова оксидом потребно је са. 10 h да буду упарене. Исти случај је са отпаравањем у оловној посуди, остале методе изискују такође време од 4—5 h да лужине буду упарене на малу запремину. Ради свих ових незгода били смо приморани да разрадимо једну брзу методу. Резултати ових испитивања дати су у експерименталном делу овога чланка. По овој методи извршено је до сада у овој лабораторији 300 одређивања.

Експериментални део.

Покушаји су извршени у два правца и то таложењем злата и сребра са алкалним сулфидима уз додатак бакрасулфата или олова-ацетата. За покушаје направљени су раствори злата и сребра у натријум-цијаниду и раствор злата у лужинама које су садржале слободног хлора.

Количине узете за покушаје виде се из табела. За сваки покушај пипетирана је одговарајућа количина лужине. Таложење је извршено код првих покушаја на следећи начин:

Пипетирана количина цијанидних лужина разблажена је на 500 ccm, затим додато је са. 20 ccm 10% олова-ацетата

или 10% бакра-сулфата. Лужине су загрејане до са. 50°C и таложене са 10% алкалним сулфидима. Таложење иде потпуно лако и талог сулфида пада брзо на дно пехара. Затим је талог оцеђен и стапан као обично са оловом ради одређивања злата и сребра сувим путем.

Покушаји са NaCN-лужинама уз додатак $Pb(CH_3COO)_2$

Број ccm Au-Ag лужина	Узето gr. Au	Добијено gr. Au	Узето gr. Ag	Добијено gr. Ag
10	0,00112	0,00111	0,00150	0,00148
20	0,00224	0,00225	0,00300	0,00302
30	0,00336	0,00336	0,00450	0,00448
40	0,00448	0,00450	0,00600	0,00595
50	0,00560	0,00559	0,00750	0,00746
Покушаји са NaCN-лужинама уз додатак $CuSO_4$				
10	0,00112	0,00112	0,00150	0,00147
20	0,00224	0,00226	0,00300	0,00299
30	0,00336	0,00332	0,00450	0,00452
40	0,00448	0,00446	0,00600	0,00596
50	0,00560	0,00562	0,00750	0,00747

Као што се види из ове две табеле метода се може сматрати као потпуно тачна. Разлике које се јављају у количини злата и сребра резултат су грешака при разним операцијама.

При таложењу злата са хлорним лужинама морали смо ићи нешто другим путем. Лужине се најпре неутралишу са амонијаком, затим ако се ради са $CuSO_4$ додаје се исти; али ако се ради са олова-ацетатом потребно је најпре додати алкалних сулфида а затим раствор олова-ацетата. И у овом случају талог пада брзо у лепим крупним пахуљицама, тако да је могуће један део лужине декантирати да би се цеђење убрзало. Резултати покушаја дати су у следећим табелама:

Покушаји са хлорним лужинама са додатком $Pb(CH_3COO)_2$

Број ccm лужина	Узето gr. Au	Добијено gr. Au	Број ccm лужина	Узето gr. Au	Добијено gr. Au
10	0,00325	0,00323	40	0,01300	0,01300
20	0,00650	0,00651	50	0,01625	0,01620
30	0,00975	0,00972			
Покушаји са хлорним лужинама са додатком $CuSO_4$					
10	0,00325	0,00326	40	0,01300	0,01301
20	0,00650	0,00650	50	0,01625	0,01622
30	0,00975	0,00977			

Из горњих свих табела види се да разблажење не игра никакву улогу при издвајању злата и сребра. Из покушаја види се да не постоји никаква разлика при употреби бакарних или оловних соли; али је боље због даљег процеса одређивања злата и сребра сувим путем употребити оловне соли.

У великом броју случајева није потребно додавати оловне и бакарне соли, т. ј. онда ако руда од које потичу лужине сама по себи садржи исте.

Закључак.

Израђена је брза метода за издвајање злата и сребра из хлорних и цијанидних лужина. Таложење злата и сребра врши се на темп. са. 50°C у алкалној средини са алкалним сулфидима уз додатак бакарних или оловних соли.

Summary.

Quick separation of gold and silver from cyanide and chloride so.utions.

by

Milutin Mladenović and Vojislav Stajić.

A method for the quick separation of gold and silver from chloride and cyanide solutions has been evolved.

The precipitation of gold and silver is carried out in an alkaline solution containing alkaline sulphides at a temperature of 50°C and in the presence of copper or lead salts.

Из Хем. лабор. Управе истраж. рудар. радова у Глоговици.

Примљено 2 децембра 1933 г.

Парафински шкриљац из околине Алексинца.

од

В. М. Митровића и Ј. Игњатовића.

Детаљнија хемиска испитивања парафинских и битуминозних шкриљаца у Југославији. колико је нама познато, радио је само са шкриљцима из врањске котлине *Н. Поповић*[1]). Остала лежишта, или нису испитана, или су рађене само информативне анализе, које су се најчешће ограничиле на одређивање количине тера добијеног процесом суве дестилације на ниској температури — швеловањем. Како у последње време влада велико интересовање за техничко искоришћење наших шкриљаца, од значаја је ове упоредити са шкриљцима, који се експлоатишу у другим земљама. Ми смо покушали да у лабораторији добијемо продукте који приближно одговарају индустриској преради и да из добијених података, у колико је то могуће, донесемо закључак о техничкој вредности испитаног шкриљца. За испитивање смо добили од Геолошког Института Универзитета у Београду око 15 кгр. парафинског шкриљца са ознаком „Алексинац X". По добијеним подацима, углед је узет као средња проба из површинских слојева код старога поткопа „Моравица", на десној обали Моравице, у близини села Суботинце.

Цела добијена количина иситњена је у комаће величине 10—20 мм. и узета средња проба од око 0,5 кгр., која је иситњена у прах. Испитивањем је нађено да ова проба садржи:

Влаге	5,91%	*срачунато на сув шкриљац*
сагорљивих материја	34,31%	36,46%
остатка	59,78%	63,54%
остатка после жарења	58,80%	62,38%

[1]) Технолошки преглед, Бр. **6, 7, 8** (1933). — Неки подаци о наслагама битуминозних шкриљаца Источне Србије.

Елементарна анализа, срачуната на сув шкриљац, даје:

C	20,30%	N	1,02%	O	10,80%
H	3,98%	S	0,36%	пепела	63,54%

Остатак грубо иситњене пробе од 14,07 кгр. дестилисан је у Фишер овој лабораториској обртној пећи за швеловање. Загревање пећи вршено је поступно дрвеним угљем, а потребна промаја добијана је преко турбо-вентилатора. После загревања од 14 минута постигнута је температура од 150°C, на којој је почела дестилација гасова. После 42 минута, на температури од 312°C, (термометар је намештен на осовини обртања добоша почело је издвајање воде, а после 53 минута, на 405°C, дестилације тера. Добош пећи загреван је постепено даље и после 120 минута добијена је температура од 550°C. Ова температура одржана је 10 минута и пошто су два последња читања на гасометру (читања су вршена у размаку од 5 минута) показала да је престало развијање гасова, дестилација је прекинута. Добијено је:

гаса	633 лит.	4.88%	остатка	10,200 кгр.	72.50%
воденог дестилата	1,160 кгр..	8.24%	губитка (из разлике до 100%		1.66%
терног дестилата	1,790 „	12,72%			

Од 12.72% терног дестилата на воду долази 0,82%, тако да добијамо 11,90% тера и 9,06% воденог дестилата. Када од воденог дестилата одузмемо влагу, коју је шкриљац имао пре дестилације, добијамо: 3,15% воде створене за време дестилације. На количину воде створене за време дестилације *Winkler*[2]) обраћа нарочиту пажњу. Он је назива „швелном водом“ и по њему количина ове воде служи као мерило и за особине самог шкриљца. а и за особине продуката, који се добијају швеловањем. У колико има више „швелне воде“ утолико је шкриљац трошнији и у толико даје мање дестилата. Према количини „швелне воде“ алексиначки шкриљац по *Winkler*-у припада групи добрих и чврстих шкриљаца, који дају доста и тера и гасова. Ако упоредимо резултате добијене швеловањем доброг шкотског и манџурског шкриљца са алексиначким, добијамо срачунато на сув шкриљац:[2])

---

[2]) Winkler, Der estländische Brennschiefer, стр. 73 (1933). Scheithauer, Die Schwelteere, стр. 24 (1922). Ullmann, 9 св. стр. 160 (1932).

	алексиначки	шкотски	манџурски
швелне воде	3.34%	2.68%	5.25%
тера и гаса	17.84%	24.31%	10.35%
остатка	77.24%	73.00%	81.40%

Из предње табеле види се да количина „швелне воде" у смислу *Winkler*-ових навода, има утицаја на количину дестилата, који се добијају швеловањем.

Гас. — Количина добијеног гаса срачуната на тону шкриљца износи 45,0 м³. Одређивањем састава гаса нађено је:

CO_2	9.8%	O_2	5.2%	H_2	12.8%
угљоводоника	16.1%	CH_4	5.6%	N_2	48.1%

Горњи топлотни ефекат нађен рачунски износи 3474 кал/м³.

Код састава гаса пада у очи велика количина азота, која не може да потекне од шкриљца, пошто овај садржи само 1,02% азота. По *Graefe*-у [3]) велика количина азота у гасу, праћена релативно знатном количином кисеоника, долази од непотпуног заптивања апарата за кондензацију. Гас садржи и гасовите угљоводонике, који нису кондензовани. Они су одређени апсорпцијом у апсолутном алкохолу после издвајања угљен-диоксида. Приликом индустриске прераде гасови добијени швеловањем испирају се у пралиштима са уљем и добија се т.зв. „гасни" бензин.

Остатак после швеловања (**полукокс**)има порозну структуру, топлотни ефекат од 620 кал. и овај састав:

влаге	0,14%	остатка	77,67%
сагорљивих материја	22,19%	остатка после жарења	76,92%

Анализом остатка после жарења добијено је:

SiO^2	47.05%	Al_2O_3	14.20%	MgO	5.57%
Fe_2O_3	9.51%	CaO	19.75%	SO_3	4.19%

По своме саставу остатак после швеловања не може да се употреби ни као сировина за израду обичног креча, ни као сировина за израду портланд цемента, као што је то случај код неких страних шкриљаца. У остатку после дестилације заостало је још 22,19% сагорљивих материја — претежно угљеника, који је добијен распадањем органских материја за време швеловања. Модерне енглеске пећи за швеловање, које раде са најмање 350 кгр. воде на тону шкриљца, дају остатак са свега 3—4% угљеника, јер су услови за

---

[3]) Graefe, Braunkohle, **4**, 382 (1925).

дестилацију овде много бољи него у Фишер овој лабораториској пећи. Према томе од испитаног угледа, у овим пећима, требало би очекивати више и тера и гаса, него што је добијено у Фишер-овој пећи.

Водени дестилат од 90,6 кгр. на тону шкриљца даје око 3,8 кгр. амонијум-сулфата, што је и сувише мало да се прерада у томе правцу исплати. Швеловање са воденом паром дало би вероватно већу количину амонијачних једињења, па би и прерада воденог дестилата на амонијум сулфат постала евентуално рентабилнија.

Терни дестилат. — Количина тера срачуната на шкриљац пре дестилације (са 5,91% влаге) износи 119,0 кгр. на тону. Тер има мрко црвенкасту боју са зеленкастим преливом и на обичној собној температури конзистенцију бутера. Осим фракционе дестилације израдили смо и детаљнију анализу тера са обзиром на пречишћавање сирових продуката фракционе дестилације. Нађено је:

	специфична тежина на 15°	0,8994
	меког асфалта по *Holde*-у [4])	2,56%
	тврдог „ нерастворног у нормалном бензину по *Holde*-у	0.78%
	нерастворног у бензолу — примесака	2,59%
од тога	органских материја	0,78%
	неорганских „	1,81%
	тачка запаљивости по *Marcusson*-у	57°
	укупна, количина парафина по *Schenk*-у[5])	19,21%
	тачка топљења издвојеног парафина	55°
	целокупног сумпора	0,45%
	целокупног азота	1,56%
	у води нерастворних база по *Holde*-у	0,17%
	„ „ растворних „ „ „ као NH_3	1,20%
	незасићених органских једињења срачунатих на амилен	22,00%
	фенола	у траговима

Укупна количина парафина рађена је по методи *Schenk*-а[6]), која је прописана за одређивање парафина у чистом битумену. 20 гр. тера растворено је у 400 см³ нормалног бензина „Kahlbaum“ и талог одвојен цеђењем. Добијени раствор је у левку за издвајање испиран три пута са по 30 см³ концент-

---

[4]) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette (1933). [5]) R. Schenk, Prüfung von Strassenbaustoffen, стр. 61 (1932). [6]) l, c.

рисане сумпорне киселине, а створене смоласте материје издвојене. Раствор је даље испран са водом, а нормални бензин пажљиво предестилисан, после чега је остатак сушен на 105°. После сушења парафин је одређен на уобичајени начин по методи *Holde*-а.

Осим знатне количине парафина код тера, пада у очи и велика количина незасићених једињења, која има знатног утицаја на рафинисање сирових продуката фракционе дестилације. Ова једињења уклањају се приликом рафинисања са сумпорном киселином. Количина незасићених једињења добијена је одређивањем једног броја по *Hanus*-у.

Непосредним пречишћавањем тера са сумпорном киселином по *Schenk*-у добијени су ови резултати:

нерастворног у нормалном бензину (примесци и тврди асфалт)	3.42%	уља (после рафинисања)	22.29%
парафина	19.21%	смоле	45.21%
		губитака из разлике	9.87%

Јодни број пречишћеног уља по *Hanus*-у износи 9.98, што одговара количини незасићених органских једињења срачунатих на амилен — 5,51%.

Укупни губитци на непосредном рафинисању тера износе 58,5%. Губитак у анализи од 9.87% долази на материје, које остају у раствору разблажене сумпорне киселине после издвајања смоле и од губитака на лакше испарљивим уљима за време сушења пречишћеног продукта. Из ових резултата може да се изведе и овај закључак: тер има доста незасићених органских једињења и других органских материја, које сумпорна киселина раствара.

Фракциона дестилација терног дестилата вршена је на атмосферском притиску без увођења водене паре. Добијено је:

			спец. теж. на 15°
воде		6.44%	
сировог дестилата до	150°	6 66%	—
„ „ „	150—235°	15.03%	0,7975
„ „ „	235—350°	18.25%	0,8360
парафинске масе од	350—360°	43.02%	0.8911
остатка преко	360°	15.16%	
губитка из разлике		1.87%	

Поједине фракције пречишћене су по методама, које се употребљавају у шкотској индустрији[7]) и то:

---

[7]) Scheithauer, Die Schwelteere, стр. 142 (1922).

1) Са 4% концентрисане сумпорне киселине мућкани су дестилати $^1/_2$ часа, а смеша је остављена на миру 4 часа, после чега је одвојен продукат реакције.

2) Добијени дестилат после рафинисања са сумпорном киселином испиран је са 0,5%-ним раствором натријум хидроксида и

3) Добијени продукат је мућкан $^1/_2$ часа са раствором натријум хидроксида од 38° Bé (32,5%); смеша је остављена на миру преко ноћи.

Пречишћени дестилати испитани су на рафинисање са сумпорном киселином. Све пробе биле су добро рафинисане.

Конзистентна парафинска маса — сирови дестилат од 350—460° — пречишћена је као материјал у коме се жели одредити парафин. Рађено је по медоти *Schenk*-а, која је раније описана.

После пречишћавања добијамо ове резултате:

	сирови дестилат	пречишћени дестилат			губитак на рафинисању	спец. теж. раф. дест. на 15°
до 150°	6.66%			5,07%	24%	0,7846
од 150—235°	15 03%			12,52%	17%	0,8162
„ 235—350°	18.25%	уља параф.	9,71 0,97	10.38%	43%	0,8421
параф. маса 350—360°	43.02%	уља параф.	15,87 8,56	24,43%	43%	—
остатак преко 360°	15.16%		—		—	
губитка дестилације	1.87%					
укупан губитак рафинисања					30.57%	

Ако упоредимо продукте, који се добијају код прераде шкотских шкриљаца[8]) са нашим, добијамо:

	шкотски у границама	шкотски просечно		алексиначки горњи топл. ефекат
бензина	3— 5%	3,5%	5.07%	10.441 кал.
петролеума	20—25%	22,5%	12.52%	10 516 „
гасног угља	15—20%	17,5%	9.71%	10.557 „
уља за мазива	15—20%	17,5%	15.87%	
тврдог парафина	7— 9%	6,0%	9.23%	
меког „	3— 5%	4,0%	—	
остатка	2 3%	2,5%	15.16%	
вода, гас и губитак	25—30%	27,5%	32.44%	

[8]) Scheithauer, Die Schwelteere, стр. 182 (1925).

У шкотској индустрији дестилација тера врши се са воденом паром, па је и количина добијених продуката већа, јер се добија само 2—3% остатка после дестилације. Ми смо дестилацију због мале количине материјала и недостатка потребне апаратуре вршили без увођења водене паре. Ако претпоставимо, да би се са воденом паром дестилација вршила до остатка од 5% и да губитак на рафинисању накнадног дестилата износи 40%, добили би око 6% дестилата и парафина више. У томе случају и губитак на рафинисању повећао би се за приближно 4%. Остатак после дестилације у нашем случају је црна и лепљива маса богата парафином. На основу података добијених одређивањем парафина у теру по *Schenk*-у, може се приближно закључити, да би се дестилацијом са воденом паром укупна количина дестилата повећала на око 44%, парафина на приближно 18%, а губитка дестилације и рафинисања на 38%. Ако ове бројеве узмемо у обзир, па их упоредимо са просечним саставом шкриљца и продуката које даје шкотска индустрија, добијамо доњу табелу:

	шкотски	алексиначки	однос $\frac{ш}{а}$ 100
швелне воде	2.68%	3.34%	80%
катрана и гаса	24.31%	17.84%	136%
уља и парафина у односу на катран	72%	62%	116%
губитака рафинисања и дестилације	28%	38%	63%

Из ове табеле види се да алексиначки шкриљац има већу количину швелне воде — воде настале услед реакције за време дестилације — мању количину тера и гаса и веће губитке на рафинисању. Добијени резултати слажу се са *Winkler*-ом, по коме је количина „швелне воде“, која је мерило трошности шкриљца, у обрнутој сразмери са количином дестилата и искоришћењем на теру, после рафинисања. Већа количина кисеоника код шкриљца повлачи већу количину швелне воде, а истовремено иде упоредо са повећавањем количине незасићених органских једињења, која се приликом рафинисања губе и која слабе квалитет тера.

Резултате добијене испитивањем упоредили смо са просечним резултатима индустриске прераде шкотских шкриља-

ца, јер су они по своме саставу најприближнији алексиначком. И овај шкриљац има знатне количине парафина, а даје и остале крајње продукте, који приближно одговарају продуктима које смо ми добили. Из ових поређења долазимо до резултата, да испитани шкриљац по своме саставу одговара просечном саставу шкотског шкриљца, са разликом, што алексиначки даје мање дестилата — тера и гаса — и тер са већом количином парафина и органских материја, које са губе приликом рафинисања, тако да је искоришћење тера знатно слабије.

Лабораториским испитивањем парафинских шкриљаца, на начин који смо ми изабрали, може се приближно доћи до резултата, који одговарају индустриској преради. Ако би се испитивања радила са већим количинама и на начин, који се још више приближује индустриској преради (швеловање са воденом паром и дестилација тера са воденом паром и у вакуму) добили би се лабораториски резултати, који ће се сигурно још више подударати са индустриским. Ми ћемо покушати у нашим даљим испитивањима да радимо на тај начин. Ова врста испитивања за наше прилика има и практичне вредности. Индустриска прерада парафинских шкриљаца не зависи само од богатства лежишта и процента дестилата добијених швеловањем, него и од састава тих дестилата. Индустрију интересују рафинисани трговачки продукти и због тога је од значаја испитати наше шкриљце и у томе правцу, јер се на основу лабораториских резултата може извести приближан закључак и о индустриској преради.

Извод.

Извршено је лабораториско испитивање парафинског шкриљца из околине Алексинца и нађено је да шкриљац по количини и саставу тера добијеног швеловањем, приближно одговара шкриљцима, које прерађује шкотска индустрија. Нађено је даље, да тер има више парафина и већу количину састојака, који се губе рафинисањем са сумпорном киселином, а са тиме у вези и више губитака на рафинисању него шкотски шкриљац. Све ове особине стоје у вези са количином конституционе (швелне) воде и тиме су наводи *Winkler*-а о значају швелне воде за особине шкриљаца и тера и код алексиначког шкриљца потврђени.

Zussammenfassung.

Bituminöse Schiefer aus Umgebung von Aleksinac

von
V. M. Mitrović und J. Ignjatović.

Es wurden in Laboratoriumsversuchen die bituminösen Schiefer aus der Umgebung von Aleksinatz untersucht, wodurch festgestellt wurde, dass das untersuchte Material nach der Menge und nach der Zusammensetzung des, durch die Schwelerei erhaltenen Teers ungefähr den bituminösen Schiefern, die Schottische Industrie verarbeitet, entspricht. Ausserdem wurde festgestellt, das der untersuchte Teer mehr Paraffine sowie mit Schwefelsäure auswaschbare Bestandteile enthält, als der Teer der Schottischen Industrie, weswegen auch die Verluste bei der Raffination mit der Schwefelsäure grösser sein müssen. Alle angeführten Eigenschaften des Teers aus dem bitumnösen Schiefer von Aleksinatz stehen im engen Zusammenhang mit der Menge des Schwelwassers, womit die Angaben von Winkler auch in diesem Falle ihre volle Bestättigung finden.

Beograd, Chemisch-Technisches Institut, Technische Fakultät der Universität.

Нов начин приказивања анализа минералних вода

од

Лазе Ненадовића.

Старији аналитичари одређивали су у минералној води хемиске састојке, па су ове груписали у соли. Ово спајање метала и киселине у соли било је донекле произвољно, тако да се састав једне исте воде могао приказати на више начина, па је изгледало као да анализе показују воде с различитих извора. С тога је *K. Than*[1]) предложио, да се резултати анализе прикажу тако, да се засебно наведу количине метала у грамовима (Na, K, Li, земни метали, Fe, Mn итд.), а засебно остаци киселина (Cl, F, SO_4, PO_4, B_4O_7, HCO_3 итд.). Затим да се израчунају еквивалентне тежине појединих састојака, као и ове дати у процентима. *J. Knett*[2]) је усвојио предлог Than-а али је пошао корак даље. Желећи да упрости систематику минералних вода он истиче код сваког извора главни и споредни карактер воде, наглашујући ипак, да оно што је по количинама споредно, може у тераписком погледу бити и најважније (на пример Fe, As, J, Li, Ra итд.). Поред тога уводи у резултат анализе и проценте појединих састојака у грамовима, а место грам-еквивалента предлаже милиграм-еквиваленте. Најзад уводи појам *изоваленце*, т.ј. изовалентни су они катјони и они анјони, чији је Than-ов проценат приближно једнак. На пример код воде Vöslau изовалентан је калцијум-јон с бикарбонат-јоном, магнезијум-јон са сулфат-јоном, натријум-јон са хлор-јоном. Главни састојци ове воде јесу $Ca(HCO_3)_2$ и $MgSO_4$, а споредни је NaCl. *Knett* предлаже даље, да се анализе вода пишу скраћено, на пример вода Vöslau има да се представи овако:

$$0{,}66/9,\ 1/K_{56{,}2}\ b_{35}/s_{4{,}7}$$

---

[1]) Österreichisches Bäderbuch **1914**, стр. 53. [2]) Knett, Österreichs Kurorte u. Heilquellen, **8**, 7 (1924).

0,66 јесте број грама укупних чврстих састојака, 9,1 је број укупних миливала (једнак за катјоне и анјоне, K обележава главни карактер, а *b* означава важни састојак поред главног; s означава споредни карактер. Бројеви поред писмена означавају пак Than-ове проценте. Да би могао тако скраћено изразити анализе, он је за сваку изоваленцу измислио једно писмо (на пример i за калијум-хлорид, s за натријум-хлорид, u за калијум-сулфат итд.). Класификацују извора бележи великим словима (на пример S значи Kochsalzquellen, B значи Bittersalzquellen итд.). Ова писмена Knett је узимао из немачких назива појединих једињења и то час почетно, час крајње, час из средине. Састојке, којих се нађу у количини до 10 Than-ових процената, он сматра као секундарно обележје и бележи их одговарајућим грчким писменима. На овај начин Knett успева, да целу анализу прикаже у једном реду.

Јасна је ствар, да се на тај начин добију кратки и јасни прегледи извора. Незгода је само што се значења Knett-ових писмена тешко могу запамтити. Да би иначе добар предлог Knett-а учинио подесним за општу употребу, ја сам Knett-ова писмена заменио другима, која се дају лакше памтити. Ја сам за анјоне узео велика писмена и то само почетна писмена њиховог хемиског назива, а за катјоне одговарајућа мала писмена. Тако k=калијум, n=натријум, c=калцијум, m=магнијум итд. Затим C=карбонат-јон; Cl=хлор-јон, S=сулфат-јон, N=нитрат-јон итд. Према томе за поједина једињења имамо ове знаке:

Knett	Ненадовић	Значи	Knett	Ненадовић	Значи
i	C_1k	калијум-хлорид	v	Sf	сулфат гвожђа
s	C_1n	натријум-хлорид	a	Sa	сулфат алуминијума
c	C_1c	калцијум-хлорид	h	Ca_m	амонијум-карбон.*
d	C_1m	магнезијум-хлорид	p	Ck	калијум-карбонат*
u	Sk	калијум-сулфат	n	Cn	натријум-карбон.*
g	Sn	натријум-сулфат	k	Cc	калцијум-карбон.*
y	Sc	калцијум-сулфат	m	Cm	магнезијум-карб.*
b	Sm	магнезијум-сулфат	e	Cf	карбонат-гвожђа*

Гас азот бележим са $\overline{N}$, а угљен-диоксид са $\overline{CO_2}$, при

*) Односно бикарбонат.

чему горња црта означава, да је један део гаса апсорбован, а други слободан (што одговара Knett-овом $\frac{\beta}{\alpha}$).

Према свему реченоме анализе појединих извора изгледале би на пример овако:

Knett		Ненадовић	
I. Kochsalzquellen B. Hall (Marg. Q.) 20S92,5μi Ischl (Salzb. Q.) 22,1S82g11,4 (b5,7)	S	Слани извори $20C_1n92,5BJ$ $22,1C_1n82Sn11,4(m5,7)$	C_1
II. Glaubersalzquellen Badgastein 0,33G57, 4k22,8 s15 $(\omega 28)\frac{\beta}{\alpha}N49,1$	G	Извори Глаубер. соли $0,33Sn57,4Cc22,8C_1n5F2,8$ $\bar{N}49,1°C$	Sn
III. Sodaquellen Gleichenberg 6,ON67,7 (Emma Q.) $sl2d10(c8,5)+\frac{\beta}{\alpha}CO_2$	N	Алкални извори $6,OCn67,7C_1n12m10(c8,5)\overline{CO_2}$	C
IV. Gypsquellen Häring 2,35Y61,3b20,9 (mn15)τ40°	Y	Сулфатни извори $2,35Sc61,3m20,9(Cmn15)N40°$	Sc
V. Kalkquellen Vöslau 0,66K56,2b35 $(s4,7)+\frac{\beta}{\alpha}N27,3°$	K	Земни извори $0,66Cc56,Sm35(C_1n4,7)\bar{N}$	Cc
VI. Magnesitquellen Mieders 1,57M51k23y18	M	Земни извори 1,57Cm51c23Sc18	Cm
VII. Bittersalzquellen Mödling 1,1K43,1B41,4 (gy13,9)	B	Горки извори 1,1Cc43,1Sm41,4(nc13,9)	Sm

Бројеви испред писмена означавају грамове сувог остатка, а бројеви иза писмена означавају изоваленце у Than-овим процентима. Код мојих ознака анјон се бележи само једанпут, а катјони се испишу један за другим иза анјона по реду величина изоваленце.

Уобичајено је да се хемиске анализе минералних вода приказује и графички. Први начин графичког приказивања преддожио је *Quinke*[3]). Он цртама одређене дужине прика-

[3]) Руководство къ Балнеотерапіи **1899**, 129 (руски превод).

зује количине појединих састојака. *Hintz* и *Grünhut*[4]) приказују графички анализу воде на овај начин: за сваки извор дају две пантлике, једна изнад друге, од којих горња представља катјоне, а доња анјоне. Трећи начин графичког приказивања потиче од *Z. Dalmady*[5]). Он претставља анализу кругом са шест радиуса на истом одстојању, од којих три горња обележавају катјоне и три доња анјоне.

Најпосле *Wiechowski*[6]) приказује у засебном квадрату катјоне, а у засебном анјоне.

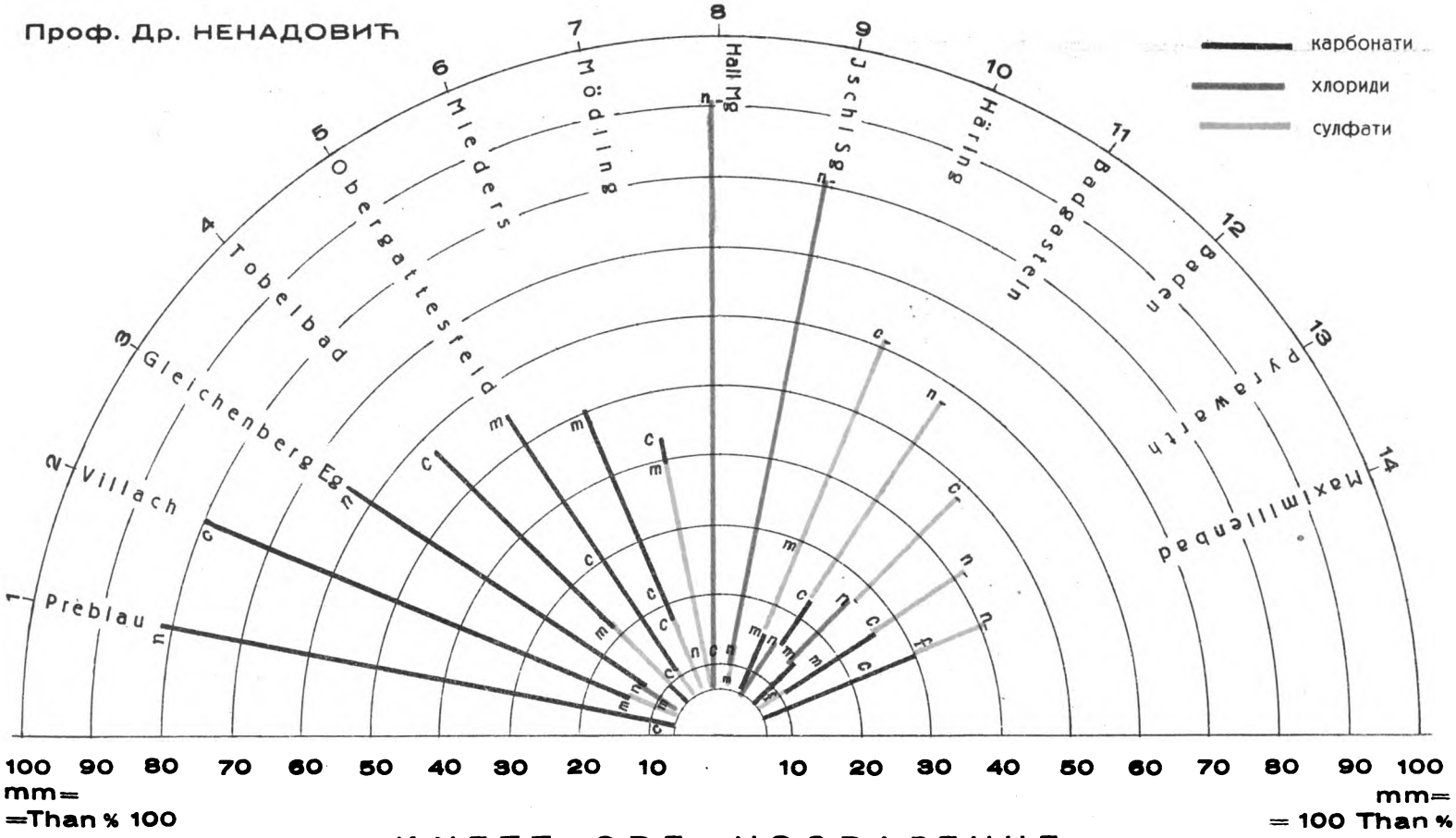
Сви ови графички начини приказивања имају своје добре стране, али и неке недостатке. Тако код начина *Hintz* и *Grünhut*-а сметају две пантлике за један извор, а још више сметају многе боје, а није ни прегледан, када се на једном листу прикаже група од 20 до 30 извора. Прегледнији су начини *Dalmady*-а и *Wiechowsk*-ог, нарочито због тога, што приказују *Than*-ове проценте, али је недостатак у томе, што штампање тих слика захтева много места.

Пошто ми је пошло за руком, да идеју *Knett*-а остварим на начин, који је лак и интернационално разумљив, дошао сам и на ту мисао, да анализе извора прикажем графички у *Knett*-овим изоваленцама (в. приложену слику). Ово се може извести у бојама или и без њих. Код приказивања у бојама, ове узимам само за ознаку анјона и то за HCO_3' црну (угаљ је црн), за Cl' зелену (хлор је зелен), а за SO''_4 жуту боју (сумпор је жут). Катјоне пак исписујем поред црте њиховим писменима. За анјоне и катјоне једног истог извора употребљујем једну једину црту, коју извлачим као радијус из центра круга тако, да се има замислити да свака боја почиње из центра. Најближе ка центру извуче се боја оног анјона, чија је изоваленца *Than*-ових процената најмања, па онда редом по величини ових процената. Код групе једноликих (по главном карактеру) извора почнем с леве стране с оним извором, код којег је изоваленца главног састојка највећа, па онда даље редом. Све изворе уцртавам у једном полукругу. Кад у истом полукругу приказујем разне групе извора, онда најпре с леве стране уцртам карбонатне

---

[4]) Dietrich-Kaminer, Handbuch der Balneologie **1916**, стр. 196. [5]) Balneologischen Werte Ungarns, **1929**, стр. 94. [6]) Dietrich-Kaminer. Handb. d. Balneologie, **1916**, стр. 198.

Проф. Др. НЕНАДОВИЋ



КNETT—ОВЕ ИЗОВАЛЕНЦЕ

затим хлоридне, и на десној страни сулфатне изворе. Катјоне забележим на оној тачци радијуса, која одговара Knett-овој изоваленци за тај катјон. Ако се не жели приказ у боји, онда се на радијусу обележе писмом анјони и катјони истим редом по Knett-овим изоваленцама, како је горе изложено.

На приложеној слици приказане су анализе 14 извора из седам разних група. За приказ истих у боји по *Hintz* и *Grünhut*-у било би потребно 28 пантлика и добило би се толико шаренило, да се човек не би могао снаћи. Они и нису дали ниједну таблицу, у којој би биле у боји приказане разне групе извора. За приказивање по *Dalmady*-у за тих 14 анализа било би потребно 14 кругова, а за приказивање по *Wiechowsk*-ом требало би 28 квадрата.

(Завод за физикалну терапију мед. факултета Универзитета у Београду).

Zusammenfassuug.

Ein Vorschlag zur neuen Darstellung von Mineralwasseranalysen im Wort und Bild.

von
Laza Nenadović.

Hofrat *Dr. Josef Knett* hat vorgeschlagen, die Analyse der Mineralwässer nach Haupt- u. Nebencharakteren durch willkürlich gewählte lateinische und griechische Buchstaben, 43 an der Zahl, und durch Isovalenzen für entsprechende Anionen u. Kationen in Thanschen Prozenten auszudrücken. Verfassr billigt diese Idee, findet jedoch die angegebenen Zeichen als ungeeignet für den internationalen Gebrauch. Deshalb hat Verfasser eigene Zeichen vorgeschlagen uzw. für Anionen stets grosse, für Kationen stets kleine Anfangsbuchstaben der üblichen chemischen Benennung. So für Karbonat C, für Sulfat S, für Chlorid C_l für Bromid B, für Jodid J, für Arsenat A, für Nitrat N, für Fluorid F, für Borat Bo, für Silikat Si, für Na-n, für K-k, für Ca-c, für Mg-m, für Li-l, für Fe-f, für Ba-b, für Sr-s, usw. Stets wird das Anion zuerst geschrieben, hinter ihm das Kation, wenn mehrere Kationen

mit demselben Anion isovalent sind, wird dieses nur einmal geschrieben und hinterher die Kationen nach der Grösse der Than'schen Prozenten. Beispiel: Das Mineralwasser von Mödling dargestellt nach Knett: nach Verfasser:

1,1 K43, 1B41, 4 (gy 13,9) 1,1 Cc 43,1 Sm41,4(nc 13,9)

Diese gekürzte Analysendarstellung veranschaulicht Verfasser auch im Bilde in folgender Weise: das Karbonat durch schwarze, das Chlorid durch grüne, das Sulfat durch gelbe Farbe. In einem Halbkreise wird für jede Quelle ein Radius ausgezogen uzw. zuerst diejenige Farbe des Anions, welche die kleinste Zahl der Than'schen Prozente aufweist, dann folgt die Farbe des zweiten Anions, welche die mittlere Zahl der Than'schen Prozente aufweist und zuletzt die Farbe des dritten Anions, welches die grösste Zahl der Than'schen Prozenten aufweist, sofern man eine Quelle vor sich hat, in welcher alle drei Anionen vorhanden sind, sind dagegen nur zweierlei Anione vorhanden, so zeichnet man an einem Radius die entsprechenden zwei Farben, bei nur einem Anion zeichnet man den Radius selbstverständlich nur in einer Farbe. An dem Radius wird die Länge der betreffenden farbigen Linie entsprechend der Isovalenz in Than'schen Prozenten abgemessen. Es ist stets daran zu denken, dass jede Farbe von dem Zentrum des Kreises beginnt. Neben dem farbig gezeichneten Radius wird das Kation an jener Stelle geschrieben, welche nach Länge seiner Isovalenz in Than'schen Prozenten entspricht. Das Mass wird zweckmässig so gewählt, dass 1 mm. Länge 1 Than'schen Prozent angibt. Bei einer Gruppe von gleichem Hauptcharakter der Quellen wird von linker Seite mit jener Quelle begonnen, welche die grösste Zahl der Than'schen Prozente aufweist, und die übrigen Quellen nach absteigender Zahl der Reihe nach geordnet.

Примљено 27 марта 1934 г.

Izotop vodika i njegovi spojevi

od

Stanka S. Miholića.

Otkriće drugog izotopa vodika sa masom 2 po *Urey*-u, *Brickwedde*-u i *Murphey*-u [1]) predstavlja po gotovo jednodušnom mišljenju svih stručnjaka jedno od najvažnijih otkrića na području kemije u ovom stoljeću. Taj drugi izotop ima dvostruku masu od običnog vodika, pa ćemo prema tome morati da očekujemo, da će se od običnog vodika razlikovati i po svojim fizikalnim i po svojim kemijskim svojstvima, a jednako da će se razlikovati i njegovi spojevi u daleko većoj mjeri, nego se to dešava kod drugih dosad poznatih izotopa težih elemenata. Kako pak spojevi vodika igraju i u anorganskoj i u organskoj kemiji veliku ulogu, vidi se već po tome zamašnost novog otkrića. Dosta je spomenuti, da su moguće, uzevši u obzir samo izotope vodika, 3 razne vode, 4 razna amonijaka, 5 raznih metana, 12 raznih benzola i 34 raznih sim-tetrametilpentana (neopentana) $C_6H_2(CH_3)_4$.

Pošto pak najrašireniji spoj vodika voda igra i u geokemiji i u biokemiji presudnu ulogu, vide se jasno konzekvencije, koje će otkriće vodikovog izotopa imati i u tim disciplinama. Mnogi geokemijski i biokemijski problemi dobivaju već sada, ni pune dvije godine poslije otkrića vodikovog izotopa, posve drugi vid. Kraj tolikog zamašaja novog otkrića nije nikakvo čudo, da izotop vodika danas stoji u središtu naučnog interesa i da je o njemu izišla već opsežna literatura. Nedavno izišla bibliografija [2]) izotopa vodika broji već 109 radova, od kojih je 89 izišlo u g. 1933.

Izotop vodika važan je i za teoretsku kemiju. *Bohr*-ova teorija o konstituciji atoma, novija kristalografska ispitivanja, otkriće izotopa i izobara i činjenica, da se jedan kemijski elemenat može pod izvjesnim uslovima da pretvori u drugi, izbrisali su one oštre granice, koje su dosad među kemijskim elementima posto-

---

[1]) Ber. Deut. Chem. Ges., **66** A, 6 (1933). [2]) Industr. and Eng. Chem. News Ed. **12**, № 1. p. 11, (1934).

jale. Otkriće izotopa vodika ruši te granice još više, pa nema sumnje, da će se za koji decenij opće naziranje na kemijske elemente sasvim da izmijeni. Sve više dolazimo do uvjerenja, da postoje samo dva kemijska elementa: proton i elektron, dok su današnji elementi stvarno samo spojevi prvoga reda između tih elemenata.

Interesantno je, kako je došlo do otkrića izotopa vodika. *Birge* i *Menzel*[3]) upozorili su, da između „kemijske" atomne težine vodika 1,00777 i *Aston*-ove „fizikalne" atomne težine postoji inkongruencija, jer bi upotrebom faktora za preračunavanje po *Mecke*-u i *Child*-u (0,99978) kemijska atomna težina vodika morala da iznosi 1,00756, dok ona stvarno iznosi više. Ta bi inkongruencija iščezla, kad bi se pretpostavilo, da običan vodik sadržaje još jedan teži izotop vodika sa masom 2 u količini od 1 : 4500.

Izotop vodika, koga iz gore navedenih razloga moramo smatrati elementom, nije još dobio svoje ime, koje bi bilo općenito prihvaćeno, pa se u tom pitanju sada vodi interesantna borba između američkih i engleskih kemičara. *H C. Urey, I. M. Murphy* i *F. C. Brickwedde*[4]) kao otkrivači novog izotopa predlažu, da se za dosadanju smjesu izotopa zadrži ime vodik i simbol H, dok bi čisti izotopi nosili ime protij (H^1) i deuterij (H^2). S time se nisu složili engleski kemičari. Royal Society u Londonu održala je 14. decembra 1933. diskusiju o vodikovom izotopu, na kojoj je Lord *Rutherford* predložio za vodikov izotop ime diplogen i simbol D. Njegov predlog poduprli su *N. S. Sidgwick* i *F.* W. *Aston*. Englezi priznaju otkrivačima pravo, da novom elementu dadu ono ime, koje misle da je najzgodnije, ali pošto se tu ne radi o nekom rijetkom elementu, nego o elementu, koji je u prirodi vrlo raširen, zato drže, da širi naučni krugovi nisu dužni, da novo ime i primu. Postoji i treći predlog od *R.* W. *Wood*-a[6]), da se teži izotop vodika označi kratkom crticom nad početnim slovom bilo elementa, bilo njegovih spojeva: H̄idrogen (čit. bar hidrogen), Ā̄monijak (čit. bar-amonijak), B̄enzol (čit. bar-benzol). Bez obzira na to, što bi ovaj način izražavanja, koji je izgleda uzet iz englesko-normanske heraldike (bar-sinister), involvirao izvjesnu degradaciju i žig nezakonitosti porijekla vodikovog izotopa, koji međutim po mome mišljenju nije opravdan, on je uz to potpuno neprikladan i ne može da prikaže mnogobrojne moguće razne spojeve i izomere, kako je to potpuno opravdano prikazao *F. C. Whitmore*[7]). Ja ću se u svom članku služiti imenom *deuterij* i simbolom D.

Po *Rutherford*-u[8]) sastoji se atom deuterija iz dva protona i jednog elektrona.

---

[3]) Ber. Deut. Chem. Ges., **65 A**, 8 (1932). [4]) Chem. Zentr., **1933**, II, 3653; Brit. Chem. Abst., **1934**, 5. [5]) Science, **79**, 26 (1934). [6]) Ibid. **78**, 532 (1933). [7]) Ibid. **78**, 603 (1933). [8]) Ibid. **79**, 26 (1934).

Atomnu težinu deuterija određivao je *K. T. Bainbridge* spektrografom za mase, pa je našao prvi put 2,01351 ± 0,0006 [9]), a drugi put 2,01353 ± 0,000064 [10]). *Hardy, Baxter* i *Dennison* našli su iz ultracrvenog spektra [11]) 2,01367 ± 0,0001. Kao najvjerojatniju vrijednost uzet ćemo za sada D = 2,01356, dok je atomna težina za vodik H = 1,00778.

U pogledu količine, u kojoj deuterij dolazi u običnom vodiku, postojale su kod prvih određivanja znatne razlike. *Urey, Brickwedde* i *Murphy* [12]) našli su spektroskopskom metodom u vodiku omjer 1:4000, *Bleakney* [13]) 1:30.000 ± 20%, *Kallmann* i *Lazarev* 1:40.000 [14]). *Lewis* i *Macdonald* našli su piknometrijskom metodom u vodovodnoj vodi u Berkeleyu [15]) 1:6500, a *Bleakney* i *Gould* istom metodom u kišnici 1:5000 ± 10%. Razlog tim razlikama treba da tražimo prvo u metodi određivanja, jer se pokazalo, da jakost korespondentnih crta u spektru vodika i deuterija nije sasvim proporcionalna koncentraciji tih elemenata, pa uspoređivanjem njihovog intenziteta ispada koncentracija deuterija manja, nego stvarno jeste. Radi toga pokazala se pouzdanijom metoda piknometrijska, koja se sastoji u tome, da se H ili D oksidiraju na H_2O, odnosno D_2O i potom odredi specifična težina vode piknometrom. Ova je metoda vrlo točna. Drugi razlog razlici leži u upotrebljenom vodiku. Prvobitno upotrebljavao se elektrolitički dobiveni vodik, ali je danas poznato, da kod elektrolize nastaje rastavljanje obih izotopa, pa se laglji izotop nagomilava u plinu, koji se stvara, a teži izotop u vodi, koja zaostaje. Kad su *Bleakney* i *Gould* mjesto elektrolitičkog vodika upotrebili vodik dobiven rastvaranjem vode pomoću užanog željeza, dobili su mnogo veću vrijednost za koncentraciju deuterija u vodiku.

Kako su prva određivanja sadržaja na deuteriju u običnom vodiku dala vrijednosti, koje su bile znatno manje, nego su se teoretski morale očekivati, javila se pomisao, nema li se razlika između proračunane i faktički određene atomne težine vodika pripisati prisutnosti nekog trećeg još težeg izotopa vodika (H^3). *G. N. Lewis* i *F. H. Spedding* [16]) ispitali su spektroskopski vodik, koji je sadržavao oko 70% D i tražili crte u spektru, koje bi bile karakteristične za H^3. Rezultat bio je negativan. Kad bi izotop H^3 i postojao, njegova koncentracija ne bi bila veća od 1:6,000.000. Time opet opažena razlika ne bi bila protumačena.

U najnovije vrijeme određeni odnos 1:5000 po *Bleakney*-u i *Gould*-u međutim potpuno odgovara teoretskoj vrijednosti.

Za dobivanje deuterija stoji nam danas na raspolaganje niz i fizikalnih i kemijskih metoda.

---

[9]) Chem. Zentr., **1933**, I, 3669. [10]) Chem. Zentr., **1933**, I, 2905. [11]) Ber. Deut. Chem. Ges, **67 A**, 4, (1934). [12]) Ber. Deut. Chem. Ges., **66 A**, 6 (1933). [13]) Chem. Zentr., **1933**, I, 2905. [14]) Ber. Deut. Chem. Ges., **66 A**, 7 (1933). [15]) Ber. Deut. Chem. Ges., **67 A**, 3 (1934). [16]) Chem. Zentr, **1933**, II, 2785.

1) Frankcionovana destilacija tekućeg vodika u blizini njegove trojne tačke. Tom su metodom *Urey, Brickwedde* i *Murphey* otkrili deuterij. Prvobitna koncentracija deuterija 1:4000 povećala se frakcionovanom destilaciom na 1:800. Po ovoj su metodi radili i W. *H. Keesom, H. van Dijk* i *J. Haantjes*[17]) pa su 40 litara tekućeg vodika frankcionovano isparavali kod — 258°C, dok nisu dobili svega 2 litre plinovitog vodika. Njegova je gustoća bila za 1,51 ± 0,05% veća od gustoće običnog vodika, a koncentracija D=3%.

2) Elektroliza vode u kiselim i alkaličnim otopinama. Ovo je danas najvažnija metoda za dobivanje deuterija. Prema istraživanjima *E.* W. W*ashburn*-a, *E. R. Smith*-a i *M. Frandsen*-a[18]) raspada se voda kod elektrolize na svoje izotope. Plin, koji se razvija, sadržaje pretežito laglje izotope H i O^{16}, dok se u vodi, koja zaostaje pomalo nagomilavaju teži izotopi D i O^{18}. Tako specifična težina preostale vode pomalo raste. Na taj način nagomilava se primjerice deuterij prema istraživanjima *J. Laird Newell*-a i *J. B. Ficklen*-a[19]) u kupeljima za hromiranje, koje su dulje vremena (po nekoliko godina) bile u pogonu. Ispitujući gustoću vode dobivene iz takvih kupelji našli su vrijednosti između 1,00002 i 1,00064 (4°/4°). Najteža voda sadržavala je oko 0,6% D_2O. *G. N. Lewis* i *R. T. Macdonald*[20]) našli su u vodi iz jedne elektrolitičke ćelije, koja je bila u pogonu 4 godine uz povremeni dodatak destilovane vode, gustoću 1,000034, što odgovara koncentraciji deuterija 1:3900. Iz starih elektrolitičkih kupelji potječe i teška voda, koja se sada nalazi u trgovini[21]). Razlog, zašto se kod elektrolize u zaostaloj vodi nagomilava deuterij proučavali su *E.* W. W*ashburn* i *H. C. Urey*[22]). Oni drže, da taj razlog leži u razlici u elektrolitičnom potencijalu, te u brzini difuzije u zaostaloj tekućini. Ipak proces ne ide neograničeno, već kod običnih komercijalnih elektrolitičkih procesa dolazi do ravnoteže. Ova ravnoteža zavisi po *C. H. Collie*-u[23]) o gustoći struje i koncentraciji elektrolita. Tek ako se elektrolizira velika količina vode na mali volum, mogu se postići veće koncentracije deuterija. *G. N. Lewis* i *R. T. Macdonald*[24]) elektrolizirali su u prvom pokusu 9 litara vode se Ni-elektrodama i strujom od 250 ampera uz dodatak 1 litre 5n otopine natrijevog hidroksida kod temperature od 35° C, dok je zaostalo svega 0,5 ccm. Gustoća preostale vode iznosila je 1,035 (4°/4°), a sadržaj na D_2O=31,5%. U drugom pokusu elektrolizirali su 20 litara vode na 0,5 ccm. Gustoća vode iznosila je sada 1,073, a sadržaj na D_2O=75,5%. *H. S. Taylor, H. Eyring* i *A. A. Frost*[25]) dobili su

---

[17]) Chem. Zentr., **1933**, II, 1129, [18]) Chem. Zentr., **1934**, I, 811 [19]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 2167 (1933). [20]) Chem. Zentr., **1933**, II, 1825. [21]) Tešku vodu dobavlja: The Ohio Chemical & Mfg. Co., 1177, Marquette Street NE, Cleveland, Ohio u dvije koncentracije 1:2000 (0,05% D_2O) i 1:213 (0,47% D_2O). [22]) Chem. Zentr., **1933**, I, 2. [23]) Chem. Zentr., **1934**, I, 493. [24]) Chem. Zentr., **1933**, II, 1825. [25]) Chem. Zentr., **1934**, I, 1602.

elektrolizom iz 32 litre vode 1 ccm teške vode sadržaja na $D_2O = 95\%$. Detaljan opis i nacrt aparata za elektrolitičko dobivanje deuterija dali su *W. D. Harkins* i *C. Doede*[26]).

3) Frakcionovana destilacija vode. *G. N. Lewis* i *R. E. Cornish*[27]) podvrgli su vodu destilaciji u 7 m visokom aparatu. Poslije 2 dana pokazivale su frakcije na dnu kolone gustoću od 1,00007—1,00008 (4°/4°). Teoretska razmatranja pokazala su, da se bolji rezultati mogu postići frakcionovanom destilacijom kod sniženog tlaka. *G. N. Lewis*[28]) dobio je na taj način vodu s gustoćom 1,000182 (4°/4°.

4) Difuzija. Ova je metoda u toliko od interesa, što omogućuje dobivanje potpuno čistog deuterija. Upotrebom difuzionog aparata iz 48 članaka uspjelo je *Hertz*-u[29]) u roku od 8 sati dobiti 1 ccm deuterija, u kome se vodik spektralnoanalitički ni u spektru masa, ni u optičkom spektru nije više mogao da dokaže, pa je prema osjetljivosti te metode njegov sadržaj sigurno morao da bude ispod 0,1%. Kao ishodni materijal služila je voda iz aparata za elektrolitičko dobivanje vodika sa 0,1% D_2O. Redukcijom sa magnezijevom parom dobiven je iz te vode vodik, koji se sastoji iz H_2 i HD, koji je potonji električnim izbijanjem razložen: $2HD = H_2 + D_2$. Ta je smjesa zatim podvrgnuta difuziji. *D. Mac Gillavry* i *H. C. Urey*[30]) pokušali su dobiti deuterij difuzijom vodika kroz struju živine pare. Ova je metoda vrlo spora i radi toga nepraktična. Da tome doskoči *R. M. Langer*[31]) rastavlja izotope difuzijom kroz papir. Difuzija ide mnogo brže, ali mogu li se na taj način oba izotopa potpuno da rastave, drugo je pitanje.

5) Frakcionovana desorpcija. *H. S. Taylor*, *A. J. Gould* i *W. Bleakney*[32]) adsorbirali su vodik na platiniranom asbestu kod temperature tekućeg zraka. Desorpcijom tako adsorbiranog vodika dobiva se vodik, u kome je sadržaj na deuteriju porastao. Autori misle, da se ovom metodom postizavaju bolji rezultati, nego frakcionovanom destilacijom tekućeg vodika.

6) Kemijske metode. W. *Bleakney* i *A. J. Gould*[33]) provađali su vodenu paru opetovano kroz željezne cijevi ugrijane na 510°C. Koncentracija deuterija u dobivenom vodiku porasla je od 1:6500 na 1:4500. *A.* i *L. Farkaš*[34]) obrađivali su zakiseljenu vodu, koja je sadržavala 50% D_2O sa cinkom. Nastali vodik sastojao se pretežito od H_2, dok se u preostaloj vodi nagomilavala teška voda D_2O.

Od svih spojeva deuterija najvažnija je svakako teška voda D_2O. Njezina fizikalna svojstva ispitivali su naročito *G. N. Lewis*

---

[26]) Journ. Amer. Chem Soc., **55**, 4330, (1933). [27]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 2616, (1933). [28]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 3502 (1933). [29]) Chem. Zentr., **1934**, I, 1602. [30]) Science, **78**, 666 (1933). [31]) Chem. Zentr., **1933**, I, 2505. [32]) Chem. Zentr., **1933**, I, 3861. [33]) Chem. Zentr., **1934**, I, 2. [34]) Annual Reports on the Progress of Chemistry, **30**, 29 (1933).

i *R. T. Macdonald*[35]). Njihovi su rezultati prikazani u Tabeli I, koja sadržaje i analogne vrijednosti za običnu vodu radi uspoređivanja. Po istraživanjima *G. N. Lewis*-a i *Th. C. Doody*-ja[36]) brzina jona u teškoj vodi manja je, nego u običnoj vodi. Dok pokretljivost jona $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ i Cl' u H_2O iznaša 315,2, 64,2 i 65,2, to pokretljivost jona $D^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, i Cl' u D_2O iznaša samo 213,7, 54,5 i 55,3. *H. S. Taylor, E. R. Caley* i *H. Eyring*[37]) opazili su, da je topivost soli u teškoj vodi zamjetljivo manja, nego u običnoj vodi kod iste temperature. Topivost natrijevog hlorida u običnoj vodi je 35,9% kod 25°, a samo 30,5% u vodi sa 92% D_2O. Topivost barijevog hlorida je 35,7% kod 20°, a samo 28,9% u vodi sa 92% D_2O.

TABELA 1.

Pregled fizikalnih svojstava obične i teške vode[38]).

	H_2O	D_2O
Gustoća (20°/4°)	0,9982	1,1056
Indeks refrakcije n_D^{20}	1,33293	1,3281
Molekularna refrakcija	3,711	3,677
Viskozitet η_{20}	10,87	14,2
Napetost površine 20° (din/cm)	72,75	67,8
Ekvivalentna provodljivost za:		
Kalijev jon ($K^{\cdot}$)	64,2	54,5
Hlorov jon (Cl')	65,2	55,3
Varište	100°	101,42°
Talište	0°	3,8°
Maksimalna gustoća kod	4°	11,6°

Kod vode opaža se jedna pojava, koja se javlja i u drugim spojevima deuterija, a to je, da se u spojevima jedan i drugi izotop vodika vrlo lako zamjenjuju i da u tom slučaju redovno dolazi po ravnoteže. *L. M. Oliphant*[39]) opazio se, da se deuterij u doticaju sa običnom vodom gubi, pa misli, da nastaje izmjena sa vodikom iz vode, koja traje tako dugo, dok ne nastane ravnoteža između D i H u vodi i u plinu iznad vode. Noviji pokusi od *A. J. Gould*-a i *W. Bleakney*-a[40]) nisu međutim potvrdili opažanja *Oliphant*-ova. S druge strane našli su *R. G. Crist* i *G. A. Dalin*[41]) kad su provađali vodenu paru sa 1% D_2O pomiješanu sa običnim vodikom nekoliko dana kroz cijev zagrijanu na 800°, da je vodik pokazivao pojačane crte deuterija u spektru. Po *K. F. Bonhoeffer*-u i *K. W. Rummel* u[42]) uspostavlja se kod protresi-

[35]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 3058, (1933). [36]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 3506 (1933). [37]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 4334 (1933). [38]) Cf. Science, **78**, 570 (1933). [39]) Chem. Zentr., **1934**, I, 3. [40]) Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 247 (1934). [41]) Brit. Chem. Abst, **1934**, 1. [42]) Chem. Zentr., **1934**, I, 1603.

vanja običnog vodika sa teškom vodom u prisuću platinene spužve kao katalizatora ravnoteža za nekoliko dana.

Geokemijski je važno pitanje, da li je koncentracija deuterija u prirodnoj vodi svagdje konstantna ili postoje neke razlike. Prva ispitivanja *Ch. A. Bradley*-a i *H. C. Urey*-a [43]) dala su negativan rezultat, jer autori nisu mogli da utvrde nikakve razlike u koncentraciji deuterija. Oni su ispitivali spektroskopski vodu: a) iz kratera Kilauea na Hawajskom otočju, b) iz jednog obsidiana sa 0,75% H_2O, c) iz jednog kamena, koji potječe iz devonske formacije i d) vodik iz jednog izvora zemnog plina, koji sadržaje i helij. Kasnija istraživanja *E. B. Washburn* a [44]) pokazala su, da ipak neke razlike postoje. On je ispitivao vodu iz nekih slanih jezera, koja nemaju otoka i u kojima se radi intenzivnog isparavanja kroz tisuće godina morala da nagomila teška voda radi svog višeg vrišta, pa bi za to voda iz tih jezera morala da ima veću specifičnu težinu, što se doista i pokazalo. Tako je spec. težina vode iz Mrtvog mora 1,000002 (4°/4°), voda iz Velikog slanog jezera u Utahu 1,000003 (4°/4°), a kristalna voda boraksa iz jednog jezera u Tibetu 1,000007 (4°/4°). U posljednjem se slučaju radi očito o jednom vrlo starom jezeru.

Ispitivanje sadržaja jedne prirodne vode na teškoj vodi moglo bi nam eventualno da dade jedan kriterij za razlikovanje juvenilnih i vadoznih voda. Svi dosadanji kriteriji za prosuđivanje, da li se u jednom konkretnom slučaju radi o juvenilnoj vodi nisu se pokazali pouzdani. Mi moramo da očekujemo, da će juvenilna voda sadržavati veći postotak teške vode i to iz ovih razloga: 1) Juvenilna voda podvrgnuta je u dubinama kod visoke temperature intenzivnim kemijskim reakcijama. Radi veće reaktivnosti obične vode reagovat će ona u većoj mjeri sa ugrijanim silikatima, dok će se u preostaloj vodi nagomilavati D_2O. 2) Juvenilne vode radi dugog puta, koji imadu da pređu u slojevima zemlje, u daleko su većoj mjeri podvrgnute djelovanju kapilarnih sila i adsorpcije, koje opet djeluju selektivno nagomilavajući u zaostaloj vodi teži izotop. Na sigurnija metoda za takova ispitivanja pokazala se za sad piknometrijska metoda. Jednu vrlo zgodnu metodu opisali su *Gilfillan* i *Polanyi* [45]). Osim toga preporučuju *R. H. Crist*, *G. M. Murphy* i *H. C. Urey* [46]) određivanje refrakcije vode pomoću *Zeiss*-ovog interferometra. Druga jednostavna metoda za određivanje koncentracije D_2O može da se posluži određivanjem ledišta smjese H_2O i D_2O, kako se vidi iz Tabele II.

---

[43]) Chem. Zentr., **1933**, I, 2505. [44]) Science **78**, № 2018 p. 8 (1933). [45]) Zeit. phys. Chem., **166 A**, 255 (1933). [46]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 5060 (1933).

TABELA 2.

Sistem H_2O—D_2O [47]).

% D_2O	Ledište °C	Spec. težina 25°/25°	Autor
1,23	0,053	1,001376	Washburn, Smith i Frandsen
14,7	0,632	1,01644	La Mer, Eichelberger i Urey
19,1	0,824	1,02135	»
39,5	1,670	1,04411	»
39,9	1,679	1,04456	»
94,6	3,8	1,1056	Lewis i Macdonald

I biokemijski pokazala se teška voda neobično interesantnom. *G. N. Lewis* [48]) ispitivao je klijavost sjemenja u teškoj vodi i našao, da sjemenke duhana (*Nicotiana tabacum var. purpurea*) u teškoj vodi nisu proklijale, dok su kontrolni pokusi sa običnom vodom svi uspjeli. *H. S. Taylor*, *W. W. Swingle*, *H. Eyring* i *A. H. Frost* [49]) našli su, da čista voda ubija male organizme brzinom, koja je približno proporcionalna stepenu organizacije dotične životinje. Tako na pr. puloglavci ugibaju za 1 sat, a protozoa za 48 sati. Voda, koja sadržaje samo 30% D_2O izgleda da nema učinka na istražene organizme. *T. C. Barnes* [50]) opazio je, da se *Spirogyra nitida* u vodi sa specifičnom težinom 1,000061 kreće, razmnaža i umire mnogo sporije, nego u običnoj vodi. *D. J. Macht* i *M. E. Davis* [51]) ispitivali su farmakološko djelovanje vode, koja je sadržavala D_2O u koncentraciji 1 : 2000 (spec. težina 1,000060) i našli su, da je klijavost sjemenaka od *Lupinus* umanjena dok se kod injekcija fiziološke otopine priređene sa običnom i teškom vodom gornje koncentracije kod miševa i mačaka, kod raznih organa smještenih u *Locke*-ovoj otopini priređenoj sa običnom i teškom vodom i kod ribe *Carassius auratus* smještene u običnoj i teškoj vodi nisu pokazivale nikakve razlike. Iz ovih pokusa slijedi, da voda koja sadržaje D_2O u samo 2—3 puta većoj koncentraciji nego obična voda, ne pokazuje naročito farmakološko djelovanje, koje se obično javlja tek kod viših koncentracija. Po *T. C. Barnes*-u i *E. J. Larson*-u [52]) teče fermentativna amiloliza pomoću amilaze pankreasa sporije u teškoj vodi, nego u običnoj vodi. Isto je opazio *E. Pascu* [53]) kod alkoholne fermentacije glukoze, koja u 100%-noj D_2O teče oko 9 puta sporije, nego u običnoj vodi.

Možda bi nam ovo toksično djelovanje teške vode, a u vezi sa onim, što sam kazao o juvenilnim vodama, moglo da ras-

---

[47]) Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 248 (1934), [48]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 3503 (1933). [49]) Ann. Rep. Progr. Chem., **30**, 34 (1933). [50]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 4332 (1933). [51]) Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 246 (1934). [52]) Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 5060 (1933). [53]) Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 246 (1934).

tumači zagonetnu pojavu t. zv. otrovnih vrela, u kojima dosad nauka nije mogla da utvrdi ni jedan otrov, što više sastav se njihovih voda u znatnoj mjeri približuje sastavu destilovane vode, a ipak ih izokolni narod uporno smatra otrovnim. Takav je na pr otrovan bunar u Gasteinu, otrovno vrelo u južnoj Franceskoj, te voda iz Stimfalskog jezera na Peloponezu

Od ostalih spojeva deuterija bolje je poznat samo deuteroamonijak ND_3. Može se prirediti na razne načine. *E. W. Washburn*[54] provađao je amonijak kroz tešku vodu i dobio deuteroamonijak. Po *K. F. Bonhoeffer*u i *G. W. Brown*-u[55]) dovoljno je otopiti amonijak u teškoj vodi. *H. S. Taylor* i *J. C. Junge s*[56]) djelovali su na magnezijev nitrid sa parom teške vode, koja je sadržavala 99 $/_0$ D_2O. Spec. težina ND_3 bila je 1,174 (spec. težina $NH_3=1$), talište 199° Abs. (talište $NH_3=195,2°$ Abs) varište 242,3° Abs. (varište $NH_3=239,75°$ Abs). Miris potpuno je jednak mirisu amonijaka. Druga svojstva deuteroamonijaka još nisu poznata, samo su *S. Silverman* i *J. A. Sanderson*[57]) opazili, da ultracrveni spektar deuteroamonijaka, koji sadrži 90$^0/_0$ ND_3 ne daje pruge, koje su karakteristične za NH_3.

Organski derivati deuterija mogu se dobiti protresivanjem raznih organskih spojeva sa teškom vodom. Aceton otopljen u teškoj vodi ne mijenja se, ali ako se otopini doda mala količina alkali a (prelaz keto-forme u enol-formu) prelazi u deuteroaceton[58]). Kod octene kiseline zamjenjuje se vodik sa deuterijem samo u hidroksilnoj skupini, a jednako i kod saharoze[59]). Za octenu kiselinu dokazali su to *G. N. Lewis* i *Ph. W. Schutz*[60]) u najnovije doba nedvojbeno. Benzojeva kiselina C_6H_5COOH, protresivanjem sa teškom vodom daje C_6H_5COOD, a kod više temperature i upotrebom katali atora C_6D_5COOD. Ova potonja protresivanjem sa običnom vodom dala bi opet C_6D_5COOH[61]).

---

[54]) Science, **78**, 555 (1933). [55]) Chem. Zentr., **1933**, II, 3653. [56]) Journ. Amer. Chem Soc., **55**, 5057 (1933). [57]) Chem. Zentr., **1934**, I, 1603. [58]) K. F. Bonhoeffer i R Klar, Chem. Zentr., **1934**, I, 1602. [59]) K. F. Bonhoeffer i G. W. Brown, Chem. Zentr., **1933**, II, 3653. [60]) Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 493 (1934). [61]) E. W. Washburn, Science, **78**, 555 (1933).

Пажња ауторима.

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

проф. **Н. Пушин**, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $^1/_2$ стране) и 2) *извод* 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 *посебних отисака* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $^1/_2$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ $1^1/_2$ табака — 100 дин., до 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 $^1/_2$ strane) i 2) *izvod* 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 *posebnih otisaka* 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 do $^1/_2$ tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.
„ $1^1/_2$ tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

Власник за Хемиско Друштво Кр. Југославије и одговорни уредник проф. Н. Пушин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — ул. Краљице Наталије 88.