ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Књига 5.

Година 1934.

БЕОГРАД
1934

„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 5. КЊИГЕ.

Свеска 1.

Свеска 2.

Свеска 3 и 4.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 5. 1934. Свеска 1.

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
1934

„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:

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
Краљевине Југославије

Књига 5. 1934. Свеска 1.

Димитрије Ивановић Мендељејев.

1834—1934.

Поводом стогодишњице од рођења великог руског хемичара-филозофа *Димитрија Ивановића Мендељејева* одржало је Хемиско Друштво Кр. Југославије у заједници са Краљ. Српском Академијом Наука, Универзитетом и Народним Универзитетом Илије Коларца 9. фебруара о. г. свечану академију коју је отворио г. инж. Коста Тодоровић, проф. унив. и претседник Хемиског Друштва Кр. Југославије. Са неколико пробраних речи истакао је г. проф. Тодоровић сву важност ове свечане академије у нашој средини. Затим је замолио г. др. Станка Михолића, секретара Хемиског друштва, да прочита поздравно писмо најстаријег хемичара у границама предратне Србије г. проф. унив. др. Симе Лозанића, који је био спречен да присуствује свечаној академији. Писмо г. проф. унив. др. Симе Лозанића гласи:

Београд, 9 фебруара 1934.

Збору за прославу стогодишњице рођења професора Д. Мендељејева, првог проналазача периодног система хемиских елемената.

Поштовани Зборе,

Жао ми је што због изнемоглости не могу да дођем на прославу рођендана професора Мендељејева, првог проналазача периодног система хемиских елемената и мог „много уваженог сабрата“, како ме је он називао; али ми је мило што се наш подмладак постарао да та свечаност буде што већа. Периодни систем хемиских елемената дели сву модер-

ну прошлост хемије на два дела: пре периодног система атомске тежине елемената представљале су само количине њихове, којима се они једине међусобно, и ништа више; после периодног система, пак, атомске тежине елемената представљају све особине својих елемената и њихових једињења, и показују међусобни однос тих особина. Периодни је систем све особине елемената и њихових једињења у једну систематску периодну целину спојио. Периодни је систем највећи проналазак хемиски, који нам је проф. Мендељејев први пружио. Зато ћу после ово неколико речи рећи:

Нека је слава проф. Мендељејеву, првом проналазачу периодног система хемиских елемената

С. М. Лозанић.

О животу и раду Димитрија Ивановића Мендељејева говорили су гг. проф. унив.: др. Фран Бубановић из Загреба, др. Миливоје Лозанић и др. Никола Пушин из Београда.

Предавање г. проф. унив. др. Франа Бубановића:

Predavač je najprije pročitao jednu posvetu, koju je stavio Mendeljejev na čelo jedne svoje naučne publikacile („Istraživanje vodenih rastvora sa stajališta njihovih gustoća" god. 1887), u kojoj zahvaljuje svojoj majci zato, što mu je ona usadila u srce i dušu, da se klone latinskoga samoobmanjivanja, da bude postojan ne na riječi, nego na djelu, da ustrajno traži bilo božansku bilo naučnu istinu, jer je znala kako često zavarava dijalektika, kako mnogo toga treba još istražiti i kako se spomoću nauke uklanjaju bez nasilja, s ljubavlju, no ipak za stalno: predrasude, laži i zablude, a postizavaju: zaštita stečenih istina sloboda daljnjega razvitka, općenito dobro i unutarnja sreća.

Predavač je zatim nastojao na osnovi rada iz života dokazati, da je Mendeljejev svojim radom i životom ispunio majčin zavjet. U tu svrhu ponajprije je prikazao postanak i značenje njegovoga djela „Osnovi kemije". Prvo izdanje toga djela izašlo je 70-tih godina prošloga stoljeća, a zadnje redigirao je Mendeljejev još godine 1906, tako reći pred svoju smrt (umro 20. januara 1907.). Ta je knjiga u neku ruku obračunavanje samoga Mendeljejeva o osnovnim problemima kemije sa samim sobom, da vidi, dokle je ono znanje, koje je njemu poznato i dokle je

njegova sopstvena misao kadra da u tim još uvijek zamršenim i nepreglednim osnovima jedne prirodne nauke dopre i prodre. No ta knjiga ima baš poradi toga jednu naročitu prednost pred većinom ostalih sličnih knjiga. Ona gubi posvema dogmatički karakter, a približava se prirodnom razmišljanju čovjekovu o naučnim zasadama. Prodrijeti u tu knjigu nije lako! Ali mnogi su zemljaci Mendeljejevi jamačno progrizli tvrdu njezinu ljusku i izvukli iz nje onaj misaoni sadržaj, koji im je i te kako bio kadar dati pobude za nova daljnja istraživanja. Zato se s pravom može reći, da je ta knjiga odgojila u Rusiji i u Slavenstvu uopće generacije kemika; štoviše — da se poslužimo izjavom Pavela Waldena na II. Mendeljejevom kongresu u Petrogradu, na kojem je i predavač sudjelovao — ona je tim generacijama dala zasebni karakteristični slavenski pečat kemijskoga rada i mišljenja, koji se može označiti kao smjer filozofski i fizičko-kemijski. No ta knjiga ima još jedno veliko značenje. Ona je u vezi s najvećim i najpoznatijim životnim djelom Dimitrija Ivanovića Mendeljejeva, koje je učinilo njegovo ime slavnim medju kemicima i dalo mu jedno od neprolaznih mjesta u razvitku prirodnih nauka uopće. To otkriće je njegov periodski zakon o kemijskim elementima. Taj je zakon otkriven u nastojanju, da Mendeljejev u spomenutoj svojoj knjizi sprovede prikazivanje pojedinih kemijskih elemenata u prirodnom nekom redu i sistemu.

Kod prikazivanja samoga sistema nije se predavač dulje zadržavao, jer je to zadatak ostalih predavača na proslavi, nego je samo istaknuo, da taj prirodni periodski sistem elemenata ima i svoje duboko filozofsko značenje. Zato nemaju pravo Nijemci kad tvrde, da Slaveni nijesu dali čovječanstvu nijednoga velikog filozofa. Predavač je što više postavio smjelu tvrdnju, da periodski zakon o elementima daje dublji, svestraniji, realniji i zato filozofski plodonosniji pogled u materiju Svijeta, nego li čitava njemačka filozofija zvala se ona idealistička ili materijalistička.

Zatim je predavač, slijedeći svoj zadatak, prikazao u kratkim crtama značenje Mendeljejevih radova na području fizičke kemije. Tu je čitav niz originalnih istraživanja naročito plinskoga i tekućega agregatnog stanja i — kako je već u uvodu spomenuto — vodenih rastvora. Mendeljejev je na tim područjima dao niz eksperimentskih rezultata, a isto je tako i izradio svoju originalnu teoriju o vodenim rastvorima. I teorijski i eksperimentski

taj rad donesao je za razvitak fizičke kemije, a isto tako i za aplikovanu nauku znatnih plodova. Predavač je spomenuo kako primjerice i današnji letovi ruskih naučenjaka u stratosferu vuku svoj poticaj i od Mendeljejevih istraživanja na području razredjenih plinova. Isto tako i hidratna teorija o vodenim rastvorima — i ako je van't Hoff-Arrheniusovom teorijom znatno bila zasjenjena — ipak je donijela realnih plodova zato, što je egzistencija hidrata u vodenim i drugim rastvorima u stanovitim slučajevima doista dokazana.

Kao daljnji dokumenat vanredne agilnosti i plodonosnoga rada u suglasju s majčinim zavjetom, predavač je istaknuo da je Mendeljejev obračao pažnju i praktičkim naučnim problemima, naročito na području tehničke kemije. Već u ranim godinama napisao je on čitav niz kompendija za tehnički kemijski studij tako, da olakša rad svojim djacima. On je nastojao da i neiscrpljiva prirodna bogatstva svoje domovine, velike Rusije, privede u kolo privrede i narodnog napretka. U tom cilju on je napisao čitav niz rasprava i monografija o agrikulturnim pitanjima, o uglju Donskoga bazena, o metalurgiji gvoždja na Uralu, o natti, meliorizaciji tla, o narodnoj prosvjeti, kao i o mnogim drugim dnevnim pitanjima. Sudjelovao je aktivno i kao član u različnim komisijama; pa nema sumnje, da je i tu bilo njegovo sudioništvo od značenja. Kako iz data o njegovu životu razabiremo, on je upravljao u zadnjim godinama svoga života institutom za ispitivanje mjera i utega („Palata mjer i vjesov"). Njegov smisao za minucioznost kod eksperimentskih mjerenja očituje se na pr. u tom da je on napisao čitavu raspravu o težini jedne litre vode, o točnom vaganju i t. d. Njegovo odredjivanje specifičnih težina mješavine alkohola i vode udomilo se kao osnova za alkoholometriju u čitavoj svjetskoj literaturi Sve je to znak, kako je on shvaćao kemijsku nauku ne samo kao teoriju visokog stila, nego i kao vještinu, koja se samo dade postignuti marljivim, strpljivim i objektivnim mjerenjem i praktičnim radom.

Konačno je predavač prikazao važnije momente iz života velikoga naučenjaka i naročito istaknuo njegove prijateljske veze sa slavenskim kemicima izvan njegove domovine. Tako na pr. njegovo dugogodišnje prijateljevanje s češkim kemikom Bohuslavom Braunerom, kojemu je testamentarno ostavio nakon svoje smrti brigu oko daljnjega usavršavanja i nadopunjivanja periodskoga sistema elemenata. U prijateljskoj vezi bio je on i

sa seniorom naših jugoslovenskih kemičara profesorom Simom Lozanićem. Na zagrebačkom Univerzitetu usadio je svojim slušačima u dušu kult velikoga ruskoga kemičara dugogodišnji profesor kemije, dr. Gustav Janeček. Povodom smrti velikoga Mendeljejeva, koji je bio počasni član i Jugoslovenske Akademije, održao je Janeček predavanje o Mendeljejevu, koje je Akademija izdala u posebnoj brošuri.

Na osnovi svih tih podataka o životu i radu Mendeljejeva zaključio je predavač, da je Mendeljejev doista ispunio zavjet, što mu ga je u amanet ostavila njegova majka. Štoviše, on je ispunio i jedan veći zavjet, a to je, da je pred očima cijeloga svijeta pokazao, šta se pozitivno krjie u Slavenstvu.

Предавање г. проф. унив. др. Миливоја Лозанића:

Још 1830 год. запазио је немачки хемичар *Döbereiner* да између атомских тежина хемиски сличних елемената такозваних тријада, постоје правилности. Тако између атомских тежина K, Na и Li разлика износи 16, између Ca, Sr и Ba око 3×16 итд. Тријаде су остале факт без даљих закључака. *Dumas*, *Gladstone*, *Strecker*, *Pettenhoffer* траже међу атомским тежинама, правилност, али не долазе ни до каквог општег резултата.

De Chancourtois 1862 ређа елементе по величини њихових атомских тежина по спирали али без закључка. *Newlands* 1863 год. исто тако ређа елементе по величини њихових атомских тежина и опажа да је осми елемент сличан првоме; поставља закон о октавама, али тај закон има сувише изузетака и не бива примљен.

Сасвим независно од својих предходника Мендељејев је 1869 год. у Руском Хемиском Друштву изложио велику генерализацију, која је данас позната под именом периодног закона, замисао која је извршила а и данас врши дубок утицај на развиће хемије. Идуће је године сличну мисао развио знатни немачки теоретичар *Lothar Meyer*, независно од Мендељејева и осталих, али је Мендељејев по моме уверењу дубље и са више убеђења ушао у суштину природног закона.

Пошто детаљно дискутује особине и односе између елемената Мендељејев даје две таблице које су данас постале

класичне и које називамо природним, периодним или Менделејевовим системом елемената.

Таблице су постале кад се елементи поређају у низ по величини својих атомских тежина, почињући од најмањег, па се низ пресече на местима на којима се особине почињу понављати, тј. на завршетку појединих периода и периодни низови подпишу један под други.

У периодним низовима разликујемо мале периоде од 8, и велике од 18 елемената. У периодном низу се особине постепено мењају. Литијум је најелектропозитивнији а флуор најелектронегативнији. Валенца према водонику до средине расте по томе опада, према кисеонику до краја расте.

Велике периоде састоје се из две мале, растављене, групом од три међу собом сличних елемената. Елементи малих периода што сачињавају велике, имају наизменично већу или мању сличност са елементима из прве две мале периоде. Сем периодних (хоризонталних) низова разликујемо и вертикалне редове, у којима се налазе најсличнији елементи, то су *хомологи елементи*, који сачињавају природне групе или фамилије елемената. Све физичке и хемиске особине у групи елемената од почетка до краја или расту или опадају. Тако код алкалних метала тачка топљења опада од литијума до цезијума, а специфична тежина расте. Ти односи постоје без мало у свима групама елемената. У свима групама хомолога електропозитивност расте.

Периодни закон наишао је у први мах на ладан пријем. Сматрало се да је и сувише спекулативан, а нарочито се замерало његовом творцу што је неке од атомских тежина произвољно мењао, и у Немачкој је можда више због Лотар Мајера примљен. У Француској је Бертело имао врло велики утицај, који се држао еквивалената, није признавао атомску теорију па није могао усвојити ни периодни закон. Нигде није брже схваћен значај периодног закона него у Енглеској, где Менделејеву још 1882 године Краљевско Друштво подарује Девијеву медаљу, а Хемиско Друштво у Лондону 1889 своје највеће одликовање Коплијеву медаљу. Признања је добио, кад су се последице његовог закона обистиниле, кад се увидело да су његове корекције атомских тежина In и U биле оправдане и кад су предсказани елементи El, EB и ESi пронађени.

Lecoq de Boisbaudran је још од 1863 из теориских разлога тражио елемент између алуминијума и индијума, и открио је 1875 галијум у цинковим рудама управо, као што Мендељејев предвиђаше спектроскопом. По томе *L. F. Nilson* 1879 год. у гадолиниту проналази скандијум, а *Cl. Winkler* 1886 у аргиродиту германијум. Предсказане особине елемената су се у свему слагале са стварно нађеним.

Све ове потврде леже у кругу Мендељејевих предвиђања. Оне су савременицима улиле веру у периодни закон, и ма како да су оне биле сјајна потврда оне данас нами, који смо се тако саживели са периодним законом, изгледају само природне. Мени се чини да је највећа одлика периодног закона што је могао обухватити не само и нова открића, која ни сам Мендељејев не могаше предвидети, већ што се могаше прилагодити најновијим схватањима, које су из основе промениле нашу концепцију о саставу самих елемената. Периодни закон спада у оне велике природне принципе чију је дубину, као што је то понекад случај у егзактним наукама, тешко измерити. Даља потврда дошла је са друге сасвим неочекиване стране и бацила је нову и снажну светлост на закон о периодичности.

Lord Rayleigh и *Ramsay* пронашли су 1894 год. у ваздуху аргон, са атомском тежином 39,944, чија је чудна особина да се не једини ни са једним елементом, по чему је и име добио. Тај проналазак изазвао је забуну, јер је аргон један изолован елемент, који ни по особинама ни по атомској тежини нема места у периодном систему, али је управо тај факт био повод да се траже остале његове хомологе, и *Ramsay* са *Travers*-ом је 1898 објавио да ваздух садржи сем аргона још хелијум, неон, криптон и ксенон, а овима се доцније придружио још и радон. Сви ти елементи као инертни имају валенцу=0, и по својим атомским тежинама и валенци заузимају место елемената са нултом валенцом чинећи прелаз од електропозитивних ка електронегативним елементима. Дакле проширени периодни систем могао је примити читав низ од 6 елемената новога типа, који се не могаху ни назирати кад је систем постављан.

Becquerel је нашао 1896 год. у Паризу да уранови минерали, који никад нису били изложени светлости одпуштају зраке који дејствују на фотографску плочу. Он је тај епо-

хални догађај тачно схватио као особину урановог атома и поверио је *Paul* и *Marya Sklodowska Curie* да ствар даље испитују. Они су 1898 прво нашли полониум а по томе у друштву са *Bémont* ом и радијум. Радијум има атомску тежину 225,97, сличан је баријуму и заузима у периодном систему правилно место као последња земноалкална хомолога.

Све што је досад речено припада класичној хемији. Пређутали смо да радијум као и уран зрачи, а ту исту особину има још и торијум, дакле три елемента са највећим атомским тежинама одликују се *радиоактивношћу*.

Прво *Owens* и *Rutherford* налазе да торијум одпушта један активни гас, а *Dorn* да се слично понаша и радијум. То је радијумова еманација, радон, и *Ramsay* и *Soddy* 1903 г. налазе да она прелази постепено у хелијум. Та су факта изазвала преображај наших погледа на материју. Материја, и са њоме атоми, који од прастарих времена замишљани вечитим, сталним и непроменљивим, распадају се, један елемент прелази у други сам од себе и тако је остварена прастара замисао о трансмутацији. *Lord Rutherford*, налази да се и радијумова еманација даље распада отпуштајући позитивно наелектрисана хелијумова језгра, α-зраке, или саме елекроне, β-зраке, и прелазећи преко читавог низа досад непознатих елемената напослетку се претвара у олово.

Ради тумачења ових појава поставили су *Rutherford* и *Soddy* теорију о распадању атома, теорију о дезинтеграцији, која је спроведена рачунски дала најлепше резултате.

Boltwood је први опазио да јонијум и торијум, елементи разних атомских тежина, имају исте хемиске особине, и кад се једном помешају не могу се више хемиским процесима одвојити један од другог, што је затим запажено и код неких других радиоактивних елемената. Зато *Soddy* 1910 год. изводи, да нам хемиска хомогеност није више гаранција да ма који од наших елемената није смеша више њих, и да наше атомске тежине представљају само неку средњу вредност; елементе истих хемиских особина а разних атомских тежина назива *изотопама*, јер сви такви елементи за зимају једно једино место у периодном систему.

Олово има атомску тежину 207,22, а мало пре поменуто олово што постаје из радијума има 206,08, а оно из то-

ријума 208. Сва су та олова изотопе. *Russel* и *Rossi* доказали су да изотопе имају исти спектар.

Овај проналазак беше од највећег значаја, јер нам се одмах намеће питање да ли су наши остали елементи прости или су смеша изотопа, дакле понова се покреће прастаро питање о елементима, на које је *Lavoisier* пре 150 год. дао одговор који нас је задовољио и беше довољан да се хемија развије. Друго питање непосредно у вези са првим јесте: да ли се нехомогеност неактивних елемената у опште може доказати, кад изотопе имају исте хемиске особине.

Кад је 1912 године *J. J. Thomson* неон испитивао нађено је да он није хомоген, већ да се састоји већином из делића тежине 20 и са мање делића тежине 22, јер је свака од изотопа на фотографској плочи остављала засебан траг. Ова су испитивања настављена и *Aston* је са необично великом тачношћу број изотопа разних елемената открио. Жива их садржи 7, калај 11, а натријум, флуор и фосфор по једну.

Изгледало је да ће проналазак многобројних радиоактивних елемената захтевати знатну измену периодног система, бар у једном делу, јер пошто су радијум и радон заузели своја места, остаје их само 5 за скоро 40 елемената. Решење је било знатно простије него што је у први мах изгледало да ће бити, и дошло је једновремено са четири стране (*Soddy*, *Russel*, *Fajans* и *Fleck*), а на основу *закона* о померању који гласи: кад елемент губи α-зрак помера се у периодном систему за два места у назад, а кад губи β-зрак једно место у напред. На пример:

$$\underset{226}{Ra}^{\alpha} \rightarrow \underset{222}{Em}^{\alpha} \rightarrow \underset{218}{RaA}^{\alpha} \rightarrow \underset{214}{RaB}^{\beta} \rightarrow RaC^{\beta} \rightarrow RaC'^{\alpha} \rightarrow \underset{210}{RaD}^{\beta} \rightarrow$$

$$\rightarrow RaE^{\beta} \rightarrow \underset{210}{RaF}^{\alpha} \rightarrow \underset{206}{RaG}$$

На тај се начин сви радиоактивни елементи (око 40) распоређују на местима што се налазе у периодном систему, тако да сам систем није било потребно мењати.

Из овога што је речено види се да је Мендељејев периодни закон прво обухватио факта свога доба, предсказао нова, која су убрзо нађена, могао је проширивши се обухватити инертне гасове и напослетку ни проналазак многоброј-

них радиоактивних елемената није га потресао, као што у један мах изгледаше. Ма како да је било на први поглед чудно, ни проналазак изотопа га није довео у питање, јер су тежине изотопа, и са њима атомске тежине, функције тако званих редних бројева, који су периодни закон само утврдиле. Зато је и речено да је периодни закон један од оних широких природних принципа чију је дубину тешко измерити.

Он и данас упућује хемичаре у њиховом раду, а сад проширен, и на чврстој подлози атомских бројева стоји као какав колос. Наше се теорије у току времена мењају, факта не пропадају, и периодни закон као емпирична творевина остаће у науци за вечита времена, као и успомена на његовог творца Димитрија Ивановића Мендељејева.

Предавање г. проф. унив. др. Николе Пушина:

Највећа је заслуга *Мендељејева* пред светском науком — његово откриће периодног закона и стварање периодног система елемената. Сам *Мендељејев* овако је формулисао периодни закон: „Особине елемената као и особине и облици њихових једињења периодне су функције атомских тежина елемената“.

Мендељејев тврди:

1) да као основа за просуђивање особина елемената и њихових једињења служи атомска тежина, т. ј. маса атома.

2) да је зависност особина од масе периодна.

То значи да особине елемената и њихових једињења не могу бити ма какве, већ одговарају ограниченом броју главних типова, који се периодично понављају. Маса атома се мења у широким границама, али типови остају непромењени. Философски се смисао периодног закона састоји у томе да стварање елемената и њихових једињења не иде у природи непрекидно, већ скоковима. Између различитих елемената и различитих једињења нема интермедијерних претставника, већ остају празна места.

Ако се сви елементи распореде у смислу пораста атомских тежина, то, почевши од извесног елемента сви следећи понављају, у строго одређеном реду, особине претходника. Оваких периода има седам. Да видимо како се мењају осо-

бине унутар сваке периоде. Узмимо као пример такозвану другу малу периоду:

Na, Mg, Al, Si, P, S, *Cl, Ar,*

а од физичких особина температуру топљења. Први члан ове периоде — натријум се топи на 98°, други — магнезијум на 650°, трећи — алуминијум још више на 657°, четврти — силицијум на 1414°. Ово је максимум који одговара средини периоде, затим температура топљења пада: пети елеменат — фосфор већ се топи на 44°, седми — хлор на ниској температури од — 101°, а осми — аргон на — 190°.

Иста слика се опажа у свима осталим периодама: у почетку је лако топљив елемент, у средини максимум температуре топљења а према крају талас опада. Сличан таласасти карактер у периодама показују и друге физичке особине елемената: температура кључања, специфична тежина, специфична запремина, електро-спроводљивост, спроводљивост топлоте, електродни потенцијал, брзина преноса јона, боја јона, магнетске и диа-магнетске особине, чврстоћа, коефицијент ширења, индекс преламања светлости, оптички спектри и цео низ других особина.

Не само физичке особине елемената него и физичке особине једињења покоравају се истом периодном закону, како је то доказано за топлоту стварања оксида и хлорида, за вискозитет соних раствора итд.

И типови хемиских једињења покоравају се истом закону. У оних седам група, на које је Мендељејев поделио све елементе, број атома водоника, који се једине са једним атомом елемента, расте од једног у првој групи до четири у средини периоде, а даље опада до једнога у седмој групи. Типови једињења са кисеоником, хлором и др. елементима нешто су другог карактера, али се и овде опажа периодичност: број атома кисеоника расте од једног у почетку периоде до седам у седмој групи, затим се своди на нулу и опет се понавља истим редом.

Својим периодним законом Мендељејев је унео у хемију ред и јасноћу и створио „природни“ систем елемената. Сад је довољно да се зна место елемента у систему па да се знају хемиске и физичке особине не само елемента, него и његових једињења. Заслуга Мендељејева у открићу пе-

риодног система елемената у толико је већа, што у његово доба од 89 до сада проучених елемената, било је познато само 63, а од ових за 8 елемената у то доба биле су узете неисправне атомске тежине. Према тадашњим атомским тежинама за *Be*, *Ti*, *In*, *Ce*, *Os*, *Ir*, *Pt* и *U* није било места у Мендељејевљевом периодном систему. Мендељејев, који је апсолутно веровао у тачност свога закона, тражио је да се атомске тежине ових осам елемената поново одреде. И заиста нова испитивања самог Мендељејева, а осим њега *Bunsen-a*, *Brauner-a*, *Nilson-a* и *Pettersson-a*, *Thorpe-a*, *Seubert-a*, *Roscoe-a*, и *Zimmermann-a* дали су за атомске тежине ових елемената нове вредности, које су биле у потпуном складу са периодним системом и крунисале име Мендељејева новом славом.

Пошто су се у Мендељејевљевом систему показала празна места, Мендељејев је имао смелости да тврди, да се на овим местима налазе још непознати аналози познатих елемената. Његова вера у тачност периодног система била је толика, да се он усудио на још смелији корак: да прорекне особине ових непознатих елемената и не само њих самих, него и њихових једињења. Он је имао велику срећу да доживи остварење својих претказивања: галијум, откривен од *Lecoq de Boisbaudran-a*, скандијум од *Nilson-a*, и германијум од *Winkler-a*, као и њихова једињења, тачно су одговарали претказивањима Мендељејева. После тога периодни систем је добио свеопште признање. Доцније је госпођа *Curie* открила полонијум који је Мендељејев прорекао као дви-телур; 1925 г. открили су супрузи *Noddack* мазуријум и ренијум који је он прорекао као ека-манган и три-манган, а његов ека-цезијум још чека на своје откриће.

Откриће сваког новог елемента био је прави тријумф периодног система, па ипак у њему је остало неколико места која нису била у складу са периодним законом. То је била група од 15 елемената ретких земаља, 3 пара елемената: аргон калијум, кобалт-никл и телур-јод, затим доцније откривена група племенитих гасова и на крају — откриће изотопа радиоактивних и нерадиоактивних елемената.

Племенити гасови, захваљујући духовитом предлогу белгијанца Ерере, нашли су ускоро место у периодном систему у облику нулте групе и послужили су као нова и лепа по-

тврда периодном закону. Много теже је ишло са радиоактивним елементима.

Откриће новог елемента очекују хемичари увек са изванредним интересовањем у нади да ће нови дошљак из непознатог света дићи вео са неке важне тајне природе. И заиста, радијум је оправдао овакво очекивање као ниједан други елеменат. Он је показао необичне особине. Његови атоми се сами од себе распадају и стварају нове елементе. Ова појава је била сензација у оно доба, јер се показало да елементи нису вечити, да се распадају и да се претварају једни у друге. Изгледало је да се остварују снови алхемичара. Показало се да је и сам радијум продукат распадања урана и да се ствара као његово пето поколење. У хемију се на тај начин морали увести основни појмови из биологије: о трајању живота елемената и о њиховим међусобним родбинским везама, морали су се разликовати матерински и кћерински елементи итд. Таквих радиоактивних елемената сада је познато већ око 40, али према њиховим атомским тежинама огромна већина њих није имала место у периодном систему. Што је најчудноватије, међу њима су се нашли многи такви, који имају различите атомске тежине, али су потпуно идентични по својим хемиским особинама, а са друге стране нашли су се и такви, који имају исту атомску тежину а потпуно различите хемиске особине. *Soddy* је предложио за елементе са истом атомском тежином али различитим хемиским особинама назив изобаре, а за елементе са различитим атомским тежинама а истим хемиским особинама назив изотопе. Групу изотопа једног те истог елемента *Fajans* је назвао плејадом.

На први поглед, постојање изобара и изотопа стоји у оштрој опреци са периодним законом, према коме свакој атомској тежини одговарају индивидуалне хемиске и физичке особине. У почетку, кад су изотопе биле откривене само код радиоактивних елемената, и то у немерљивим количинама, хемичари су чутке прелазили преко те појаве, или су је посматрали скептички, јер нису били у стању довести у склад њихову егзистенцију са периодним системом. Али, кад је доцније, захваљујући радовима *Thomson-a*, *Aston-a*, *Dempstera-a*, *Bainbridge-a* и других, егзистенција изотопа била откривена код огромне већине елемената, нису се више смела прећутати привидна отступања од периодног закона.

Објашњења се нашло захваљујући сјајним успесима, постигнутим при проучавању рентгенових спектара елемената и њихове атомске структуре. Раније се атом сматрао недељив и последњом границом дељивости материје. Међутим, према садашњим назорима, атом претставља сложан систем, сличан сунчевом систему. У центру атома се налази његово језгро у коме је сконцентрисана сва његова маса, слично сунцу, а око језгра се крећу на различитим путањама а на различитим растојањима од језгра са огромном брзином, слично планетама, сапутници језгра — електрони, који се тако и зову: „планетарни“ електрони. Језгро носи у себи позитивне електричне набоје, а електрони претстављају атоме негативног електрицитета. Број позитивних набоја језгра једнак је броју негативних набоја електрона и према томе једнак је броју планетарних електрона. Од броја и положаја планетарних електрона и зависе у првом реду хемиске и физичке особине елемената и њихових једињења.

Испитивање позитивних зракова, који се добијају у *Crookes*-овим цевима од различитих елемената, и проучавање рентгенског спектра различитих елемената допушта да се тачно одреди број позитивних набоја језгра а према томе и број планетарних електрона. Проучавање рентгенског спектра дало је *Moseley*-у запрепашћујуће резултате. На основи његових прорачунавања може се закључити да је број позитивних набоја језгра, а према томе и број планетарних електрона сваког елемента у тачности једнак оном редном броју који елемент заузима у Мендељејевљевом периодном систему. И ако се за основу свих хемиских и физичких особина елемента узме његов редни број, т. ј. његово место у Мендељејевљевом периодном систему, то у периодном систему ишчезавају сви изузеци, он постаје идеалан и претставља један од најтачнијих закона природе. И заиста, свих 26 елемената који су откривени после 1869 год., тачно су стали на она места које је за њих оставио Мендељејев.

Од времена открића периоднога закона протекло је 65 година. За ово време периодни систем је претрпео промене и допуне, али основна идеја закона и система остала је непоколебљива и сија, и сијаће још много векова као звезда водиља, према којој ће хемичари упућивати своја даља испитивања.

Периодни систем елемената претставља једно епохално откриће које дели сву хемију на два периода: до Менделејева и после Менделејева. Ево зашто не само руски, него и страни хемичари са највећим поштовањем изговарају име Менделејева. Енглески хемичар сер *M. A. Tilden*, говорећи о Менделејеву, изразио се овако: „Његово име сачуваће се за увек међу именима оцева и оснивача хемије“.

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

Следећи извештај Одбора обухвата период од дванаест месеци и то од 30. септембра 1932. до 30 септембра 1933.

Одбор препоручује осам измена у табели атомских тежина и то за калијум од 39,10 на 39, 096, за арсен од 74,93 на 74,91, за селен од 79,2 на 78,96, за индијум од 114,8 на 114,76, за телур од 127,5 на 127,61, за цезијум од 132,81 на 132,91, за итербијум од 173,5 на 173,04 и за осмијум од 190,8 на 191,5.

Угљеник. — *Woodhead* и *Whytlaw Gray* [2]) упоредили су густоћу кисеоника и угљен-моноксида. Први је добивен из калијум-перманганата и калијум-хлората, други из мрављe киселине и калијум-фероцијанида. Оба су гаса сушена, а затим фракционо дестилисана. Просечна вредност за однос густоће $CO:O_2$ је 0,87513. Просечна молекуларна тежина угљен-моноксида израчуната из односа је 28,011, а атомска тежина угљеника 12,011. Ова вредност понова показује, да је атомска тежина угљеника већа од вредности 12,00, која је унешена у табелу. Ако се узме по *Tate-у*, *Smith-у* и *Vaughan-у* [3]), као и по *Jenkins-у* и *Ornstein-у* [4]), да угљеник садржи и 1% изотопа C^{13}, то би произашла, водећи рачуна о фракцији заузетог простора, процењеној по *Aston-у* на $+3 \times 10^{-4}$, слична вредност 12,011 за атомску тежину угљеника. Истина, раније вредности: 12,0054 (*Cooper* и *Maass*) и 12,006 (*Moles* и *Salazar*) нешто су мање, па је стога препоручивљије, да се вредност у табели не мења, док се виша вредност за атомску тежину угљеника новим експериментима не утврди.

---

[1]) Скраћен превод с енглеског. [2]) Journal Chem. Soc. **1933**, 846 [3]) Phys. Rev., **43**, 1054 (1933), [4]) Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam, **35**, 1212 (1933).

Азот. — *Moles* и *Batuecas*[5]) су исправили своје раније објављене резултате за густоћу амонијака. Исправљена је вредност 0,77170 код притиска од једне атмосфере. Аутори рачунају, да је вредност за $1+\lambda$ 1,0157, а атомска тежина за азот 14,007, претпоставивши, да је девиација од *Boyle*-овог закона линеарна функција притиска. *Dietrichson*, *Bircher* и *O'Brien*[6]), као и *Dietrichson*, *Orleman* и *Rubin*[7]) одредили су густоћу амонијака на различитим притисцима. Синтетичан амонијак пречишћен је дестилацијом преко натријума и фракционом дестилацијом. Густоћа је одређена у стакленим балонима од једне литре, који су пре експеримента жарени, да би се избегла адсорпција, и мерена на 0° и код притиска од 1, $^2/_3$ и $^1/_3$ атмосфере. Средња вредност за густоћу је 0,771259, 0,511605 и 0,254576. Из тих података израчуната је *Guye*-овом квадратичном методом гранична вредност за густоћу амонијака 0,76022 и атомска тежина за азот 14,017. Из квадратичне једначине стања нашли су аутори вредност за атомску тежину азота 14,007, али мисле, да је ова екстраполација код амонијака сувише несигурна, а да би пружала поуздану методу за одређивање атомске тежине азота.

Силицијум. — *Weatherill* и *Brundage*[8]) одредили су однос силицијум-тетрахлорида и силицијум диоксида. Силицијум-тетра-хлорид пречишћен је фракционом дестилацијом која је више пута поновљена, у евакуираном апарату израђеном сасвим из стакла. Поједине фракције затопљене су за време пречишћавања у куглице од кварцовог стакла. Анализа фракције је извршена тако, да је куглица разбивена у измереном платинском лончићу под разблаженом хлороводоничном киселином и лончић затим постепено загреван до 1100°. Тежине су кориговане на вакуум. Просечна вредност за однос SiO_2: :$SiCl_4$ је 0,353700 из чега произлази атомска тежина за силицијум 28,103. Та је вредност већа од оне, коју су нашли *Baxter, Weatherill, Holmes* и *Scripture* (28,063), али се врло добро подудара са оном, коју су нашли *Hönigschmid* и *Steinheil* (28,105).

Сумпор. — *Klemenc* и *Bankowski*[9]) су добили сумпорводоник синтезом из елемената и фракционом дестилацијом,

[5]) An. Soc. Espan. Fis. Quim., **30**, 876 (1932), [6]) J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1 (1933), [7]) Ibid., **55**, 14 (1933). [8]) J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3932 (1932), [9]) Z. anorg. Chem., **208**, 348 (1932).

и упоредили његову густоћу са густоћом угљен-диоксида. Узевши као вредност за $1 + \lambda$ 1,00706 и 1,01035, износи молекуларна тежина угљен-диоксида 43,998, сумпорводоника 34,081; а атомске тежине угљеника 11,999 и сумпора 32,065. *Patuecas*[10]) је подвргао ту публикацију критици.

Калијум.—Chlopin и *Pasvik-Chlopin*[11]) упоређивали су атомску тежину калијума добивеног из грашка, са атомском тежином обичног калијума. Из воденог раствора пепела грашкова зрна изталожен је калијум као перхлорат, прекристализован, претворен у хлорид, поново кристализован и сушен на 400°. Обични калијум састојао се из врло чистог куповног препарата. У оба препарата одређен је хлор као сребрахлорид. Атомске тежине, калијума из грашка је 39,08, а обичног калијума 39,07, па се дакле подударају у границама експерименталних грешака. *Baxter* и *MacNevin*[12]) су анализирали калијум-хлорид упоређивањем са сребром. Узето је девет разних узорака калијумових соли различитог порекла и разног састава и из њих начињен калијум-хлорид. Тежине су кориговане на вакуум. Просечна вредност за однос KCl:Ag је 0,691069, из чега произлази атомска тежина калијума 39,094. Ова је вредност ближа вредности, коју су раније добили *Richards* и *Staehler*, као и *Richards* и *Mueller* (39,096), него оној, коју су касније добили *Hönigschmid* и *Goubeau* (39,104). *Baxter* и *Alter*[13]) су анализирали узорак „тешког" калијума, који су добили *Hevesy* и *Lögstrup*[14]) и нашли су, да је атомска тежина „тешког" калијума 39,109, док је атомска тежина обичног калијума 39,096. *Hönigschmid* и *Sachtleben*[15]) су потврдили нижу вредност за атомску тежину калијума упоређивањем калијум-хлорида и -бромида са сребром. Узето је десет разних узорака калијумових соли. Узорци су пречишћени кристализацијом и претворени у хлорид, односно у бромид. Средња вредност атомских тежина калијума је 39,096, па се према томе подудара са вредностима, које су добили *Richards*, *Staehler* и *Mueller*, као и *Baxter* и *MacNevin*. Ради тога узета је у табелу вредност 39,096 за атомску тежину калијума, место досадање вредности 39,10.

---

[10]) J. Chim. Phys., **30**, 482 (1933). [11]) Bull. Soc. chim., **51**, 1227 (1932), [12]) J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3185 (1933), [13]) J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3270 (1933), [14]) Z. anorg. Chem., **171**, 1 (1928), [15]) Z. anorg. Chem., **213**, 365 (1933).

Калцијум. — *Kendall*, *Smith* и *Tait*[16]) су анализирали калцијум-хлорид упоређивањем са сребром. Узета су четири различита узорка калцијумових соли различитог порекла и састава и из њих је начињен калцијум-хлорид. Просечна вредност атомских тежина калцијума је 40,084.

Арсен. — *Baxter*, *Sheafer*, *Dorcas* и *Scripture*[17]) су анализирали арсен-трихлорид и арсен-трибромид упоређивањем са сребром. Једињења су добивена синтезом из арсена и чистих халогена и пречишћена фракционом дестилацијом која је више пута поновљена, у евакуираном стакленом апарату. Просечна вредност за однос $AsBr_3 : 3\ Ag$ је 0,972240, а за однос $AsCl_3 : 3\ Ag$ је 0,560122 из чега произлази атомска тежина арсена 74,91, која је нижа од вредности, коју су добили *Krepelka* (74,938) и *Aston* (74,919). *Baxter* и *Shaefer*[18]) су упоредили арсен-трихлорид за јод-пентоксидом. Измерена количина арсен-трихлорида хидролизирана је у вакууму са натријум-хидроксидом. После неутрализације додан је раствор измерене, готово еквивалентне количине јод-пентоксида. Коначна тачка нађена је у присуству шкроба, неутрализацијом са фосфатом и додатком титрираног разблаженог раствора јода или арсенита. Просечна вредност за однос $6\ AsCl_3 : J_2O_5$ је 3,25823 из чега произлази атомска тежина арсена 74,911. Пошто се резултати добивени овом методом потпуно покривају за резултатима добивеним упоређивањем арсенових халогенида са сребром, узета је у табелу вредност 74,91 за атомску тежину арсена место досадање вредности 74.93.

Селен. — *Hönigschmid* и *Kapfenberger*[19]) су синтетизирали квантитативно сребра-селенид из металног сребра. Селен је оксидиран са азотном киселином, добивени селен диоксид је пречишћен сублимацијом у струји кисеоника и опет редуциран помоћу хидразина у метални селен. Ово пречишћавање поновљено је неколико пута. Елементарни селен најзад је осушен сублимацијом у струји чистог азота. Синтеза је извршена спровођењем селенове паре преко измерене количине сребра. Сувишан селен уклоњен је загревањем у азоту на 300°, а затим у високом вакууму на 190°. Просечна вредност за однос $2\ Ag : Ag_2Se$ је 0,732081 из чега произлази

---

[16]) Nature, **131**, 688 (1933). [17]) J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1054 (1933). [18]) Ibid. **55**, 1957 (1933). [19]) Z. anorg. Chem., **212**, 198 (1933).

атомска тежина селена 78,962. Водећи рачуна о чињеници, да је *Aston*[20]) квантитативном проценом садржаја шест изотопа селенових дошао до вредности 78,96 за хемиску атомску тежину селена, изгледа врло вероватно, да је досадања атомска тежина селена у табели (79.2) превисока. Због тога је замењена у табели са вредношчу 78,96.

Индијум. — *Baxter* и *Alter*[21]) су анализирали индијум-трихлорид и индијум-трибромид упоређивањем са сребром. Куповни веома чисти индијум пречишћен је два пута електролитички, растопљен у атмосфери водониковој и претворен у хлорид или бромид загревањ м са хлором или бромом у струји азота. Добивени халогениди пречишћени су више пута понављаном сублимацијом, а узорци хватани у затопљеним цевима. Просечна вредност за однос $InCl_3$: 3 Ag је 0,683261, а за однос $InBr_3$: 3 Ag је 1 09538 из чега произлази атомска тежина индијума 114,76, која је узета у табели на место досадање вредности (114.8).

Јод. — *Guichard*[22]) је протумачио предност, коју пружа анализа јод-пентоксида при одређивању атомске тежине јода и истакао, да су вредности атомских тежина јода, које су по тој методи добили *Guichard* (126.915) и *Baxter* и *Butler* (126.905), као и она, по којој су *Hönigschmid* и *Striebel* (126.917) добили претварањем сребра јодида у сребра-хлорид, мање од оне, која је садржана у табели (126.92).

Телур. — *Hönigschmid*, *Sachtleben* и *Wintersberger*[23]) су анализирали телур-тетрабромид упоређивањем са сребром. Телур је пречишћен фракционом дестилацијом, из њега је добивен хлорид и овај поновно подвргнут фракционој дестилацији која је више пута понављена. Пречишћени телур-хлорид редуциран је до метала, понова дестилован, претворен у базични нитрат и прекристализован из азотне киселине. Из нитрата је добивен поновном редукцијом метал, који је три пута дестилован у вакууму. Тек сада је спремљен тетрабромид превођењем бромове паре преко телура у атмосфери азота. Телур-тетрабромид пречишћен је фракционом дестилацијом у вакууму. Просечна вредност за однос $TeBr_4$: 4 AgBr је 0,595426 из чега произлази атомска тежина

[20]) Proc. Roy. Soc., 132 A, 487 (1931). [21]) J. Amer. Chem. Soc., 55, 1943 (1933). [22]) Compt. rend., 196, 1024 (1933). [23]) Z. anorg. Chem., 212, 242 (1933).

телура 127,61. *Hönigschmid*[24]) је синтетизирао квантитативно сребра-телурид из измерених количина сребра, које је загреваво у струји азота и чисте паре телура. Сувишак телура је уклоњен на повишеној температури у вакууму. Просечна вредност за однос $Ag_2Te : 2\ Ag$ је 1.59145 из чега произлази атомска тежина телура 127,609. Тај је резултат идентичан са оним, који је добивен анализом телур-тетрабромида. Из спектра маса израчунао је *Bainbridge* атомску тежину телура 127.58. С обзиром на ову сагласност у резултатима измењена је атомска тежина телура од 128,5 на 127,61.

Цезијум. — *Baxter* и *Thomas*[25]) су анализирали цезијум-хлорид упоређивањем са сребром. Просечна вредност за однос $CsCl : Ag$ је 1,56070 из чега произлази атомска тежина цезијума 132,91. Ова је вредност за 0,1 виша од вредности, коју су добили *Richards* и *Archibald*, као и *Richards* и *Francon*, али се тачно подудара са коригованом вредношћу *Aston*-овом, па је зато ова вредност узета у табелу.

Ербијум. — *Hönigschmid* и *Kapfenberger*[26]) су анализирали безводни ербијум- хлорид служећи се при том ербијум-оксидом, који је пречистио *Prandtl*[27]) и за кога је *Röntgen*-спектрографска анализа показала, да не садржи других ретких земаља. Препарат је прво оборен неколико пута као оксалат, потоњи жарен и претворен у оксид и најзад растворен у хлороводоничној киселини. Добивени кристализовани хлорид претворен је у безводну со лаганим загревањем до 450° у струји азота и хлороводоника и анализиран упоређивањем са сребром. Просечна вредност за однос $ErCl_3 : 3\ AgCl$ је 0,631551 из чега произлази атомска тежина ербијума 165,202 Водећи рачуна о чињеници, да су *Baxter* и *Chapin*[28]) нашли 0,003 % воде у неодим-хлориду, који је сушен на потпуно исти начин, то изгледа врло вероватно, да су горњи резултати због тога до извесне мере несигурни. Вредност 165,2 мања је за 2,2 од вредности 167,46, коју су раније нашли *Boss* и *Hopkins*. Одбор се није одлучио, да измени вредност атомске тежине ербијума у табели, пошто је *O. Hönigschmid* баш при послу, да понова одреди атомску тежину ербијума служећи се при томе ербијум-оксидом, који је недавно приредио *Prandtl*.

---

[24]) Z. anorg. Chem, **214**, 281 (1933). [25]) J. Amer. Chem Soc., **55**, 858 (1933). [26]) Z. anorg. Chem., **214**, 97, (1933). [27]) Ibid., **198**, 157 (1931). [28]) J. Amer. Chem. Soc., **33**, 22 (1911).

Итербијум. — *Hönigschmid* и *Striebel*[29]) су анализирали итербијум-хлорид служећи се притом итербијум-оксидом, који је пречистио *Prandtl*[30]) и за кога је *Röntgen*-спектрографска анализа показала, да је чист. Поступак пречишћавања био је исти као и код ербијума. Просечна вредност за однос $YbCl_3$:3 AgCl је 0,64977 из чега произлази атомска тежина итербијума 173,039. Пошто је употребљен нарочито чист материјал за анализу, а сама метода рада врло је подесна, одбор је сматрао, да је тај рад бољи од ранијих радова за одређивање атомске тежине итербијума: *Auer* von *Welsbach* (173,0) те *Blumenfeld* и *Urbain* (173,5) и усвојио ту вредност за табелу.

Осмијум. — *Gilchrist*[31]) је одредио постотни садржај осмијума у амонијум-хлоро-осмату и амонијум-бромо-осмату. Осмијум је пречишћен дестилацијом, која је више пута понављана, као осмијум-тетроксид, електролизом је добивен метал, затим оксидиран до осмијум-тетроксида и кувањем са чистом хлороводоничном или бромоводоничном киселином претворен у хлоро-осмијумову или бромо-осмијумову киселину, из којих су добивене амонијеве соли. За анализу су сушени препарати преко фосфор-пентоксида и грејани на 150° до константне тежине. Измерена со редуцирана је затим у струји чистог водоника на 700—725°, а водоник потом уклоњен струјом азота. Средња вредност атомских тежина осмијума је 191,57. Пошто овај рад изгледа да је бољи од ранијих радова за одређивање атомске тежине осмијума, одбор је усвојио вредност 191,5 за табелу.

Талијум. — *Baxter* и *Thomas*[32]) су анализирали тало-хлорид упоређивањем са сребром. Тало-сулфат је пречишћен кристализацијом, која је више пута понављана, и претворен у хлорид, који је поново чишћен кристализацијом. Просечна вредност за однос TlCl:Ag је 2,22336 из чега произлази атомска тежина талијума 204,399. Резултат (204,40) потврђује испитивања *Hönigschmid-a*, *Birckenbach-a*, *Kother-a* и *Striebel-a*, који су нашли 204,39 и *Aston-a*, који је нашао 204,39, док су *Briscoe*, *Kikuchi* и *Peel* нашли само 204,34.

---

[29]) Z. anorg. Chem., **212**, 385 (1933), [30]) Ibid., **209**, 13 (1932), [31]) U. S. Bureau of Stand. Jour. of Research, **9**, 279 (1932), [32]) J. Amer. Chem, Soc., **55**, 2384 (1933),

Олово. — *Baxter* и *Alter*[33]) су анализирали олово-хлорид упоређивањем са сребром и одредили атомску тежину. Узета су четири различита узорка: обично олово (207,211 , олово из колма (антрацита) из Шведске (205,938), олово из уранинита из Катанге (205,996) и олово из екстракта добивеног помоћу хлороводоничне киселине из уранинита из Катанге (205,970). Истом методом одредили су и *Hönigschmid*, *Sachtleben* и *Baudrexler*[34]) атомску тежину олова Узета су четири различита узорка: обично олово (207,208), олово из уранинита из Морогоро (206,038), олово из кирита из Катанге (206,0 6) и олово из екстракта добивеног помоћу хлороводоничне киселине из уранинита из Катанге (206,032). И једна и друга група истраживача нашла је, да је атомска тежина обичног олова 207,21, која је вредност за 0,01 мања од вредности у табели

Тантал и *Ниоб.* — *Aston*[35]), служећи се спектрографом за масе нашао је, да су тантал и ниоб вероватно једноставни елементи са атомским тежинама 180,89 и 92 90 Велика разлика ових вредности и оних у табели (181,4 и 93,3) даје повода жељи, да се атомске тежине тантала и ниоба понова одреде хемиским методама.

G. P. Baxter.

G-đa P. Curie *P. Lebeau*

O. Hönigschmid *R. J. Meyer*

---

[33]) J. Amer. Chem. Soc. **55,** 1445, 2785 (1933), [34]) Z. anorg. Chem , **214,** 104 (1933), [35]) Nature, **130,** 130 (1932).

АТОМСКЕ ТЕЖИНЕ 1934.

	Сим-бол	Ред. бр.	Атом. теж.		Сим-бол	Ред. бр.	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	74.91	Олово	Pb	82	207.22
Бакар	Cu	29	63.57	Осмијум	Os	76	191.5
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	78 96
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	114.76	Тантал	Ta	73	181.4
Иридијум	Ir	77	193.1	Телур	Te	52	127.61
Итербијум	Yb	70	173.04	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	39.096	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	38.92	Хром	Cr	24	52 01
Литијум	Li	3	6.940	Цезијум	Cs	55	132.91
Магнезијум	Mg	12	24.32	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				

Trisaccharid pri pankreantični amilolizi Eritroamiloz.

M. Samec in **K. Klemen**

po poizkusih A. Tepeža.

V prejšnjih razpravah smo dokazali, da obstoja pri škrobovih substancah kauzalna zveza med molkohezijo, jodovo barvo in nekaterimi drugimi lastnostmi. Vzroke te posebnosti smo iskali v organski konstituciji. Različna razporeditev α in β glukozidičnih vezi povzroča različno lego OH-skupin na površini molekul, vsled česar se te atomske skupine velike molkohezije svoji okolici različno uveljavljajo [1]).

Ker z *F. Kuhn*-om pripisujemo amilazam različne provenijence specifiteto napram α- in β- vezem, je bilo sklepati, da napadajo diferenrentni encimi skrobove substance razne jodove barve različno. Tozadevni poizkusi so pokazali pravilnost naših sklepov; medtem ko prehajajo amiloamiloze pod vplivom amilaz iz ječmena, slada in pankreasa gladko v maltozo, amiloliza eritroamiloz pod vplivom pankreas-amilaze zaostane, kakor hitro dosežemo okoli 66 procentov teoretične množine maltoze [2])

Važno je bilo ugotoviti naravo navedenega amilolitičnega preostanka. Ta problem smo obdelovali v dveh institutih in sicer v biokemičnem institutu nemške tehnike v Pragi (profesor Waldschmidt-Leitz) in v našem institutu. Preiskave v Pragi so dovedle do izolacije kristalizirane amiloheksaoze [3]), mi pa smo dosegli pod zelo sličnimi pogoji en trisaccharid.

---

[1]) *M. Samec* in *M. Blinc*, Kolloidchem. Beih. **30**, 163 (1930); *M. Samec* ibidem **32**, 103 (1931); *M. Samec*, Journ. of the Soc. of chem. Ind. **52**, 389 (1933) [2]) *M. Samec* in *E. von Waldschmidt-Leitz*, Z. f. physiol. Ch. **203**, 16 (1931). [3]) *E. von Waldschmidt-Leitz*, Z. physiol. Ch. (1934).

Hidroliza eritroamiloz.

Eritroamiloze smo dobili iz krompirjevega škroba na znani način[4]) s tem da smo 2 procentni škrob razgrevali na 120° C elektrodializirali, dobljeno gel-fazo po neutralizaciji zopet kuhali pod tlakom in tako dalje, dokler nismo dobili solov, kojih jodova barva je na dodatek male množine joda vijolčasta ali rdeča, pri prebitku joda pa izrazito rdeča.

Da odstranimo v teh solih še navzoče sledove amilo-teles jih filtriramo preko bombaža, ki selektivno sorbira z jodom modro barvajočo se komponento in dobimo enotne 0,56 procentne eritro-sole.

V kolorimetru kažejo ti soli konstanco barve, če smo dodali na 50 cm^3 0,03 procentnega sola 2 cm^3 0,01 normalne JKJ raztopine, kar odgovarja 29.13 gramov joda na $C^6H^{10}O^5$

Pankreas amilazo smo pripravili[5]) in karakterizirali[6]) po predpisu *R. Willstäter, E. Waldschmidt-Leitz* in *A. R. Hesse*-ja. Uporabljalt smo suh preparat.

---

[4]) *M. Samec* in *M. Blinc*, l. c. Prvo kuhanje je trajalo $^1/_2$ ure, drugo 1 uro vsa sledeča $1^1/_2$ ur (Niklaste posode!). Nastale sole označujemo s tekočo številko. Celokupno smo predelali 10 l 2 proc. kleja in dobili 3,5 l sola III,2 l sola IV in 1,5 l sola V. Sol III je rabil za odstranitev amiloamiloz 90 g., sol IV 25 in sol V 15 g vate. Za tu opisane poiskuse so nam služili soli III—V.

[5]) Z. physiol. Ch. **126**, 143 (1922/23). Pankreatične žleze prešićev očistimo takoj po usmrtitvi živali krvi in masti in jih vložimo v aceton. V laboratorju jih zrežemo v mesoreznici v kašo in iz te odstranimo izplakovaje z acetonom in etrom vodo in mašče. Preparat razprostremo v tenki plasti na zraku in ga — ko se je osušil — zmeljemo v mlinu na krogle Končni produkt presejmo skozi sito, da odstranimo vlaknaste dele.

[6]) Metodika je osnovana na spoznanju, da je karakteriziran potek prvega dela hidrolize škroba do 40 procentov pod uplivom pankreatične amilaze po monomolekularni reakcijski kinetiki. Potek hidrolize zasledujemo jodometrično [metoda *Willstätter-Schudel* B. **51**, 780 (1918)]. Vedno je potrebno določevati ničelno porabo reakcijskega nastavka na jodu; nastalo maltozo računamo na osnovi diference obeh titracij. Za osnovo računanja monomolekularne reakcijske konstante vzamemo le 75 procentov od uporabljenega substrata zato, ker nam predstavlja 75% nekako mejo diastatske razgradnje škroba. Reakcijska konstanta nam pove množino amilazinih enot v uporabljeni količini encimskega preparata.

Za določevanje amilaznih enot smo odtehtali na običajni reakcijski nastavek to je 25 cm^3 1-procentne raztopine Kahlbaumovega torpnega škroba 10 cm^3 M/5 fosfatovega regulatorja z p_H 6,8, to je 5,1 cm^3 0,2n KH^2PO^4 + 4,9 cm^3 0,2n K^2HPO^4 in 1 cm^3 n/5 NaCl 1 mg suhega encim-preparata; reakcijska temperatura je bila 37°C in reakcijski čas 10 minut. V treh vspored-

Z predpoizkusi smo ugotovili potek amilolize z raznimi količinami encima in razno relativno množino reakcijskega regulatorja.

Naš sol eritroamiloz vsebuje 0,56 g suhe substance na 100 cm^3. Za reakcijski nastavek jemljemo običajno 25 cm^3 sola, kar odgovarja 0,140 g eritroamiloz. To količino označimo v tekstu kakor „bazo" za reakcijski nastavek. Na eno bazo smo uporabljali 0,5 — 1,5 amilaznih enot (A. E.) in do cm^3 regulatorja. Izkazalo se je, da dosežomo z 0,1 A. E. pro 140 mg substrata 0,5 cm^3 0,2n puferja in 0,5 cm^3 0,2n natrijvega hlorida zadovoljiv rezultat. Amiloliza preneha, če je dosegla relativna množina maltoze ca 70 procentov teoretične vrednosti.

V porcijah od ca 1 l (950 cm^3 sola, 19 cm^3 0,2n NaCl, 19 cm^3 0,2n puferja in 136 mg encima). smo hidrolizirali 7 l sola (=40 g eritroamiloz). Po 6 urah smo pri vseh probah dosegli običajno mejo amilolize, razgreli zmes v vreli vodi 15 minnt na 98°C filtrirali ohlajen hidrolrzat s toluolom in ga v vakuumu med 40 in 50°C izparili do suhega (ca 40 g). Dobljeni hidrolizat smo v vodni raztopini očistili s kostnim ogljem, frakcijonirali z alkoholom in nato z acetonom različne konečne koncentracije. Oborilne zmesi smo pustili stati 24 ur v Frigiderju, kjer se je oborina tako odločila, da je bilo mogoče dekantirati jo. Pred vsakem obarjanjem smo dobljeno raztopino izparili do suhega, raztopili preostanek v kolikor mogoče malo vode in dodali toliko 96 procentnega alkohola, ali 100 procentnega acetona, da smo dosegli željeno koncentracijo oborila. Obarjanje z isto koncentracijo oborila smo ponavljali tolikokrat, da končna matična vodica ni vsebovala nikake substance več. Zadnje frakcije smo izkuhali z absolutnim alkoholom.

Na ta način smo razstavili hidrolizat v 32 frakcij, v vsaki

---

nih poizkusih so bile ničelne uporabe: 0,79 cm^3 0,74 cm^3 in 0,74 cm^3 poprečno 0,76 cm^3 n 10 JKJ; probe samo pa so porabile: 6,12 cm^3 in 5,60 cm^3 poprečno 5,97 cm^3 Za nastalo maltozo odpade povprečno 5,97 — 0,79 = 5,18 cm^3 n/10 JKJ, kar odgovarja 88,8 mg maltoze. Iz izraza $K = \frac{1}{10} \cdot \log \frac{187,5}{187,5 - 88,8}$ v katerem pomenja 187,5 75 procentov za hidrolize vzetih 250 mg maltoze računamo 0,02787 = 0,028 za reakcijsko konstanto; isto število nam znači tudi amilazne enote v 1 mg suhega encim - preparata.

frakciji smo opredelili specifični sučni kot[7]), redučno zmožnost, katero izračunamo po procentih maltoze[8]) (R_m) in prirastek redučne zmožnosti po 9 urni kislinski hidrolizi[9]) R_m izražen v procentih prvotne redučne zmožnosti.

Potek frakcijoniranja in karakteristika posameznih frakcij je razvidna iz tabele I. V tej označujemo zaporedne frakcije s črkami alfabeta; poleg tega znaka stoječi O pomenja netopni delež (oborina) in F topni delež (filtrat). Pod znakom frakcije navajamo pravkar omenjeno številčno karakteristiko konsekventno v redu $\alpha_D - R_m - d\ R_m$.

Iz 50 procentnega alkohola se izločuje le natrijev hlorid in puferji. Lastnosti v višjih koncentracijah alkohola netopnih snovij, se z rastočo koncentracijo alkohola zakonito izpreminjajo: specifični sučni kot pada, redučna zmnožnost raste, narastek redučne zmnožnosti pri kislinski hidrolizi pada (tabela II).

TABELA II.

Frakcija	α_D	R_m	d R_m proc.
60 proc. alkohol. oborina	151,0°	22,8	760
70 proc. alkohol. oborina	132,7	32,2	383
90 proc. alkohol. oborina		33,5	340
90 proc. alkohol. raztopina	112,4	81,0	105

Kakor končni rezultat smo dobili tri frakcije:

1) V vodenem acetonu lahko topni del z α_D = ca. 80° R_m = 100 d R_m = ca. 55
2) Iz acetona 1:10 izločeni del z „ 123,7 „ 89,9 „ 102
3) Iz acetona 1:5 izločeni del z „ 141,8 „ 67,7—60 „ 181,3—206[10])

[7]) Sučni kot smo opredelili v 2 deci metrski cevi polusenčnega aparata pri natrijevi luči. 2 cm³ raztopine smo, da preprečimo eventuelno hidrolizo, pomešali z 2 cm³ 96 procentnega alkohola, izparili do suhega in sušili preostanek v vakuum pištoli nad P^2O^5 pri 70°C.

[8]) 2 cm³ raztopine pomešamo z 10 cm³ 0,1 n jodovice dodajamo po kapljicah 15 cm³ 0,1 n NaOH, pustimo reagirati v zaprti posodi 15 minut pri sobni temperaturi, nakisamo z 20 procentno žvepleno kislino in titriramo ostali jod z 0,1 n thiosulfatom nazaj. 1 cm³ 0,1 n jodovice odgovarja 17,15 mg maltoze.

[9]) 2 cm³ raztopine pomešamo z 2 cm³ n HCl, razgrevamo zmes v epruveti ki je montirana s povratnim hladilnikom, v vreli vodi, prelijemo v bučo dodamo 20 cm³ 0,1 n jodovice in 50 cm³ 0,1 NaOH, pustimo reagirati 15 minut pri sobni temperaturi, nakisamo z 20 procentno žvepleno kislino in titriramo preostali jod z 0,1 n thiosulfatom.

[10]) Morda vsled navzočnosti malih množin maltaze v našem encimu.

129%

Legenda

	I		
II	III	IV	V

I. Značka frakcije.

1. črka (A,B,C...) = tekoča številka.

2. črka (O,F) = obarina (O); oziroma filtrat (F).

II. Specifični sučni kot.

III. Redukcijska zmožnost.

IV. Narastek red. zmožn. potom kisl. hidrol. pri 4h kuhanju.

V. Narastek red. zmožn. potom kisl. hidrol. pri 9h kuhanju.

Prvi delež vsebuje torej saccharid, ki je nižji od maltoze, drugi delež odgovarja v bistvu maltozi, pri tretjem deležu pa smo ugotovili ca $^2/_3$ redučne zmnožnosti maltoze, ki naraste pri kislinski hidrolizi za 200 procentov. Ta dejstva govore u prilog trisaccharida. Z nadaljnem frakcijoniranjem se lastnosti te frakcije niso bistveno izpremenile.

Novo dobljeno substanco smo izolirali v sferokristalih s tipičnim črnim križem v polarizirani svetlobi. Ti kristali se izločujejo, ako dodamo vodeni raztopini toliko acetona, da se momentanno ne izloči nikaka oborina. Trisaccharid kristalizira če nekaj ur. Njegova podrobna preiskava je v teku.

Izolacija reducirajočega trisaccharida iz eritroamiloz zaključuje razna opazovanja drugih autorjev, da so pri hidrolizi amilopektina favorizirani trisaccharidi, medtem ko daje amiloza disaccharide[11]). Tem starejšim eksperimentom ni bilo mogoče priznati popolne dokazne moči, ker niso bili izvršeni na enotnih sustratih in ne z enotnimi encimi. Ker so naši v tem oziru neoporečni poiskusi dovedli do istega rezulata je pridobila teorija o organsko konstitutivni diferenci med škrobovimi substancami nov dokazni moment.

Zusammenfassung

Auftreten eines Trisaccharides bei der Hydrolyse der Erythroamylosen durch Pankreasamylase

von

M. Samec und K. Klemen.

In früheren Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Stärkesubstanzen mit blauer und mit roter Jodfarbe nicht nur kolloidchemisch, sondern auch enzymchemisch unterschieden sind. Bei den Erythroamylosen bleibt die Hydrolyse durch Pankreasamylase bei einem Verzuckerungsgrade von rund 70 Prozent Maltose stehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Pankreashydrolysat durch Fällung mit verschieden konzentriertem Alkohol und Ace-

---

[11]) Primerjaj: *H. Pringsheim,* Die Polysaccharide, Berlin 1931, pag. 182 ff.

ton fraktioniert. Es resultierte neben Dextrinen und Maltose ein in Sphärokristallen auftretendes Produkt, welches mit Rücksicht auf sein Reduktionsvermögen ($R_m = 60—70$ Prozent) und sein Verhalten bei der Säurehydrolyse, bei welchen das Reduktionsvermögen um 200 Prozent ansteigt, als ein Trisaccharid anzusprechen ist.

Kemični institut univerze Kralja Aleksandra Prvega v Ljubljani.

Примљено 24 априла 1934 г.

Prilog farmakologiji i hemiji kafe.

(Prvo saopštenje)

od

Arnolda Holste-a

Napitak spravljen od semena kafe Arabljani su nazivali *coawa*, *kahwah ili cahva*. Iz toga imena je *Linné* stvorio reč *coffea* i docnije postala reč kafa (*Tschirch*). Biljka (*Coffea arabica L*) poreklom je iz Abisini,e i Sudana i prvobitno je rasla u brdskim kra evima ovih tropskih predela. Poznati su mnogi varijeteti ove biljke. Pošto se upotreba kafe nadaleko proširila, počelo se sa gajenjem kafe u mnogim tropskim zemljama, i danas se kultiviše poglavito na Javi, Jamajki i Portoriku a naročito u Braziliji koja podmiruje 72% celokupne svetske potrošnje. Isprva se za spravljanje napitka upotrebljavali celi plodovi, a ne kao danas samo zrnevlje oslobodjeno tzv. rožnate opne, t.j. pergamentnog sloja endokarpa (*Tschirch*). Ne zna se tačno, međjutim, da li je zrnevlje u prvo vreme bilo prženo pre upotrebe ili ne. Običaj da se pije kafa vrlo je brzo primljen u Arabiji, Egiptu i Siriji, posle je prešao u Carigrad, a u XVII veku i u zapadnu Evropu, na prvom mestu u Italiju (*Tschirch*).

Najaktivniji sastojak zrna kafe je alkaloid kofein. Po *Tschirch*-u sirova zrna kafe sadrže 0,3—2,36% kofeina, prosečno 0,602—1,44%. Po *Storm van Leeuwen*-u u prženoj kafi ima 1,12—3% kofeina. Po ovom autoru u neprženoj kafi se nalazi još jedan alkaloid kofearin, koji izgleda da je neotrovan (*Kobert*) i pri prženju kafe iščezava. Ova druga baza, koju je našao *Palladino* i dao joj ime kofearin, po *Lendrich* u je identična sa trigonelinom. Osim ova dva alkaloida zrna kafe sadrže, po *Tschirch* u oko 2% a po *Lendrich*-u 0,2% trigonelina (metil-betaina-β-piridin-karbonske kiseline), zatim kafa-taninske kiseline, čiji je glikozidni karakter još sporan , kao i kristalnu hlorogensku kiselinu o kojoj je u poslednje vreme bilo mnogo diskusije. Prema najnovijim ispitivanjima prof. *K. Lendrich*-a u Hamburgu, hlorogenska kiselina igra izvesnu ulogu u kafi, jer utiče na njen ukus i vezuje belančevine. U sirovoj kafi se nalazi 5—8% ove kiseline u ob-

liku kalijeve soli i u dvostrukom spoju ove soli sa kofeinom, koji se sastoji iz jedne trećine kofeina i dve trećine kalijeva-hlorogenata. Kalium-kofeinov hlorogenat drukčije kristališe nego čist kofein, ali nije čvrsto jedinjenje, tako da je *Lendrich* mogao iz vodenog rastvora ovoga spoja ekstrahovati kofein pomoću hloroforma Od količine hlorogenske kiseline zavisi, po *Lendrich*-u, u trgovini uobičajena razlika između kafa tvrda i blaga ukusa, jer ova kiselina ima adstringentna svojstva. *Lendrich*-u je uspelo da hlorogensku kiselinu hidrolitički razloži na kafa-kiselinu (derivat cimetne kiseline) i hina-kiselinu (derivat benzoeve-kiseline), i da taj proces sprovede, do izvesnog stupnja, i u sirovoj kafi. Time se po *Lendrich*-u, povoljno menja ukus kafe, koja ne gubi ništa od svoje vrednosti. U zrnima kafe nalazi se dalje 0,5% saharoze, pektina, limunske kiseline, i pored jedne oksidaze 10—13% masnog ulja. U ovom takozvanom kafa-ulju *Erdmann* je našao metil-etil-sirćetnu kiselinu i razne fenole, čime se objašnjava upotreba praška od kafe u antiseptičke svrhe u staroj hirurgiji. Proces prženja malo utiče na kafa-ulje, a ovo se od ostalih masnih biljnih ulja razlikuje svojom optičkom aktivnošću (—19° i primesom daturina i karnauba-kiseline.

Prženje kafe stari je postupak, čiji se postanak vremenski ne može tačno utvrditi. Na visokim temperaturama (do 200 i 250° po *Tschirch*-u) zrna kafe se oboje mrko, gube od težine, ali se, usled nadimanja, njihov volumen povećava. Ovo povećanje volumena izgleda da se osniva na razlaganju šećera i hlorogenske kiseline. *Lendrich* je, međutim, našao u svojim ogledima da ova pojava nastupa poglavito zbog razlaganja pektinskih materija. Usled gubitka u težini pri prženju, povećava se sadržaj kofeina u kafi, jer pri zagrevanju propadne vrlo malo kofeina. Kako, po *Lendrich*-u, taj gubitak iznosi samo 1,5—8,5% celokupnog kofeina, to je sadržaj kofeina u prženoj kafi uvek veći, nego u sirovoj. Pri prženju stvara se t. zv. aroma kafe, koja po *Bernheimer*-u, potiče od jedne uljane supstance (kafeol), koja navodno deluje kao otrov na miokard, a može oksidaciom preći u salicilnu kiselinu. Alkaloid kofein nema nikakvog udela u prijatnom ukusu kafe koji potiče od arome. Ova se činjenica može vrlo lako dokazati na taj način, što razne zamene za kafu ne dobivaju karakterističnu aromu kafe ako im se doda kofein. Pri prženju kafe izvestan deo prvobitnih sastojaka propada. Ali, pri prženju osim arome stvaraju se i sledeće hemijske supstance: amonijak, furfurol, trimetilamin, aceton, piridin, pirol, rezorcin i hidrohinon, kao i ćitav niz organskih kiselina u malim količinama, kao što su mravlja, sirćetna i valerijanska kiselina. Da li ove supstance, a možda i neke još nepoznate, utiču na aromu, nije još sigurno dokazano. Što se tiče furfur-alkohola i furfurola *G. Joachimoglu* i *Klissiunis* dokazali su eksperimentima na životinjama i čoveku da vrlo male količine ovih dveju supstancija koje se nalaze u infuzima kafe nemaju nikakva farmakodinamiska

dejstva. Prženjem se šećer u zrnu kafe pretvara u karamel, i taj se proces može još i pojačati ako se kafi doda šećera, te kafa dobije, u trgovini omiljenu „glazuru". Vrlo je verovatno da aroma i ukus ne potiču od pojedinih nabrojanih supstancija, nego da se imaju smatrati kao kompleksne pojave.

Kako je fiziološko dejstvo kafe skoro isto kao dejstvo kofeina (*Storm van Leeuwen*), najbolje će biti da pre daljih razmatranja, iznesemo ukratko farmakologiju kofeina. Uticaj malih i velikih doza kofeina na poprečno-prugastu muskulaturu različit je. Male doze povećavaju nadražljivost poprečno-prugastih mišića i povećavaju izvršeni rad, dok velike doze izazivlju kod žabe ukočenost mišića i njihovo smežuravanje koje se može videti na mikroskopu. Ova ukočenost je, po *Riesser*-u i *Neuschloss*-u t. zv. kiselinska kontraktura. Kofein pojačava razlaganje laktacidogena i time povečava količinu mlečne i fosforne kiseline u mišićima. Na cirkulatorni aparat kofein deluje dvojako, na sam miokard kofein deluje kao na skeletne mišiće: dolazi, dakle, do pojačanja tonusa i povećanja apsolutne snage (sistole). Iz toga sleduje, da se dijastola ne može povećati, kao što je to slučaj kod digitalisa. Drugo mesto na koje utiče kofein je vazomotorni centar. Dražeći ovaj centar kofein povećava tonus perifernih sudova, poglavito u predelu splanhikusa. Međutim, sudovi mozga, srca i bubrega ne sužavaju se, nego se čak proširuju te je stoga u njima cirkulacija bolja. Ovim činjenicama se objašnjava okolnost što u početku dejstva kofeina krvni pritisak može da se malo poveća (kontrakcija abdominalnih sudova), ali da posle kratkog vremena opadne zbog nedovoljnog punjenja arteriskog sistema. Na centralni nervni sistem kofein deluje uvek nadražajno, ali različito kod životinja i čoveka. Kod izvesnih životinja kofein nadražuje kičmenu moždinu, tako da dolazi do povećanja refleksne nadražljivosti do konvulzija i tetanusa, pa i smrt može da nastupi u takom napadu grčeva, usled asfikcije. Kod čoveka, međutim, kofein nadražuje moždanu koru i deluje antidotno na narkotični efekat alkohola (*Binz,* 1878). Najvažnije je što se psihičke funkcije poboljšavaju usled smanjivanja reakcionog vremena (*Kraepelin*) i što respiratorni centar biva trajno nadražen. Ali ako se resorbuju toksične količine kod čoveka, onda vrlo brzo dođe do znojenja, uzbuđenja, osećanja straha, lupanja srca pa čak i do grčeva. Interesantni su rezultati, koje je dobio *Stieve* u Halle-u na pitomom zecu. On je kod ovih životinja našao teško oštećenje spolnih žljezda i potomstva, čak i sa dozama kofeina koje nisu izazivale nikakve kliničke simptome. Ali *Stieve* za sada odbija da iz dobivenih rezultata izvede zaključak u pogledu čoveka. Tako isto su *Chase* i *Nice* konstatovali štetan uticaj kofeina na rasplođavanje i rastenje belih miševa i petlova. U intermedijarnom metabolizmu se najveći deo kofeina razgrađuje (dimetil-ksantin, ksantin), a samo se mala količina izlučuje nepromenjeno sa mokraćom.

Ove eksperimentalne činjenice odgovaraju kliničkim opservacijama o pijenju kafe izvršenim u praksi, koje su potvrđene eksperimentalnim ispitivanjima na čoveku. Pošto se popije infuz kafe obične koncentracije (30,0 : 300,0 vode) po *H. W. Maier*-u iz Züricha konstatovano je pomoću Reklinghauzenovog tonometra da se krvni pritisak povećava. To povećanje krvnog pritiska nije nađeno pri upotrebi toksičnog infuza (60,0 : 300,0 vode). U ovoj koncentraciji kafe došlo je do tahikardije, nepravilnosti pulsa i osećanja pritiska u predelu srca; osim toga nastupile su kongestije, drhtanje i jako mokrenje. Pri upotrebi kafe Hag u istim koncentracijama nisu nastupili opisani simptomi. Do sličnih rezultata došao je W. *Faessler* iz Züricha koji kaže da je kafa u uobičajenim koncentracijama i količinama neškodljiva za zdravlje osobe, ali smatra da kod srednjih i većih doza može doći do oštećenja. *Cloetta* i *M. Geiser* našli su takođe sa običnom kafom lako povećanje arteriskog pritiska i promenu pulsne krivulje, ali nisu mogli konstatovati te pojave pri upotrebi nepržene kafe bez ulja, ili kafe sa malo kofeina. Za prosuđivanje ovih nalaza važna je činjenica, koju je otkrio *H. W. Maier*, da je osetljivost čoveka prema kofeinu podložna velikim individualnim i vremenskim varijacima.

Iskustva sportskih lekara o pijenju kafe mogu se svesti na to, da je kafa sa kofeinom kontraindikovana kod svih onih podviga kod kojih je potreban maksimalno pojačan rad srca. Trenirani sportisti odbijaju da piju kafu, jer osećaju da im ona smanjuje sposobnost za podvige (*W. Hering, R. W. Schulte*).

Diuretično dejstvo kafe osniva se na perifernom dejstvu na bubrege (*Januschke*, 1927), jer povećanje krvnog pritiska ne postoji uvek, a kad postoji ono je kratkotrajno. Za objašnjenje diureze posle kafe, međutim, nije dovoljno samo proširenje bubrežnih krvnih sudova (glomeruli), nego se mora uzeti u obzir i čitav niz drugih faktora, naročito povećanje propustljivosti ćelićnih membrana, odavanje vode iz koloida i smanjenje naknadne resorpcije vode u *Henle*-ovim tubulima (*Low-Beer*).

Uticaj pijenja kafe na gastro-intestinalni aparat kod čoveka bio je mnogo proučavan. Kofein iz običnog napitka kafe ne utiče na peristaltiku želudca i creva, kao god ni na sekreciju želudčanog soka. Kako, međutim, posle kafe dolazi do povećanja želudačne sekrecije, taj se efekat mora pripisati produktima koji nastaju pri prženju, a među njima je verovatno histamin jedan važan faktor (*A. Bickel* i *C. van Eweyk*) I *Storm van Leeuwen* pripisuje dejstvo na želudačnu sekreciju produktima prženja a ne kofeinu. Do istih rezultata došli su *G. Joachimoglu* i *N. Klissiunis* koji su eksperimentalno dokazali da se posle uzimanja kafe povećava sposobnost creva da resorbuje. Ali kako su iste rezultate dobili i sa kafom Hag, oni smatraju da je za ovo dejstvo kofein koji se nalazi u kafi bez značaja. Nasuprot tome *W. Faessler* našao je da toksične doze kafe mogu izazvati poja-

čanje želudačne sekrecije i na taj način izazvati i prolive (*Pinkussohn*). Ove, delimično na životinjama dobivene rezultate eksperimenata potvrdili su klinički na čoveku *von Noorden* i *Salomon*.

Metilpurini, koji se nalaze u kafi, čaju, maté i kakao, svojim razgrađivanjem u intermedijarnom metabolizmu povećavaju količinu mokraćne kiseline, stoga ih treba izbegavati kod podagre, jer izazivaju poremećaj ravnoteže u metabolizmu (*R. Bayer*, *Schittenhelm*, *Schürer*, *Waldheim*). Mnogi autori konstatovali su glikozuriju posle preterane upotrebe kafe (*Bardieu*, *Duchène* i *Bickel*). Smanjenu sposobnost za podvige, konstatovanu kod sportista, *Backman*, *Riesser* i *Neuschloss* objašnjavaju indispozicijom (ukočenošću) skeletnih mišića usled preteranog stvaranja kiselina, a pored ovog faktora igra ulogu i već spomenuti štetni uticaj na srce sportista. Ovi direktni poremećaji metabolizma komplikuje se još i hiperfunkcijom tireoideje i paratireoideje sa konsekutivnim endokrinim poremećajem drugih žlezda (*Osborne* i *T. Oliver*). Na taj način se mora objasniti i nepovoljan uticaj kafe na razne dermatoze, ma da se ne sme podceniti ni uloga promenjenih okolnosti u krvotoku (*I. Alexander*).

Uticaj kafe na psihičku sferu velikog mozga ispitivali su mnogi istaknuti autori i eksperimentima na čoveku. Utvrđeno je da pijenje kafe podstiče i pojačava duhovnu sposobnost za rad. Ovo pojačanje može u nekim slučajevima premašiti običan rad za više no dvostruko. *H. W. Maier* iz Züricha izvršio je mnogobrojne oglede sa sabiranjem po *Kraepelin*-u na pacijentima zürške psihijatričke klinike i našao da se broj grešaka pri računanju smanjio. On je našao najbolje rezultate sa kafom koja sadrži malo kofeina (kafa Hag), i konstatovao za obe vrste kafe da se smanjuje psihički umor. Ogledi su izvršeni na taj način, da se nije moralo uzimati u obzir sugestivno dejstvo prijatnog, toplog napitka. Prof *Maier* dolazi do zaključka, da u pojačanju funkcije spomenutog dela moždane kore moraju igrati ulogu ne samo kofein, nego i aromatični produkti prženja. Osim skraćenja reakcionog vremena i olakšanja psihičkih funkcija nađeno je i povećanje sposobnosti da se razlikuje svetlije i tamnije kod zelene i crvene boje (*R. W. Schulte*), činjenica koja je od velike važnosti za raspoznavanje svetlosnih signala od strane upravljača lokomotiva i brodova. Time je potvrđeno *Kraepelin*-ovo shvatanje da se svi utisci lakše primaju i lakše prerađuju u predstave. Do istoga rezultata došao je i *Hollingworth* pri svojim ogledima sa pisaćom mašinom. Poboljšanje psihičkih funkcija uzimanjem kafe posle jela objašnjava se vazokonstrikcijom crevnih sudova, koji su za vreme varenja prepunjeni, i jačom cirkulacijom u mozgu (*Meyer* i *Gottlieb*). Sasvim je drukčije kod dece. Jedan američki psiholog (*C. K. Taylor*, 1912) utvrdio je obimnim proučavanjima, da oni đaci koji piju najviše kafe donose kući najgore ocene. Tako isto je više puta spominjani prof. *Maier* došao do nepovoljnih rezultata pri ogledima sa neurotičnim i lakim psiho-

tičnim pacientima koji su uzimali kafu. Najzad, praktično je važan uticaj kafe sa kofeinom na mir i dubinu sna. Kod zdravih i bolesnih ljudi taj je uticaj negativan, tako da može doći do poremećaja sna pa čak i do nesanice (*R. W. Schulte*, *L. Löw-Beer*). Vrlo su interesantni eksperimenti *H. W. Maier*-a. On je našao da se dejstvo hipnotika (hloralhidrata, veronala, diala) može potpuno uništiti kafom koja sadrži kofeina, a da jaka Santos-kafa povoljno utiče na nikotinske pareze, dokle u oba slučaja kafa Hag nema nikakva uticaja. *G. Joachimoglu* i *N. Klissiunis* proučavali su ekscitantno dejstvo kafe na centralni nervni sistem pomoću njegovog antagonističkog uticaja na paraldehidsku narkozu koju su objektivno kontrolisali *Frey*-ovom metodom na korneji. Oni su našli da posle obične kafe i kofeina paraldehidska narkoza prestaje, ali nisu našli nikakvo centralno dejstvo posle kafe bez kofeina. Osim toga pokazali su da kofein jače deluje ako se rastvori u infuzu od kafe bez kofeina nego ekvivalentna količina kofeina u vodenom rastvoru. Najzad našli su da hlorogenska kiselina nema uticaja na centralni nervni sistem i da hlorogenat kalijuma i kofeina slabije deluje od čistog kofeina. S tim nalazom slaže se i to što nisu mogli konstatovati nikakvu razliku između Ideekaffee i obične kafe u pogledu nadražajnog dejstva na centralni nervni sistem.

Iz iznesenih kliničkih činjenica izvode se kontraindikacije za kafu s kofeinom. Ova je kontraindikovana kod oboljenja cirkulatornog aparata, nervnog sistema (naročito nervoze, nesanice), kod oboljenja bubrega i mišića, kod uratične diateze, dijabeta i pri sportu (*v. Noorden*, *H. Salomon*). I za vreme laktacije treba izbegavati kafu s kofeinom, jer po *Schilf*-ovim eksperimentalnim ispitivanjima kofein prelazi u materino mleko i na taj način može da ošteti odojče.

Vrlo važno pitanje pri prosuđivanju pijenja kafe je da li pored kafe i kofeonske matertje nemaju kakvog farmakološkog dejstva. Što se tiče nadražajnog dejstva na moždanu koru, gledišta autora su različita. *Wilhelm* misli da se samo kofeinu imaju pripisati psihofizičko i čisto psihičko dejstvo kafe, dok drugi, kao *Aubert*, *Rabuteau*, *I. Lehman*, *Fahrgas*, smatraju da samo kofeonske materije deluju na koru mozga. Videli smo da i *H. W. Maier*, na osnovu svojih kliničkih ogleda, dolazi do takvog shvatanja, jer u pogledu dejstva na koru mozga, pripisuje isto dejstvo ne samo kofeinu nego i aromatičnim produktima prženja. *K. B. Lehmann* podvlači značaj tih aromatičkih materija kofeonske grupe i naglašava da i za one koji ne veruju u njihov značaj, svojim prijatnim draženjem čula ukusa i mirisa oni vrše izvestan psihički uticaj. Treća grupa autora pripisuje ovo dejstvo na koru mozga kako kofeinu tako i produktima prženja (*Binz*). Na suprot dejstvu kafe na veliki mozak *Bickel* i *van Ewyk* našli su da se i pojačanje gastro-intestinalnih pokreta i pojačanje želudačne sekrecije posle infuza kafe u običnoj koncentraciji ima

pripisati ne kofeinu, nego produktima prženja. I *Storm van Leeuwen* misli da pojačanje želudačne sekrecije zavisi od produkata prženja a ne od kofeina. Kao što je već rečeno *Noorden* i *Salomon* su ove rezultate eksperimenata na životinjama potvrdili kliničkim opservacijama na čoveku.

Da bi se dobili željeni rezultati od pijenja kafe a izbegli neželjeni, pošlo se raznim putevima u nameri da se ovo u celom svetu omiljeno sretstvo za uživanje može od strane lekara dopustiti i u slučaju kontraindikacije. Kafa Hag, koja se prodaje već odavno, sadrži samo 0, 04% kofeina i spravlja se po postupku *K. H. Wimmer*-a iz Bremena, na taj način što se zrnevlje kafe ovlaženo vodenom parom ekstrahuje lako isparljivim supstancijama i na taj način iz kafe uklanja najveći deo kofeina.

Drugi preparat, Ideekaffee, novijeg je datuma, a spravlja ga firma *I. I. Darboven* u Hamburgu. Po ranijim navodima firme, „u Ideekaffee hlorogenska kiselina treba da je razgrađena u toj meri, da ovu kafu lako podnose čak i osobe koje su osetljive prema kafi, među koje dolaze i nervozni". Ovo tvrđenje do sada nije hemiski potvrđeno i firma ga je napustila. Sadašnji navod glasi: „Ideekaffee je prirodna kafa, koja nije tretirana hemikalijama i kojoj nije ništa dodato, a koja je pre prženja jednim fizičkim postupkom tako tretirana da zadržava punu prirodnu aromu, a i osobe osetljive prema kafi je mogu uzimati bez štete i odlično je podnose".

Osim ova dva preparata kafe postoji teoriska mogućnost da količina kofeina u infuzu ili ekstraktu bude različita prema načinu gotovlenja napitka. U celoj Jugoslaviji, naročito kod Muslimana u Bosni i Hercegovini pije se vrlo mnogo turska kafa, a pri tom ne nastupaju nikakve toksičke pojave. Čak ni kod dece od 6—8 godina, koja su dnevno pila od prilike po 3 šolje kafe, profesor *Mayerhofer* nije mogao konstatovati nikakve kofeinske simptome. Međutim pada u oči da ovi ljudi koji piju mnogo kafe ne podnose dobro ili nikako filtriranu kafu. *Mayerhofer* objašnjava taj fakat time što uski zupci turskih mlinova za kafu isitne kafu u tako fini prah da ovaj deluje adsorptivno kao fino isitnjeni životinjski ugalj. Usled toga se turska kafa lakše podnosi jer sadrži manje otrova, pošto se jedan deo kofeina a eventualno i druge supstance talože pod uticajem fino samlevene kafe i ostaju na dnu bakarne zdelice (džezve). Tako *Mayerhofer* objašnjava i činjenicu da se u turskoj kafi, i pored kuvanja, bolje održi aroma. Ako se turska kafa gotovi sa zašećerenom vodom, a ne bez dodatka šećera kao kod Muslimana u Bosni i Hercegovini, onda nije nemoguće da i viskoznost zašećerene vode utiče na prelazak kofeina iz samlevene kafe u tečnost. Shvatanje *Mayerhofer*-a potvrdili su *Prausnitz* i *Schoebel*, ali ga društvo koje proizvodi kafu Hag osporava tvrdeći, da se po njihovim ispitivanjima kofein ne vezuje za fino samlevenu kafu.

Na tome principu osniva se u Nemačkoj patentovani preparat uglja „Kaffeeraffin" (*Willy Stelkens*, Köln), koji se dodaje kafi pri gotovljenju. Po navodu proizvođača aktivan ugalj se tretira materijama koje su lako rastvorljive u vodi, kao što su karamelni produkti, da bi se oslabilo adsorptivno dejstvo i sprečilo suviše jako taloženje kofeina. Ovaj postupak „Kaffeeraffin-a" koji je preporučio *Bachem* iz Bonn-a treba navodno da ima to preimućstvo što se iz kafe uklanjaju izvestan deo kofeina i neželjenih materija kao što su trigonelin, holin i furfurol, i na taj način takva kafa čini bolje podnošljivom i za nervozne ljude.

Kako mi pridajemo veliki higijensko-medicinski značaj gotovljenju kafe, odlučili smo se da hemiski ispitamo koliko kofeina sadrži kafa zgotovljena na razne načine. O rezultatu ovog hemiskog pregleda biće reči u drugom delu ovog rada.

LITERATURA.

J. Alexander: Wirk. des Kaffees auf die Haut. Monographie. O. Rothacker—Beriin. C. T. Archangelsky: Die Wirk. des Dest. v Kaffee und Tee auf Atm. und Herz. Arch. intern. de Pharmacodyn. 1900. VII. 405. Albanese: Über das Verh. des Coffeins u. Theobromins im Organismus. Arch. f. exp Path. u. Pharm. 1895. Bd 35. S. 449. H Amory: Coffee as a beverage. Its use and abuse. Boston med. a. surg. journ. 1909. R Bayer: Gesundh. u. Kaffeegenuss. Monogr. Wien. A. Bickel u. C. van Eweyk: Zur Kennt. der die Magensaftbild. u. die Magen—Darmbew. anreg. Subst. im Kaffe-Infus. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin. Bd. LIV. H 1/2. W. Bauer: Über die Wirk. des koffeinfr. Kaffees auf den ptotischhipoton. Magen. Schweiz. Med. Wchschr. 1928. № 21. J. Bock und B. Larsen: Über die Vert. des Coffeins im Körper. Arch. f. exp. Path. u Pharm. 1917 Bd. 81. S. 15.
K. Brandenburg: Folgen der Kaffeeentw. Med. Klinik. 1920. Bd. 16. S. 1295.
Bardieu, Duchène und Stillmunkès: Sympathicus und Coffeinglikosuri. Compt. rend. d. séances de la soc. de biol. 1922. 86. 4. Binz: Beitr. zur Kennt. der Kaffeebestandt. Arch. f. exp. Pharmakol. 1878. Bd. 9. S. 31.
J. J. Darboven. Hamburg 15. Versch. Brosch. Engelen Die Indikationen f· koffeinfr. Kaffee. Prax., schweiz. Rundschau f. Med. 1928. № 45. E. Erdmann: Über das Kaffeeöl u. d. phisiol. Wirk. des darin enth. Furfuralkohols. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1902. Bd. 48. W. Faessler: Etwas üb. Coffeinwirk. Prax., Schweiz. Rundschau f. Med. 1927. № 16. G. Ginader: Üb. die Wirkungsw. versch. bearb. Kaffeeart. Arch. f. Hyg 1931. Bd. 106.
Cl. Gantier: Glycosurie par la caféine chez la grenouille. — Compt. rend. d. séances de la soc. de biol. 1924. 90. 229. Gourewitsch: Üb. das Verh. des Coffeins im Tierk. m. Rücks. auf die Angewöhn. Arch. f. exp. Path u. Pharm. 1907. Bd. 57. S. 214. Geiser: Welche Bestandt. des Kaffees sind die Träger der erreg. Wirk. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1902. Bd 48 S. 233.
A. Goldbloom: Experiment. u. klin. Unters. über den Einfl. des Coffeins auf die sekretor. Tätigk. des Magens. Arch. f Verdauungkrankh. 1928. Bd 42. H. 2. A. Conget: Le caféisme et le théisme. Gaz. des hôpit. 1907. 1623 u 1647. R. Guillermin: A proros le caféisme· Café noir et café turc Rev. méd. de la Suisse romande. 1922. 808. W. Hering: Sportärztl, Erfahr. m. Kaffee Hag. Der Sportarzt 1928. W. Hoepfner: Der Geh. an Chlorogens. im roh. u, geröst. Kaffe. Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel. 1933. Bd. 66. H. 1/2.
H. Herxheimer: Wirk. des Coffeins auf die sportl Leist. Münchn. med.

Wochenschr. 1922. S. 1339. H. L. Hollingworth: The influence of coffeine on mental and motor efficiency The tneaapeutic. Gaz. 1912. 36. F. Hueppe: Sport und Reizmittel. Berl. klin. Wochensch. 1913. S. 481 Ch. Haskel: The action of caffeine on the poisoued heart. Journ. of the Amer. pharmac. assoc. 1926 15. 744. St. Hediger: Wirk. des Kaffees auf Magen-u. Darmtätigk. Schweiz. med. Wochenschr. 1927. 18. Hübner: Üb. die diätet Bleiile der Hautur. Med Klin. Wocuenschr. 1913, S 403. A Jokl: Abnutzungskranh. u. Genussmittel Monographie. O. Rothacker—Berlin. A. Jokl: Muttermilch und Genussmittel. Bremen. G. Joachimoglu u. N. Klisiunis: Experimentelle Beitr. zur Frage der erreg. Wirk. von Kaffee u. seine. Inhaltsst. a. d. Zentralnervensystem. Arch. f. Hig. u Bakt. 1932. Bd. 107. H 3/4.

G. Joachimoglu u. N. Kliss unis: Über die pharmakolog. Bedeut f Furfuralk. u. Furfurols in Kaffeeaufgüssen. Auszug a d. Praktika d. Akademie v. Athen. 1932. 7. G Joachimoglu u. N Klissinius: Der Einfl v. Kaffeeintusen a. d. Resorptionsfähig. d. Darmes Ausz. a. d. Prakt. d Akad. von Athen. 1933. 8. 129. H. Januschke: Über die biolog. Wirk. des Kaffees. Vien. med. Wochenschr. 1927. S. 266. Kakizova: Kommt dem coffeinfr. Kaffee eine diuret. Wirk. zu? Arch. f. Hyg. 1913. Bd. 81. S. 43. F. Lichint: Über d. Beschw. beim genuss von Coffeinhalt. u. coffeinfr. Kaffee, mit Bemerk. üb, den Malzkaffee Med Klinik. 1931. № 11 G. Lippel: Innere Sekretion und Ernährung. Monographie. O Rothacker—Berlin. L. Löw-Beer: Zum Ernährungsspr. bei vierenkankh. Monographie. O. Rothacker. Berlin. L. Löw-Beer: Nervosität und Genussmittel. Mouographie. O Rothacker Berlin. K. B. Lehmann u. H. Weil: Unters. üb. die Wirk. von Kaffee und Tee. Arch. f. Hig. 1925. Bd. 92. K. Lendrich: Neuere Beobacht. u Erfahr. a. d. Gebiete d. Chemie des Kaffees. Vortrag. Hamburg. Lendrich u Nottbohm: Coffeinbestimmungsmethode. Ztschr. f. Unters. d Nahrgs.- u. Genussmittel. 1909. Bd. 17. S. 241. Loewi: Über den Mechanismus der Coffeindiurese. Arch. f. exp. Path. u Pharm. 1905 Bd. 53. S. 15 Lehmann: Die wirks. und wertv. Bestandt. des Kaffeegetränks. Münchn. med Wochenschr. 1913. 6/7. Lungwitz: Bemerk. zur Diskuss. üb. coffeinir. Kaffee. Ther. Rundschau. 1908. Bd. 21. S. 7. M. Mendelsohn: Wie kann man sein Herz vor Schaden bewahren. Monogr. Konkordia. Winterthur. M. Mendelsohn: Kontraiudikation des Coffeins Monogr. H. W. Maier: Unters. üb. die Wirk. d. Coffeins u. d. Kaffees auf den Menschen. Schweiz. Arch. f. Neurolog. u Psychiatrie. 1921. Bd. IX. H. 2 Bd X. H. 1. A Moeller: Coff infr. Kaffee b. d. Behandl. Lungenkranker. Ther. Rundschau. 1908. № 47. H. H. Mayer und R. Gottlieb: Experiment. Pharmakologie. 1920. Joh. Müller: Kaffe b. Turnern u. Sportlern. Hackebeils Illustr. 1929, № 24. S. 16. A. Pick: Diätetik bei Gicht. Monographie. O. Rothacker—Berlin. Rubner: Üb die alkaloidh. Genussmittel. Med. Klinik. 1931. № 25/26. W. Röttger: Genussmittel, Genussgifte. Monographie Berlin. I. B. Rieger: The toxicity of caffein. Bureau of chemistry. Bulletin 148. Washington 1912. O. Riesser und M. L. Neuschloss; Üb. den Mechanismus der Coffeirkontraktur. Arch f. exp. Path. u. Pharm. 1922. Bd. 93. S. 163. Storm van Leeuven; Wirk. von Coffein, Kaffee und coffeinfr. Kaffee. Monogr. H. Stieve: Abhängigk. d. Keimdrüssen. v. Zustand de Gesamtkörpers. Die Naturwissensch. 1927. H. 48/49.

H. Stieve: Einf. des Coffeins auf die Fostpfl. des Russenkaninchens. Zeitschr. f. mfkr—anat. Vorschg. 1928. Bd. XV. H. 3/4. H. Stieve: Koffein und Nachkommenschaft. Med. Welt 1929. № 32 u. 33. Sternheim: Üb. Coffein, Kaffee Hag uud Tee. Biolog. Heilkunst. 1929. № 22. W. Straub: Üb. Genussgifte. Die Naturwissensch. 1926 Bd. XIV. S. 1091. S. W. Schulte: Einfl. des Kaffees auf Körper u. Geist. Deutscher Verlag f. Volkswohlfahrt. Dresden. E. Schilf: Üb. das Vork. von Coffein i. d. Frauenmilch. Klin. Wochenschr. 1928. № 25. E. Schilf u R. Wohinz: Üb. das Vork. von Coffein i. d. Frauenmilch nach Genuss von Kaffee. Arch. f. Gynaek, Bd. 134. H. 2. A. Schittenhelm: Zur Frage der harnsäureverm. Wirk v Kaffee u. Tee und ihre Bed. in d. Gichttherapie. Ther. Monatsch. 1910. S. 113. R. W. Schulte: Eignungs-und Leistungsprüfung im Sport. Berlin. 1925. H. Schulz: Üb. den Einfl. Alkohol und Coffein enth. Genussmittel a. d. Rot-und

Grünsehen. Pflügers Archiv. 1917. Bd. 160. G. Schwabe: Influence of caffein on the field of vision in quninamplyopih. Journ. of the Americ. med. assoc. 1905. 45. 497 L. Taylor: Clinical studies in caffein. Arch. of intern. med. Dez. 1914. K W. Wimmer: Coffeinfr. Kaffee Zeitsch. f. angew. Chemie. 1908. H. 40. F. Wilhelm: Ist das Koffeon an der Kaffeewirk. beteiligt? Inaug.—Diss. Würzburg. 1895.

Prilog farmakologiji i kemiji kavinog napitka.

(Drugo saopćenje).

od

Stanka S. Miholića

U prvom saopćenju prikazao je Prof. *A. Holste*[1]) rezultate farmakoloških ispitivanja kave i kavinog napitka, iz kojih proizlazi, da se učinak kave pretežito ako i ne isključivo ima pripisati njenom sadržaju na kofeinu. Kako se u nas kava troši u znatnim količinama, odlučili smo, da ispitamo razne kavine napitke onako, kako se oni kod nas prireduju, na njihov sadržaj na kofeinu.

Za određivanje kofeina u kavi i kavinim napitcima služili smo se metodom po *Lendrich*-u i *Nottbohm*-u. Detaljni prikaz te metode kao i ostalih, koje se danas najviše upotrebljavaju, dan je na drugom mjestu[2]).

Sa ispitivanjem sadržaja na kofeinu u kavinim napitcima priređenim na razne načine bavilo se više autora. Po njima sadržavala bi jedna zdjelica crne kave (150—200 ccm) kofeina: *H. Aubert*[3]). 1,0—0,12 g; *J. Katz*[4]) 0,062—0,10 g; *Percy Waentig*[5]) 0,082—0,100 g; *H. Strunk*[6]) 0,089—0,180 g; Kantonalni laboratorij u Zürichu[7]) 0,105—0,140 g; *H. Jesser*[8]) 0,09 g i W. *Schöbel*[9]) 0,122—0,139 g.

---

[1]) Glasnik Hem. društva Kr. Jugosl., **5**, 31 (1934). [2]) Farmac. vjesnik, **23**, 562 (1933). [3]) Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie, **1872**, 805; Pflügers Arch. f. die ges. Physiologie, **6**, 589, (1872). [4]) Arch. der Pharmazie, **242**, 42 (1904). [5]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, **23**, 315 (1906). [6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel, **18**, 617 (1909). [7]) Schweizer. Arch. f. Neurologie u. Psychiatrie, **9**, No. 2. (Sep. str. 5). [8]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **52**, 389 (1926). [9]) Zeitschr. f. Volksern. u. Diätkost, **7**, 56 (1932).

Iz navedenih podataka vidi se, da se sadržaj na kofeinu u crnoj kavi kretao unutar dosta uskih granica, premda su za priređivanje njezino upotrebljene razne vrste kave i razne metode pripravljanja. U novije doba protegnuta su ispitivanja i na napitak priređen sa kavom, kojoj je posebnim postupkom gotovo sav kofein oduzet (kava Hag), pa je Kantonalni laboratorij u Zürichu [10]) u jednoj zdjelici kave Hag (150—200 ccm) našao 0,003—0,004 g kofeina.

Kod određivanja kofeina u kavi Hag upada u oči, da vrijednosti, koje pojedini autori daju međusobno dosta diferiraju, što se imade djelomice pripisati različitim metodama, kojima je kofein određen i koje razlike baš kod ovih malih vrijednosti jače dolaze do izražaja. Tako su našli: *L. Weil* [11]) 0,079—0,093%; *A. Rinck* i *B. Kaempf* [12]) 0,071%; Kr. univerzitetski kemijski zavod u Zagrebu 0,058%; Centralni higijenski zavod u Beogradu 0,046%; *M. Samec* 0,035—0,047%; Kantonalni laboratorij u Zürichu [13]) 0,03%; *J. Grossfeld* i *G. Steinhoff* [14]) 0,02—0,03% i *W. F. Allen* [15]) 0,013—0,015% kofeina.

Po *G. Bonifazi*-ju [16]) ne mogu se metode određivanja kofeina u neobrađenoj kavi uopće upotrebiti za određivanje kofeina u kavi, kojoj je gotovo sav kofein oduzet. Kofein izoliran iz potonjih vrsta kave uvijek je više ili manje žućkast, pa prema tome nije posve čist. On stoga preporuča ponovno čišćenje sa kalijevim permanganatom ili ponovnu sublimaciju. Istim se problemom bavio i *W. F. Allen* [17]), koji je u prečišćenom kofeinu određivao dušik po *Kjehldahl*-u i našao, da prečišćeni kofein sadržaje još uvijek 60—80% pretežito uljevitih i voštanih onečišćenja. Do sličnih rezultata dolaze i *J. Grossfeld* i *Steinhoff* [18]).

Mi smo ipak ostali kod jednokratnog čišćenja sirovog kofeina po *Lendrich*-u i *Nottbohm*-u, koji smo direktno vagali. Dobivene vrijednosti podudaraju se sa onima, koje su dobili *W. F. Allen*, te *J. Grossfeld* i *G. Steinhoff*.

---

[10]) Schweizer Arch. f. Neurologie u. Psychiatrie, **9**, № 2 (Sep. str. 5). [11]) Ann. des falsific., **20**, 270 (1927). [12]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **59**, 283 (1930). [13]) Schweizer Arch. f. Neurologie und Psychiatrie, **9**, №. 2. (Sep. str. 5). [14]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **61**, 45 (1931). [15]) Jour. of the Assoc. Offic. Agricult. Chemists, **13**, 265 (1930). [16]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **61**, 365, (1931), [17]) Jour. of the Assoc. Offic. Agricult. Chemists, **13**, 265 (1930). [18]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **61**, 45 (1931).

U principu sve su metode priređivanja kave jednake i sastoje se u ekstrakciji pržene mljevene kave vrelom vodom. U detaljima razlikujemo dva glavna načina:

1) *Njemački način.* Iz 32 g krupno samljevene kave načinjen je perkolat pomoću naročito konstruiranog filtra sa 600 ccm vode. Perkolacija trajala je 5 minuta. Od ukupne količine uzeto je za analizu 200 ccm.

2. *Turski način.* Iz 16 g sitno samljevene kave načinjen je infuz sa 250 ccm vrele vode. Od ukupne količine uzeto je za analizu 200 ccm.

Za priređivanje kavinog napitka upotrebljena je voda iz beogradskog vodovoda.

Ispitivanje proveli smo u tri serije. U prvoj izvršili smo pokuse sa običnom prženom kavom dobre kvalitete, u drugoj sa kavom Idee, koja je po metodi *K. Lendrich*-a prije prženja kroz barem jedan sat uz neprestano miješanje bila podvrgnuta djelovanju vodene pare pod tlakom od 1—3 atmosfere, pri čem se u kavi sadržana hlorogenska kiselina djelomice raspada, a u trećoj sa kavom Hag, kojoj je po metodi *K. Wimmer*-a grijanjem sa vodenom parom, a zatim ekstrakcijom sa nekim organskim otapalima prije prženja gotovo sav kofein oduzet.

Najprije određen je postotak kofeina u samoj kavi. Taj postotak iznaša:

	Obična kava	Kava Idee	Kava Hag
I	1.32	1.27	0,018
II	1.24	1.27	0,022
III	1.29	1.26	0.020

Rezultati ispitivanja kavinog napitka sadržani su u tabelama I—III.

TABELA I.

Obična kava

	Njemački način.		Turski način.	
	U upotrebljenoj kavi sadržano je kofeina			
	0 1366 g		0.1638 g	
	U napitku nađeno kofeina g	Prešlo u napitak kofeina %	U napitku nađeno kofeina g	Prešlo u napitak kofeina %
I	0.1335	97.7	0.0966	59.0
II	0.1345	98.5	0.0918	56.1
III	0.1320	96.6	0.0904	55.2
Sredina		97.6		56.8

TABELA II.

Kava Idee

	Njemački način.		Turski način.	
	U upotrebljenoj kavi sadržano je kofeina			
	0.1355 g		0.1626 g	
	U napitku nađeno kofeina g	Prešlo u napitak kofeina %	U napitku nađeno kofeina g	Prešlo u napitak kofeina %
I	0.1195	82.2	0.0840	51.7
II	0.1226	90.5	0.0909	55.9
III	0.1180	87.1	0.0858	52.8
Sredina		88.6		53.5

TABELA III.

Kava Hag

	Njemački način.		Turski način.	
	U upotrebljenoj kavi sadržano je kofeina			
	0.0021 g		0.0026 g	
	U napitku nađeno kofeina g	Prešlo u napitak kofeina %	U napitku nađeno kofeina g	Prešlo u napitak kofeina %
I	0.0019	90.5	0.0011	42.3
II	0.0017	80.9	0.0010	39.2
III	0.0018	85.7	0.0010	39.2
Sredina		85.7		40.2

Zaključak.

Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata vidi se u pogledu vrsta kave, da je procenat u napitak prešlog kofeina najveći kod obične kave, manji kod kave Idee, a najmanji kod kave Hag. Dobiveni rezultati u pogledu kave Idee podudaraju se kod kave priređene na njemački način sa rezultatima *A. Rinck*-a i *E. Kaempf*-a[19]), koji su za kavu Idee dobili prosječnu vrijednost 78,0% prema 86,6% kod obične kave. Jednako se podudaraju njihove vrijednosti za kavu Hag (84,5%) sa vrijednostima, koje smo mi dobili (85,7%). Na ovaj različiti stepen ekstrakcije obične kave i kave Idee mogle bi se eventualno svesti neke male razlike u fiziološkom djelovanju obične kave i kave Idee na centralni živčani sustav, koje se djelovanje pripisuje prvenstveno kofeinu, a koje je *Getrud Ginader*[20]) zapazila. Procentualno pak najmanje ko-

[19]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **59**, 283 (1930). [20]) Arch. f. Hygiene, **106**, 147 (1931).

feina prelazi u napitak kod kave Hag, što se jamačno svodi na okolnost, da je neznatne u kavi još zaostale tragove kofeina naročito teško ekstrahirati.

U pogledu pak raznih načina priređivanja kave eksperimentalni su rezultati pokazali, da kod napitka priređenog na njemački način praktički sav u kavi sadržani kofein prelazi u napitak, dok kod napitka priređenog na turski način prelazi tek nešto više od polovine sadržanog kofeina u napitak. Time bi opažanje Prof. *Mayerhofer*-a[21]) o lakšoj podnosljivosti turske kave dobilo i svoju eksperimentalnu potvrdu. Kako se pak za propisno pripravljanje turske kave uzimlje veća količina kave, biva jasno, kako turska kava usprkos svoje jače arome i ukusa ima ipak slabije farmakološko djelovanje. Razlozi tome slabijem iscrpljivanju kofeina kod kave priređene na turski način ima se po našem mišljenju tražiti: 1) u činjenici, da se turska kava priređuje iz sasvim sitno samljevene kave. Iz analitičke je pak kemije poznato, da se sitnozrni talozi mnogo teže i i nepotpunije ispiru sa danom količinom vode, nego li krupnozrni i 2) u većem adsorptivnom djelovanju sitno samljevene kave, jer adsorpcija kao pojava djelovanja površine raste sa disperzitetom. Adsorpcija pak kofeina na poroznim tijelima eksperimenalno je utvrđena (*Lendrich* i *Murdfield*)[22]).

Contribution to the Pharmacology and Chemistry of Coffee Drinks

by

Stanko S. Miholić.

Maye-hofer and others have stated that coffee prepared in the way customary in South Eastern Europe and in the Near East, the so called „Turkish coffee", has in spite of a greater fragrance and a stronger taste, a weaker pharmacological effect and can be consumed in greater quantities without apparent harm, than coffee prepared in the Western fashion. The coffeine content of coffee drinks prepared both ways from three different kinds of coffee viz. ordinary coffee of good quality, coffee Idee and coffeine-free coffee Hag has been investigated and the

---

[21]) Umschau, **1931**, 162. [22]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs-und Genussmittel, **16**, 656 (1908).

results given in Tables I — III. The experiments show that in coffee prepared in the Western way practically all coffeine is extracted, while the „Turkish coffee" contains but half of the coffeine originaly contained in the coffee beans. Two reasons may account for this: lst For „Turkish coffee" the beans are ground to a very fine powder. It is a known fact that it is more difficult to extract a substance if finely powdered, than is the case with coarser particles; 2nd The finer particles in „Turkish coffee" exert a greater adsorption on coffeine having a much greater surface for a given quantity of coffee than the coarsely ground coffee used in Western Europe.

Примљено 3. VI. 34.

Хемиско Друштво Краљевине Југославије.

Хемиско Друштво Кр. Југославије одржало је 24 маја 1934 год. своју редовну главну скупштину на којој је Управа друштва поднела извештај о раду у 1933 год. Из извештаја се види, да је и поред тешке економске кризе, која неумањеном јачином траје у целоме свету, стање друштва у прошлој години било релативно повољно.

Захваљујући дотацији, коју је друштво примило из фонда Луке Ћеловића-Требињца у износу од 15.000 дин., друштво је у прошлој години могло да изда Гласник у четири свеске са 25 оригиналних научних радова експерименталног карактера, 2 реферата, једна биографија и један некролог на укупно 235 страна. Према 1932 години повећао се број оригиналних научних радова од 22 на 25.

Број чланова друштва повећао се за 20, и сада износи 254.

У Крушевцу основана је у прошлој години секција друштва, која броји 27 чланова.

Прошле године изгубило је друштво једног свог члана: Радомира Мајсторовића (умро 17 априла 1933).

У прошлој друштвеној години одржане су 3 редовне седнице друштва, на којима су одржана 3 предавања. Предавали су: др. Панта Тутунџић: „Квантитативно електро-аналитичко одређивање хрома" и „Електроспроводљивост минералне воде у Врњачкој Бањи" и др. Станко С. Михолић „Изотоп водика и његови спојеви."

Осим тога одржало је друштво у заједници са Краљ. српском академијом наука, Универзитетом и Народним универзитетом Илије Коларца дне 9 фебруара 1934 свечану академију у спомен 100-годишњице рођења Димитрија Ивановића Мендељејева. На академији предавали су: проф. др. Фран Бубановић, проф. др. Миливоје Лозанић и проф. др. Никола А. Пушин.

Фонд пок. Марка Т. Леко, који је основан 13 децембра 1932, а из којег ће се делити награде за најбоље хемиске радове износи сад 4.464 динара.

Рођаци пок. инж. Ђорђа Бугарског дали су 500 динара за оснивање једног фонда за награђивање најбољих хемиских радова. Још као студент пок. Бугарски је сарађивао у администрацији Гласника. Смрт га је прерано затекла баш по завршетку студија.

Друштво је суделовало на Првом југословенском конгресу примењене хемије и технологије, који је одржан у Београду од 3—6 јуна 1933., а у месецу јануару о. г. примило је од Министарства социјалне политике и

народног здравља позив, да суделује на анкети, која је претресла нов нацрт Закона и Правилника о контроли животних намирница. У анкети заступао је друштво проф. др. Александар Леко.

Из извештаја благајника види се да је друштво у току прошле године остварило 26.763. динара прихода, што са остатком из претпрошле године 10.677.91 динара чини укупно 37.440.91 динара. Од ове суме утрошено је у току прошле године на штампање Гласника и остале издатке 18.696.35 динара, тако да је остало у благајни друштва 18.744.56 динара.

На скупштини је једногласно изабрана Главна управа хемиског друштва Краљевине Југославије и нова Управа секције Хемиског Друштва Кр. Југославије у Београду.

Главна управа Хем. Друштва Кр. Југославије, Београд:

Претседник: проф. унив. инж. Коста Тодоровић
Подпретседник: дип. хем. Милан Тодоровић
Секретар: др. инж. Панта Тутунџић Пом. секр. инж. Гојко Влајинац
Благајник: инж. Зора Марковић

Управа Хемиског Друштва Кр. Југославије, секција Београд:

Претседник: проф. унив. инж. Душан Томић

Подпретседници:

проф. унив. др. Александар Леко инж. Милутин Вукадиновић

Секретари:

др. Станко Михолић др. Јелена Ђорић

Благајници:

инж. Велибор Митровић инж. Драгомир Пејчић

Чланови Управног одбора:

дип. хем. Јован Валдман инж. Ђорђе Николајевић
дип. хем. Светозар Јовановић др. Стеван Николић
др. Вукић Мићовић дип. хем. Даница Станковић
др. Момчило Мокрањац др. инж. Панта Тутунџић

Чланови Надзорног одбора:

Претседник: Миша Николић
дип. хем. Светолик Дреновац инж. Миодраг Кановић

Чланови Редакционог одбора:

Уредник: проф. унив. др. Никола Пушин
Помоћник уредника: др. Радивоје Живадиновић

Чланови:

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

Секција Обилићево—Крушевац.

Секција Обилићево—Крушевац одржала је на дан 2 јуна 1934 год. ванредну скупштину ради избора нове управе.

Управа Хемиског Друштва Кр. Југославије, секција Обилићево—Крушевац.

Претседник: инж. Тома Максимовић
Подпретседник: дипл. хем. Милан Тодоровић

Секретари:
инж. Стеван Гајић инж. Стеван Бешлин

Благајник: инж. Чедомир Јенић

Надзорни одбор:
инж. Ђорђе Петровић инж. Даринка Николић
инж. Живојин Цветковић

Интернационална унија за хемију.

Интерн. унија за хемију замолила је редакцију Гласника да следеће објави:

У интересу је свих хемичара да се обрате Интернационалном бироу за физичко-хемиске еталоне (угледе, обрасце) **Bureau International des etalons Physico-Chimiques,** у случају потребе да утврде са великом тачношћу константе врло чистих органских једињења.

За узорке које разашиље лабораторија бироа, гарантује се да имају константе чије су вредности назначене у радовима објављеним у „Journal de Chimie-Physique" (књ. **23, 25, 27, 29, 31** — год. 1926, 28, 30, 32, 34).

Узорци се продају по цени коштања.

За детаљнија обавештења обратити се секретару бироа: M. le Professeur **J. Timmermans,** Université de Bruxelles (Belgique).

Списак

чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије

Секција Београд.

1. Алтарац Силвије, др., Пантовчак 2, Загреб.
2. Андрић Мирко, инж. Београд.
3. Анђелковић-Драгићевић, инж. Хем. Лаб. Упр. Држ Мон., Кн. Михајлова, Београд.
4. Анђелковић Радмила инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд

5. Аранђеловић-Мишић Милица, дипл. фарм., Кр. Фердинанда 9. Београд
6. Арсенијевић Миро, инж. Г. Дир. Царина, Мин. Финанс., Милоша Великог, Београд.
7. Арсиова Љубица, инж, Хем. Лаб. Дир. Држ Желез. Ст. Монопол 7, Београд.
8. Атанацковић Љубица, проф. Друга Жен. Гимн., Кр. Наталије 31, Београд.
9. Бајдалаков Виктор, дип. хем., Пољопр. Станица Топчидер—Београд.
10. Бајић Даница, проф. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
11. Барух Исак, инж., Водовод, Макиш, Београд.
12. Белински Никола, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7. Београд.
13. Бељајев Никола, инж., Маршала Пилсудског 49-а, Београд.
14. Бељајев Сергије, инж., Миљковића ул. 7, Зајечар.
15. Берић Милена, инж., Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул, Београд.
16. Бертелс Андрија, дип. хем., Пољопр. Станица, Топчидер Београд.
17. Бесарић Риста, др. инж., Војна Академија. Београд.
18. Биримиша Божа, инж., Дом Народног Здравља, Пећ.
19. Благојевић Богдан, инж, Студеничка 41, Београд.
20. Божовић Јован, инж., Цетињска 1. Београд.
21. Борисављевић Петар, дип. хем., Кр. Милана 6. Београд.
22. Боснић Анте, проф., II мушка гимн., Београд.
23. Брунети Владимир, проф. Унив.. Косовска 14, Београд.
24. Бубановић Фран, проф Унив., Медец. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
25. Бујас Фрањо, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ Железн., Ст. Монопол 7, Београд.
26. Бујас-Јанковнћ Станка, дип. хем., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Жел. Ст. Монопол 7. Београд,
27. Вајић Божидар, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25. Београд.
28. Валдман Јован, дип, хем. О. Х. Л., Југовића ул., 1. Београд.
29. Васиљевић Коста, инж., Београдски Водовод, Београд, Беле воде.
30. Вељковић Радомир, инж., Београд, Кн. Милетина 71.
31. Влајинац Гојко, инж., Крунска ул. 63, Београд.
32. Вукадиновић Милутин, инж., Х Л. Дир. Држ. Жел., Ст Монопол 7, Београд.
33. Вукобратовић Петар, инж. Ливн. Браник, Александрова ул. 150, Београд.
34. Вулић Персида, проф. Венизелосова ул. 33, Београд.
35. Гајић Владета, инж, Таковска ул. 50, Београд.
36. Главаш Андрија, инж,, Београд.
37. Греговић Душан, др., Држ. Хем. Лаб., Кр Милутина 25, Београд.
38. Грегорић Олга, инж., В. Т. З. Крагујевац.
39. Громовић Ђура, инж., В. Т. З. Крагујева.ц
40. Гусев Мартириј, дип. хем. В. Т. З. Крагујевац.
41. Делић Дејан, др., Пољопривредна Станица, Београд—Топчидер
42. Демајо Аврам, инж., Држ. Кож. Шк., Високо-Сарајево,
43. Драговић Лепосава, инж Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
44. Дреновац Светолик, дии. хем., Г Дир. Царина, Мин. Фин., Милоща Великог, Београд.
45. Дрозин Алексије, дип. хем., суплент гимн. Подгорица.
46. Друецка Олга, дип. хем., В. Т. З. Крагујевац.
47. Ђаја Иван, проф. Унив., др., Физиолошки Завод Унив-та, Краљев Трг. Београд.
48. Ђаја Синиша, др., Булевар Ослобођења, Београд.
49. Ђелинео Стеван, др. Физиол. инст Универ-та, Београд.
50. Ђорђевић Милан, проф., Мушка гим, Вршац.
51. Ђорић Јелена, др. инж., Држ. Хем. Лаб, Кр. Милутина 25. Београд
52. Живадиновић Радивоје, др., Јованова 28, Београд.

53. Живковић Јелена, проф. Главашева, 13, Београд.
54. Живковић Миодраг, Хем. Лаб. Мин. Војске и Морн., Милоша. Великог Београд
55. Живковић Петар, др., Душанова, 104, Београд.
56. Зега Каролина, дип. хем. Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул Београд.
57. Златановић Јован, инж., Бела Паланка.
58. Зупанец Рада, инж., Хигијенски Завод – Бања Лука.
59. Јовановић Василије, инж., Св. Димитрија 1. Цариброд
60. Ивковић Властимир, инж.. Кн. Милетина ул. 48, Београд.
61. Ивковић Букосава, дип. хем., Х. Л. Дир. Држ. Ж. Ст. Монопол 7, Београд.
62. Игњатовић Јосип, инж., В. Т. З. Крагујевац.
63. Илић Александар. инж., Лукавец (Босна), Фабрика Соде.
64. Илић Александар, инж., Х. Лаб. Мин. Саобраћаја — Ниш.
65. Илић Милан, инж., Палата Академије Наук, Београд.
66. Илић Славко, инж., Ломина 63, Београд.
67. Илић Стеван, дип. хем., Selection Trust, Косовска Митровица.
68. Инђић Марко, инж., Струмичка 50, Београд.
69. Исаковић Душан, инж., Х. Л. Дир. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
70. Јакшић Јелица, проф. Београд.
71. Јовановић Божидар, инж., Х Л. Д. Држ Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
72. Јовановић Бора, инж., Солана Крека,—Тузла.
73. Јовановић Боривоје, инж., Фабрика Шећера, Београд, Чукарица.
74. Јовановић Драгољуб, проф. Ун., Инст. за Радиологију, Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
75. Јовановић Милан, инж., Курсулина ул. 31, Београд.
76. Јовановић Нићифор, дип. хем., Хем Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог ул. Београд.
77. Јовановић Павле, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
78. Јовановић Светозар, дип. хем , Хем. Инст , Унив., Краљев Трг. Београд.
79. Јоха Карло, инж., Београдска Текстил. Индустрија, Кнез Милетина, Београд.
80. Јуришић-Маршићевић Љубица, дип. хем., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул, Београд.
81. Кабилијо Данило, инж., Одељ. Пореза, Мин. Фин , Милоша Великог Београд.
82. Казањецки Никола, Хигијенски Завод, Скопље.
83. Кановић Миодраг, инж., Г. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Велик., Београд.
84. Каракушевић Ђорђе, инж. Хигијенски Завод, Нови Сад.
85. Кениг Дезидер, др , Хигијенски Завод, Скопље.
86. Кикић Мерима, инж., Скерлићева ул. 20, Београд.
87. Ковач Дезидер, инж., Инд. Уља д. д. Копривница.
88. Ковачевић Илија, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
89. Којић Слободан, инж , Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
90. Колар Драгутин, инж. Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
91. Конфино Самуило, инж., Кр. Петра ул. 71, Београд,
92. Костић Александар, инж., Пиротехника, Сарајево.
93. Кунст Бланка, инж., дом Народног Здравља, Крагујевац.
94. Ладањ Дионисије, инж., Брианова ул. 7, Београд.
95. Лалић Милорад, инж., Тополска ул. 5, Београд.
96. Лебедев Сергије, дип хем., Хем. Институт Унив., Краљев Трг. Београд
97. Леко Александар, проф. Унив. Варшавска 21, Београд.
98. Лешић Ђура, инж , Хем. Лабор. Бор.
99. Лисовски Михаило, инж., Кр. Милутина 39., Београд.
100. Лозанић Сима, проф. др. Хем. Институт Унив , Краљев Трг. Београд.
101. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг, Београд.
102. Лукић Емилија, дип. хем., Општинска Хем Лаб., Југовићева 1, Београд

103. Мајсторовић Милутин, хем., Хем. Лаб Упр. Држ. Мон. Кн. Михајлова. Београд.
104. Макуц Олга, др, Гундулићева 31, Загреб.
105. Макуц Јосип, проф. Гундулићева 31, Загреб.
106. Марјановић Божидар, инж., Ковница А. Д. Београд—Сењак
107. Марић Михајло, дипл. хем., Катићева 4, Београд.
108. Марјановић Божа, инж., Солана Крека—Тузла.
109. Марковић Зора, инж, Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
110. Матавуљ Петар, проф. Унив., Хем. Инст. Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
111. Матић Радомир, инж., фабр. дувана, Ниш, Црвени Крст.
112. Медић-Милошевић Никосава, дип. хем., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина. 25, Београд.
113. Микијељ Ђуро, суплент, Трг Академије. Скопље.
114. Микшић Јосип, др. Мед,-Хемиски Завод, Загреб, Шалата.
115. Милер Зденко, проф. Загреб.
116. Милојковић Бранко, дипл. хем. Благојев Камен, п. Кучево (Св. Варвара).
117. Митровић Велибор, инж., Кнез Данилова 15-I, Београд.
118. Митровић Љубиша, инж Selection Trust, Митровица.
119 Митровић Никола, инж. хем. Капетан Коче 7, Јагодина.
120 Михајловић Бисенија, инж, Држ Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
121. Мићовић В М. др., Хем. Лаб. Унив, Краљев Трг. Београд.
122. Михолић Станко, др., Држ., Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
123. Мицић-Лебедев Зорка, дип. хем, Држ. Хем Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
124. Младеновић Милош, др., Хем. Инст., Штросмајеров Трг, Загреб.
125. Младеновић Милутин, инж. Задарска ул. 6, Београд.
126. Мокрањац Момчило, др., О. Хем. Лаб, Југовићева 1, Београд.
127. Мундрић Глиша, др., Хем. Лаб. Упр. Монопола, Београд.
128. Најгебауер Виктор, инж., Пољопр. Станица, Топчидер. Београд.
129. Николајевић Војислав, инж. Хем. Лабор. Команде Ваздухопловства, Петроварадин.
130 Николајевић Ђорђе, инж., Царице Милице 9, Београд.
131. Николајевић Иванка, инж., Општ. Хем. Лаб. Југовића 1, Београд.
132. Николајевић Ружа, инж, Хем. Лаб. Г Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
133. Николајевић Стеван, инж, Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
134. Николић Влада, др., Хем, Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог. Београд.
135. Николић Вељко, др. инж. Андре Николића 17, Београд.
136. Николић Данило, инж. Глоговица з п. Салаш.
137. Николић Мирослав, дип хем., Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон, Кн. Михајлова ул. Београд.
138. Николић Предраг, инж, Фабрика Тканина, Параћин.
139. Николић Радомир, др., Војводе Богдана 8. Београд.
140. Николић Стеван, др, Пољопривредни факултет, Земун.
141. Николиш Миодраг, инж., Драже Павловића ул 5, Београд.
142. Нинић Никша, инж. Хем. Лабор. Г. Дир. Држ. Желез, Ст. Монопол 7, Београд.
143. Олејников Фјодор инж, Лаб. Мин. Грађ, Београд.
144. Павлица Душан, инж., Цеље, Цинкарна.
145. Павловић Милош, инж,, Selection Trust, Кос. Митровица.
146. Пајевић Милан, инж, Мајке Јевросиме ул. 2, Београд.
147. Пастељ Владимир, проф. гимназије, Лесковац.
148. Пејчић Драгомир, инж, Маршал Пилсудски ул. 49, Београд.
149. Петрак Слава, инж, Selection Trust, Кос Митровица.
150. Петровић Божидар, др Београд.
151. Пешић Бранко, др., Мин. Пољопривреде, Београд.

152. Пинтер Томислав, др., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата·
153. Пиртошек Фридрих, инж., Allatini Mines Ltd. п фах. Скопље.
154. Подбрежник Фран, др, Поенкарева ул. 25/IV, Београд.
155. Поповић Александар, дип. хем. Цар. Хем Лаб. Скопље.
156. Поповић Божидар, инж., Теслић, Врбаска бановина.
157. Поповић Атанасије, инж., Београд.
158. Поповић Коста, Београд.
159. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд
160. Прикић Брана, инж., Фаб. вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
161. Прикић Душан, инж., Фаб вун. ткан. К· Илић и Син. Карабурма, Београд.
162. Прокић Драгиња, инж., Упр. за Зашт Индустр. ствој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
163. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.
164. Протић Лазар, инж., Београд—Сењак, Топчидерско Брдо
165. Пушин Никола, проф. Ун, Молерова ул. 54, Београд.
166. Пушкарев Никола, инж., Београд.
167. Раденовић Иван, дип. хем, Selection Trust, Кос. Митровица.
168. Радоичић Милка, инж. Грлица 6, Сарајево
169. Радојевић Оливера, инж., Карнецијева ул., Београд.
170. Радоњић Љубинка, инж., Хем. Лаб Упр Држ. Мон, Кн. Михајлова, Београд.
171. Рајтер Иван, проф. др., Клаићева 11 В, Загреб.
172. Ракар Златко, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
173. Ранчић Правдољуб, инж., Лаб. Мин. Грађ. Београд.
174. Рашајски Славко, инж., Техн. факултет, Београд
175. Режек Адолф, дип. хем., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
176. Решовска Једвига, др., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7, Београд.
177. Риковски Илија, др., Хем. Инст Пољопр факултет, Земун.
178. Ружичка Стеван, др., Вишеградска 7, Београд.
179. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.
180. Самец Макс, проф. универз., Љубљана.
181. Седелиновић Влада, др, Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог Београд.
182. Симић Душан, инж, В. Т. З. Крагујевац
183. Симић Милош, инж. Екон. Одељ. Ген. Дир. Држ. Железн., Београд.
184. Смиљанић Мирољуб, инж. Кр. Томислава 34, Београд·
185, Соколовић Адам, проф. Сред. Техн. Школа, Загреб.
186. Сонцов Сергије, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Железн., Ст. Монопол 7, Београд.
187. Стајић Војислав, инж., Загребачка ул 7, Београд
188. Станковић Даница, дип хем, Одељ. Пореза Мин. Фин., Милоша Вел. Београд.
189. Станојевић Аца. проф., ул. Капетан Завишића (Предграђе Краљице Марије), Београд.
190. Станојевић Јулка, дип. хем, Упр за Зашт. Индуст. Свој. Мин Трг., Милоша Великог, Београд.
191. Станојевић Љубица, др., Капетан Мишића 13, Београд.
192. Стевановић Олга, инж, Страхинића Бана 82/I, Београд.
193. Степановић Стеван, инж., др., Медведа ул. 18/I, Марибор.
194. Стефановић Ђорђе, др., Чика Љубина ул. 6/III, Београд.
195. Стефановић Милица, проф Држ. Трг Акад., Београд.
196. Стефановић Михајло, инж., Солана Крека—Тузла.
197. Стојановић Озрен. др, "Изис", Загребачка ул., Београд.
198. Стојиљковић Миливоје, проф. Унив, Физ.-Хем. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.
199. Стојковић Синиша, проф, Рига од Фере ул. 7, Београд.
200. Стрелцов Лав, инж., Фабрика „Биљана", Прешернова 14, Београд.
201. Тодоровић Коста, проф. Унив, Косте Стојановића ул 1, Београд.
202. Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8, Београд.

203. Томић С. Душан, проф. Унив Румунска ул. 8, Београд.
204. Трајш Едо, Standard Oil Co, Палата Академије Наука, Београд.
205. Трамер Ернест, инж , Хигијенски Завод, Сплит.
206. Тутунџић Панта, др. инж., Козјачка ул. 23, Београд, Сењак.
207. Урошевић Драгутин, инж., Козјачка ул. 17, Београд Сењак.
208. Фећушкин Алексеј, инж., В. Т. З. Крагујевац.
209. Финци Соломон, инж., др , Страхинића Бана 39/I, Београд
210 Хајдуковић Радослав, инж , Бановина, Нови Сад.
211. Хасанагић Омер, дип хем., Хем. Лаб. Царин. на Сави, Карађорђева, Београд.
212. Хоровиц Александар, др., Медводе код Љубљане
213. Христић Павле, инж., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Бе град.
214 Чкоњовић Радмило, инж , Ломина ул. 57/II, Београд.
215. Шапкин Алексије, инж., Водоводна ул. 20, Загреб
216. Шварц Оскар, инж., Вилина Вода 39, Фаб Асфалта, Београд.
217. Шенборн Адалберт, инж., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
218. Шилов Александар, инж , Скерлићева ул. 22, Београд.
219. Шифер Александар, др., Палата Риунионе Београд.
220. Шљивић-Радовановић Јелена, др., Београд.
221. Шљивић Сретен, др. Физ. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.
222. Шокорац Драгутин, инж. пуковник, Мин. Војке м Морн., Београд.
223. Шонда Коста, инж., Косовска ул. 5, Београд.
224. Шчербаков Алаксије, проф. др. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
225. Шчербаков Никола, инж., В. Т. З. Крагујевац.

Секција Обилићево—Крушевац.

1. Андрић Дејан, инж. Крушевац
2. Бабић Миховил, инж. Крущевац.
3. Белан Антун, инж.
4. Бешлин Стеван, инж. Крушевац.
5. Гајић Стеван, инж. Косовска ул. 22. Крушевац.
6. Димитријевић Мита, инж. Крушевац.
7. Живановић Светислав. инж. Обилићева ул. Крушевац.
8. Зоц Гаврило, инж.
9. Јенић Чедомир, инж. Крушевац.
10. Караиван Николај, инж. Крушевац.
11. Максимовић Радивој, дипл. хем. Обилићево.
12. Максимовић Тома, инж Расински трг 37. Крушевац.
13. Ненадовић Милија, инж. Обилићево.
14 Павлетић Кајетан, инж. Крушевац.
15. Панковић Живан, инж.
16. Пауновић Милојко, инж. Камник.
17. Петровић Ђорђе, инж. Обилићево.
18. Поповић Бранислав, инж. Крушевац
19. Руконић Грга, инж.
20. Скубиц Карло, инж. Обилићево.
21. Солдатовић Радомир, инж. Обилићево.
22. Станојловић-Николић Даринка, инж. Топличина 6. Крушевац
23. Стојановић Првислав, инж. Крушевац.
24. Тежак Божа, инж. Крушевац.
25. Тодоровић Милан, дипл. хем. Кр. Милана, Крушевац.
26. Хациалић Сафет, инж. Пећска 12. Крушевац.
27. Царић Јурај, инж. Крушевац.
28. Цветковић Живојин, инж. Обилићева ул. Крушевац.
29. Цекић Александар, инж. Крушевац.

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.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 5. 1934. Свеска 2.

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
1934

„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 5. 1934. Свеска 2.

Oksidacijoni produkt i oksim γ-elemi kiseline

od

Miloša Mladenovića.

U jednom od ranije publikovanih radova [1]) bilo je govora o jednoj dosada nepoznatoj smolnoj kiselini, koja je izolovana iz kiselih sastojaka elemi smole. Dato joj je tada ime γ-elemi kiselina, a nađena je u elemi smoli samo u malim količinama, tako da je u ono vreme bilo omogućeno pripraviti samo čistu kiselinu, njenu kalijevu sol i acetilni derivat. Na osnovu određivanja molekularnih težina i iz rezultata elementarnih analiza izolovane kiseline i njenih derivata moglo se zaključiti sa velikom verovatnošću na bruto formulu $C_{30}H_{50}O_8$, kao i na to, da novo izolovana supstanca spada u red oksi kiselina.

Već je prilikom prve izolacije uočeno, da se ova supstanca nalazi u elemi smoli u vrlo malim količinama i da se tek dugotrajnim i mučnim frakcioniranim kristalizacijama dolazi do čistog produkta. Već je tada spomenuto da se supstanca dobija iz matičnice koja preostaje nakon izolacije glavne količine α-elemi kiseline, koja čini glavni sastavni deo kiselih tvari u elemi smoli.

U toku moga rada na istraživanju elemi kiseline uspelo mi je posle prve izolacije, da još u nekoliko mahova izolujem ovu kiselinu iz kiselih sastojaka elemi smole. Treba naglasiti da je korisni dobitak uvek bio vrlo mali a nekoliko puta mi izolacija nije pošla uopšte za rukom. Zbog toga je moguće, da ova kiselina i nije stalni sastojak elemi smole, no da se u njoj samo gdekad javlja. Tome bi u prilog govorila i ta okolnost, što je ni drugi istraživači, koji su se bavili proučavanjem elemi kiselina, nisu dosada izolovali *(Ružička, Bauer)*.

U jednoj od svojih novijih publikacija spominje *Ružička* [2])

---

[1]) Glasnik **2**, 71 (1931). [2]) Helv. Chim. Acta **15**, 1454 (1932).

među ostalim produktima dobijenim kod hidriranja elemolske kiseline i jednu kiselinu kojoj je određeno talište kod 284—287° i čije bi osobine dosta odgovarale osobinama γ-elemi kiseline. No *Ružičkina* supstanca se razlikuje od γ-elemi kiseline optičkim skretanjem. Dok γ-elemi kiselina skreće ravninu polarizacije u desno dotle *Ružičkina* elemi kiselina skreće levo. Možda se u ovom slučaju ipak radi o optičkim izomerijama jedne te iste kiseline.

Pošto je u prošloj radnji utvrđeno da je γ-elemolska kiselina tipična oksi kiselina, to je bilo za očekivati da će oksidacijom da daje bilo aldehidsku bilo pak ketonsku kiselinu. Eksperimenti koji su u tom pravcu pokušani, pokazali su da kod oksidacije zaista nastaje ketonska kiselina. Ovu kiselinu nazvao sam, prema analogiji kod kiselina iz α-reda, γ-elemonskom kiselinom. Oksidacija je vršena na isti način kao i kod α-elemolske kiseline u octenoj kiselini kod ca. 60° i sa anhidridom kromne kiseline kao sredstvom za oksidaciju. Dobijena γ-elemonska kiselina kristalizirala je u bezbojnim dugim iglicama a otapala se lako u etilnom alkoholu, acetonu, kloroformu i octenoj kiselini. Nakon višekratnog prekristalizovanja talila se konstantno kod 295° (nekorigovano), oksidacijoni je produkt davao slične obojadisane reakcije kao i γ-elemolska kiselina. Rezultat analiza kao i rezultati titracija odgovaraju bruto formuli $C_{30}H_{48}O_3$.

Radi potpuno sigurnog ustanovljivanja ketonske prirode γ-elemonske kiseline, pokušana je priredba njenog oksima. Ova je priredba na vrlo jednostavan način po metodi *Bauer-a* i *Dimokostoulos-a* [3]) uspela, te je dobijen produkt koji je kristalisao u dugim bezbojnim iglicama. Otapao se dosta teško u etilnom alkoholu, acetonu i ledenom octu. Nakon višekratnog prekristalizovanja talio se produkt konstantno kod 273° (nekorigovano). Pomoću titracije je određena ekvivalentna težina a rezultati tih određivanja zajedno sa rezultatima elementarne analize odgovaraju bruto formuli $C_{30}H_{49}O_3N$. Obojene reakcije oksima su iste kao i u ketonske kiseline samo znatno intenzivnije.

Delovanjem dušičnate kiseline [4]) na oksim dobijena je čista γ-elemonska kiselina. Da se radi zaista o identičnim supstancama, utvrđeno je određenjem pomešanog tališta koje je ostalo nepromenjeno, zatim obojenim reakcijama, te konačno elementarnim analizama. Pošto je oksim γ-elemonske kiseline znatno teže topiv

---

[3]) Arch. Pharmaz. **269**, 218 (1931). [4]) Glasnik **3**, 209 (1932).

od same γ-elemonske kiseline, to se mnogo lakše dolazi do čiste elemonske kiseline preko njenog oksima, no direktno iz smese nakon provedene oksidacije γ-elemi kiseline.

Pošto su istraživanja *Mladenovića* i *Lieb-a* utvrdila, da je novo izolovana kiselina iz nativne elemi smole oksi kiselina, to je potrebno i nomenklaturu za ove produkte dovesti u sklad sa nomenklaturom, koja je provedena kod α-elemi kiseline. Iz tog razloga treba ime γ-elemi kiseline zameniti sa γ-elemolskom kiselinom, a odgovarajući oksidacijoni produkt nazvati γ-elemonskom kiselinom.

Eksperimentalni deo.

Pripremanje γ-elemonske kiseline.

1 g γ-elemi kiseline je otopljeno u približno 30 ccm ledenog octa i u ovu otopinu, koja je zagrejana na ca. 60° u vremenu od 5 minuta uz neprestano mešanje dodana isto na 60° zagrejana otopina od 0,4 g anhidrida kromne kiseline u 15 ccm ledenog octa. Zeleno obojena tečnost je ostavljena da se ohladi, no iz hladne otopine nije se ni nakon dužeg stajanja izlučio talog. Otopina je stoga ulita u mnogo vode te se izlučio zelenkasto obojeni, pahuljasti talog. Talog je odfiltrovan, izapran dobro sa vrućom vodom i sušen na zraku. Suha je supstanca prekristalizovana naizmenično iz alkohola i acetona, sve dok nije davala konstantno talište kod 295°. Produkt kristališe u bezbojnim, dugim iglicama a topi se i u alkoholu i u acetonu prilično lako. Otopi li se nešto malo supstance u kloroformu, kome se doda nekoliko kapi anhidrida octene kiseline i smesa podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom nastaje na dodirnoj površini dvaju slojeva odmah smeđe-crveni prsten, koji nakon nekog vremena prelazi u crveno-ljubičasto. Otopi li se pak samo u anhidridu octene kiseline i podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, nastaje na dodirnoj površini odmah intenzivno crveni prsten, koji ostaje duže vremena.

Za analize uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

Titracija: 5,685 mg supstance otopljeno je u ca. 10 ccm alkohola, koji je prethodno neutralizovan sa n/100 NaOH uz indikator fenolftalein, te je potrošeno 1,21 ccm n/100 NaOH. — Za 6,240 mg supstance potrošeno je uz iste okolnosti 1,40 ccm n/100 NaOH.

Izračunato za 1 COOH skupinu: 9.86%; nađeno: 9,58 i 10,10%.
Izračunata molekularna težina: 456,38; nađena: 470 i 445.
2,605 mg supstance daje 7,52 mg CO_2 i 2,400 mg H_2O
4,047 „ „ „ 11,67 „ „ i 3,700 „ „
Izračunato za $C_{30}H_{48}O_8$: C 78,88%, H 10,60%.
Nađeno: „ C 78,73 i 78,75%, H 10,31 i 10,24%.

Oksim γ-elemonske kiseline.

Uzeto je 0,6 g γ-elemonske kiseline i otopljeno u alkoholu. Ovoj otopini dodato je 0,2 g hidroksilaminklorhidrata i 0,3 g staljenog natrijevog acetata (obe substance otopljene u sasvim malo vode). Smesa je zatim kuvana na vodenoj pari 2 sata, te nakon toga ohlađena. Iz otopine se u dosta znatnoj količini izlučila kristalinična tvar. Talog je odfiltrovan, nekoliko puta izapran naizmenično sa alkoholom i vodom te sušen na povišenoj (oko 90°) temperaturi. Talište produkta, koji je na ovaj način čišćen, bilo je kod 268° (nekorigovano). Ovaj je produkt još nekoliko puta prekristalizovan iz alkohola sve dok se nije dobilo konstantno talište koje leži kod 273° (nekorigovano). Oksim kristališe u tankim i bezbojnim iglicama. Otapa se dosta teško u etilnom alkoholu, acetonu i ledenom octu.

Iz alkoholne matičnice dobija se još izvesna količina oksima tako, da se matičnica izlije u vodu, nastali pahuljasti talog odfiltruje, sa vodom dobro ispere, te konačno sušeni produkt iz alkohola prekristalizuje

Otopi li se nešto supstance u kloroformu i otopini doda nekoliko kapi anhidrida octene kiseline, te podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, pojavi se na dodirnoj površini narandžasto-crveni prsten, koji naskoro poprimi tamno-crvenu boju. Otopi li se nešto malo supstance samo u anhidridu octene kiseline i podlije sa koncentrovanom sumpornom kiselinom, nastaje na dodirnoj površini odmah trajan intenzivno crveno obojeni prsten.

Za analize uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

Titracija: 6,330 mg otopljeno je u ca. 10 ccm alkohola, koji je prethodno neutralizovan sa n/100 NaOH uz indikator fenolftalein, te je potrošeno 1,33 ccm n/100 NaOH. — Za 5,769 mg supstance potrošeno je uz iste okolnosti 1,25 ccm n/100 NaOH.

Izračunato za 1 COOH skupinu: 9,55%; nađeno 9,46 i 9,75%.
Izračunata molekularna težina: 471,4; nađena: 476 i 462.
3,560 mg supstance daje 9,93 mg CO_2 i 3,37 mg H_2O.
Izračunato za $C_{30}H_{49}O_8N$: C 76,37%; H 10,48%
Nađeno: C 76,07% i H 10,60%.

Cepanje oksima γ-elemonske kiseline.

0,3 g oksima otopljeno je u alkoholu, te u vruću otopinu dodato 0,2 g natrijevog nitrita otopljenog u malo vode. Uz neprestano zagrevanje na vodenoj kupelji dodavano je postepeno nekoliko ccm ledenog octa sve dok se više nije razvijao nikakav plin. Nakon toga je smesa ohlađena, izlita u vodu, nastali talog odfiltrovan, sa vodom dobro izapran, sušen, te konačno iz alkohola prekristalizovan. Prekristalizacija je vršena sve dotle, dok se nije dobio produkt sa konstantnim talištem. Talište je određeno kod 295° (nekorigovano). Pomešano talište ove supstance sa γ-elemonskom kiselinom ostaje nepromenjeno. I obojadisane reakcije su iste kao i kod γ-elemonske kiseline.

Za analizu uzet je produkt koji je sušen u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

Titracija: 5,840 mg supstance otopljeno je u 10 ccm alkohola koji je prethodno neutralizovan sa n/100 NaOH uz indikator fenolftalein, te je potrošeno 1,26 ccm n/100 NaOH.

Izračunato za 1 COOH skupinu: 9,86%; nađeno: 9,71%.

IZVOD.

γ-elemi kiselina, koja se u elemi smoli nalazi u neznatnim količinama, podvrgnuta je daljnjem istraživanju. Priređen je njen oksidacijoni produkt, zatim oksim oksidacijonog produkta, te konačno cepanjem oksima ponovno izolovan oksidacijoni produkt. Analizama i određivanjem ekvivalentne težine potvrđena je prvobitno postavljena formula za γ-elemi kiselinu. Predložena je nova nomenklatura za samu kiselinu i njene derivate, analogno nomenklaturi provedenoj kod elemi kiselina iz α-reda.

Zusammenfassung.

Oxydationsprodukt und Oxim der γ-Elemisäure.

von

Miloš Mladenović

Die in dem Elemiharze nur in kleinen Mengen aufgefundene γ-Elemisäure, wurde einer weiteren Prüfung unterzogen. Es

wurde ihr Oxydationsprodukt und dessen Oxim dargestellt, sowie durch Spaltung des Oxims wieder das Oxydationsprodukt zurückerhalten. Durch die Bestimmung des Aequivalentgewichtes, sowie durch die Analysenergebnisse, wurde die früher aufgestellte Formel für die γ-Elemisäure bestätigt. Es wird auch eine neue Nomenklatur für die Säure selbst, wie auch für ihre Derivate entsprechend der Nomenklatur bei der γ-Elemisäurereihe, vorgeschlagen.

Iz medicinsko kemijskog Instituta Univerziteta u Zagrebu. Upravnik prof. Dr. F. Bubanović.

Primljeno 30 oktobra 1934.

Kemijska analiza zemno-alkalične kiselice u Očeslavcima

od

Stanka Miholića.

Kiselice u sjevero-zapadnom dijelu države poređale su se sve u nekoj udaljenosti od starog pohorskog masiva i stoje s njim nesumnjivo u nekoj genetskoj vezi. Mi ih možemo da podijelimo u dvije grupe: jugoistočnu i sjeveroistočnu. U prvu spadaju kiselice Gabernika[1]), Kostrivnice[2]) i Rogaške Slatine, u drugu kiselice Slatine Radenci[3]), Boračove[4]) i Slovenskih gorica. Obje se grupe razlikuju svojim tektonskim odnosima, svojim kemijskim karakterom, a i svojom genezom. Teren između pohorskog masiva s jedne strane i starog zagrebačkog masiva s druge bio je izvrgnut u miocenu i pliocenu tektonskim dislokacijama, čije posljedice vidimo u miocenskoj tektonskoj pukotini na južnom podnožju Ivančice[5]) karakterizovanoj nizom terma (zagorska termalna linija), pa u pliocenskoj tektonskoj pukotini na južnom podnožju Boča karakterizovanoj nizom kiselica (donatova linija). Dok spomenute dislokacije u predjelu, koji nas interesuje, imaju u glavnom smjer WSW-ENE[6]), dotle dislokacije sjeveroistočno od pohorskog masiva imadu pretežito SW-NE smjer i označuju pravac, duž kojeg je panonska arhajska masa potonula u dubinu. Prvu dislokaciju označuje gorski rub, koji štajerske Alpe dijeli od mladotercijarnih brežuljaka i teče od Friedberg-a do Voitsberg-a u NE-SW pravcu, odatle u N-S pravcu prema Eibiswaldu i konačno u W-E pravcu prema Leutschach-u[7]), a nastalu je u miocenu, druga nešto dalje prema jugoistoku obilježena je efuzijama bazalta u području Kapfenstein, Steinberg

---

[1]) Glasnik Hem. društ. Kralj. Jug. 2, 33 (1931). [2]) Ibid. 1, 25 (1930). [3]) Ibid. 3, 165 (1932). [4]) Ibid. 3, 43 i 217 (1932). [5]) Ibid, 3, 92 (1932). [6]) Jahrb. der geol. Bundesanst. 80, Tabela XXVI (1930). [7]) F. Heritsch, Geologie von Steiermark, 2. A. Graz 1922. Str. 202.

kod Feldbach a, Kindberg, Hochstraden i Klöch i rasjedom u pravcu Wildon-Spielfeld[8]), a nastala je u pliocenu. Prva dislokacija karakterizovana je termama (Tobelbad), a druga nizom kiselica (Sulz, Gleichenberg, Sulzegg-Sauerbrunn, Radkersburg, Kalsdorf i Hensberg). Da se ta pliocenska dislokacija produžuje prema jugu i na desnoj obali Mure na jugoslavenskom području, dokaz su nam prvo kiselice Slovenskih gorica, a drugo njihova alpinska (Pb, Zn) metalizacija[9]).

U kemizmu kiselica jedne i druge grupe postoje također interesantne razlike. Kod jugoistočne grupe pojedine mineralne vode pokazuju katkad sasvim suprotan karakter, akoprem su im vrela udaljena možda jedno od drugog tek koju desetinu metara (na pr. Aleksandrovo i Matildino vrelo u Gornjem Gaberniku[10]), iz čega moramo da zaključimo, da se mineralna voda javlja u diskretnim žilama. Kod sjeveroistočne pak grupe pojedine su mineralne vode na velikom prostoru međusobom po svom kemijskom karakteru vrlo slične. Razlike, koje postoje među njima očituju se samo u različitoj koncentraciji, odnosno u većoj ili manjoj primjesi površinske vode. Ovdje se mineralna voda javlja kao podzemna voda na relativno velikoj površini. U području Slovenskih gorica ima predjela, u kojima gotovo svako vrelo daje mineralnu vodu, dok vlada oskudica na vodi za piće[11]).

I u genezi mineralne vode postoji razlika između kiselica jugoistočne i sjeveroistočne grupe. Dok sam za prve pokušao da dokažem[12]), da su čisto vadoznog podrijetla, dotle bi za kiselice druge grupe, bar za plinsku komponentu (ugljični dvokis) mogli pretpostaviti juvenilno podrijetlo. *Hinterlechner*[13]) smatra i vodu juvenilnog podrijetla i to radi sadržaja na fluoru, koji je određen u mineralnoj vodi u Petanjcima, a i radi litija, koji je određen u većini mineralnih voda ovog područja. Po mome mišljenju ni jedan ni drugi argument nije dovoljno jak, da utvrdi juvenilno podrijetlo tih mineralnih voda. Ispitivanja *C. S. Boruff*-a i *G. B. Abbott*-a[14]) pokazala su, da je fluor u prirodnim vodama na da-

---

[8]) Ibid. S. 210. [9]) Glasn. Hem. društ Kralj Jug. **4**, 107 (1933). [10]) Ibid. **2**, 52 (1931). [11]) Mitteil d. Naturw. Vereines f. Steiermark, **29**, 272 (1892). [12]) Glasn. Hem. društ. Kralj. Jug. **2**, 33 (1931), [13]) Dr. K. Hinterlechner, Ueber die geologischen Verhältnisse in der Umgebung des Kurortes Slatina Radenci. Festschr. anl. des 50 jähr. Best. d. Kuranst. Slatina Radenci. Maribor. S. 11. [14]) Indust. and Engin. Chem. Analyt. Edit. **5**, 236 (1933).

leko raširen, pa da primjerice riječne i bunarske vode u državi Illinois sadržavaju 0,2—0,7 miligrama fluora u litri, dok Petanjska Slatina sadrži samo 0,1 miligrama fluora u litri. Ni prisutnost litija nije dovoljan kriterij, da zaključimo, da se radi o juvenilnoj vodi, jer litij nalazimo i u mnogim jodnim vodama, koje sigurno nisu juvenilnog podrijetla. Tako mineralna voda u Sisku po analizi *O. Hackl*-a [15]) sadržaje 0,1 mg, voda iz vrela Gindlhumer u Wellsu po analizi *H. Ducke*-a [16]) 0,1 mg, a voda kupališnog vrela u Szejku po analizi *Lengyel*-a [17]) 1,8 mg litija u litri. Prisutnost fluora i litija u kiselicama sjeveroistočne grupe možemo lako da protumačimo i na drugi način. Voda se tu javlja i djelomice mineralizira u pijescima, koji se pretežito sastoje iz kremenih zrnaca, ali sadržavaju i tinjaca [18]). Uz obične vrste tinjca (biotit i muskovit) lako može da se u pijesku nađe i lepidolit, koji sadržaje litija, pa turmalin, topaz i apatit, koji sadržaju fluora. Voda zasićena ugljičnim dvokisom rastvara te minerale, pa tako možemo na lak način da objasnimo sadržaj na fluoru i litiju u pohorskim kiselicama sjeveroistočne grupe. Naprotiv Pb-Zn metalizacija tih mineralnih voda vodi nas do zaključka, da je voda djelomice bila u kontaktu sa žicama, u kojima su se prilikom tektonskih promjena u miocenu hidrotermalnim putem staložile rudače olova i cinka, a te žice moramo da očekujemo na razmjerno malenoj dubini.

Drugi momenat, koji govori protiv juvenilnog podrijetla vode u tim kiselicama, je činjenica, da im je temperatura tek za 1,35—2,9° C viša od srednje godišnje temperature mjesta, gdje izviru [19]). Uzevši u obzir normalni geotermijski gradijent, voda dolazi iz dubine od 40—100 m. Da većina kiselica imade temperaturu, koja srednju godišnju temperaturu mjesta samo malo prelazi i da se kod njih ugljikov dvokis sastaje s vodom u blizini zemljine površine, istakao je već *G. Bischof* [20]). Zbog toga držim, da je ispravno mišljenje *C. Šlebingera* [21]), da je voda tih kiselica vadoznog podrijetla, ali se ne bi mogao složiti s njegovim mišljenjem, da mjesto mineralizaciji kiselica valja da tražimo u bazaltnim i andezitnim stijenama [22]), koje bi iz navedenih raz-

---

[15]) Analiza u rukopisu. [16]) Österr. Bäderbuch, 1928, S. 229. [17]) C. Engler — H. Höfer, Das Erdöl. Sv. I. 1909. Tabela I./11. [18]) Hinterlechner, l. c. S. 6. [19]) Ibid. S. 11. [20]) G. Bischof, Lehrb. der chem. und physik. Geologie, I. 1847 S. 291, [21]) Izvestje Muzejsk. društ. v Mariboru, 1, 30 (1932). [22]) Ibid. 1, 41 (1932).

loga morale ležati vrlo plitko pod površinom zemlje, zašto za sad nemamo baš nikakovih podataka.

Da ugljikov dvokis u kiselicama sjeveroistočne grupe s druge strane nije istog podrijetla kao i mineralna voda, pa da se prema tome vjerojatno radi o ekshalacijama juvenilnog ugljikovog dvokisa, mogli bi zaključiti iz činjenice, koju je zabilježio *Hinterlechner*[23]), da se naime u brežuljcima između doline rijeke Mure i potoka Ščavnice javljaju mjestimice mofete, kao na pr. na cesti, koja iz Gornjih Ivanjšovaca vodi u Stavešince, pa u samom mjestu Gornji Ivanjšovci[24]).

Mehanizam postanka kiselica sjeveroistočne grupe bio bi prema tome taj, da se juvenilni ugljikov dvokis dižući se iz većih dubina u dubini od 40—100 metara sastaje sa vadoznom podzemnom vodom, koja se javlja u vodonosnim slojevima, otapa se u njoj i djelujući kemijski na kamenje vodonosnog sloja daje mineralnu vodu.

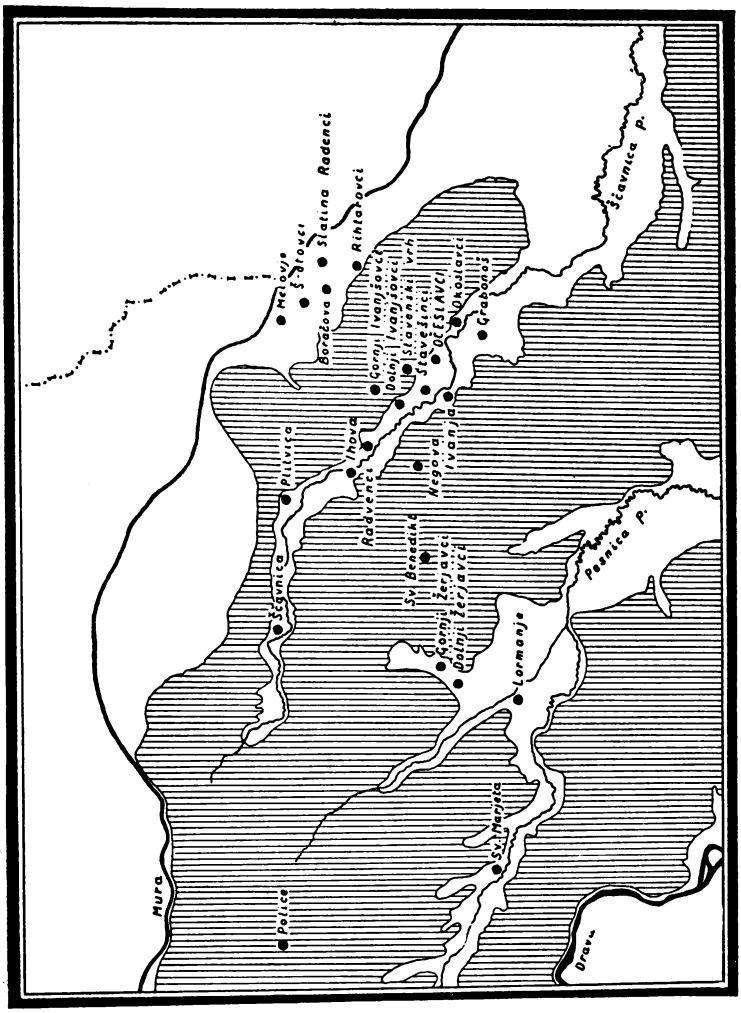
Geološka literatura Slovenskih gorica dosta je oskudna[25]). Od geoloških karata većega mjerila imamo još uvijek samo geološku kartu Štajerske od *D. Stura* iz g. 1865. u mjerilu 1:288.000. Specijalna karta u mjerilu 1:75.000 postoji u rukopisu, ali nije još štampana, premda su okolni listovi gotovo svi od reda izišli. *K. Hinterlechner* objavio je geološku skicu jednog dijela Slovenskih gorica u mjerilu 1:100.000[26]). Prvi kratki geološki prikaz dao je *D. Stur*[27]). Iz g. 1890. potječe rukopisni prikaz *H. v. Höfer*-a[28]), a iz g. 1931. kratki rukopisni prikaz *A. Tornquist*-a. Konačno je g. 1932. objavio *K. Hinterlechner* geološki prikaz Slovenskih gorica u Spomenici, koju je izdala uprava Slatine Radenci povodom pedesetgodišnjice lječilišta[29]).

Masu Slovenskih gorica čini mladji tercijar (sarmat i pontikum), koji obuhvaća gotovo sav iscrtani teren na našoj sl. 1. (str. 67), a sastoji se iz slojeva gline i lapora, među kojima se javlja vapnenac i pješčenjak. U dolini rijeke Mure javljaju se na desnoj obali diluvijalni nanosi od Gornje Radgone do ispod sela Radinci, a sastoje se iz izmjeničnih slojeva gline, te sitnijeg i krupnijeg pijeska i šljunka. Konačno susrećemo u dolini rijeke

---

[23]) Hinterlechner, l. c. S. 18. [24]) Ibid. Str. 17. [25]) Ibid. S. 3 [26]) Ibid. S. 2. [27]) D. Stur, Geologie der Steiermark. 1871. S. 602. [28]) Djelomice objavljen u djelu: Dr. J. Höhn, Bad Radein in Steiermark und seine Quellen. 2. A. 1909. U 3. izdanju iz g. 1914. taj je prikaz nažalost izostavljen. [29]) Hinterlechner, l. c. S. 3.

Mure, kao i u dolinama s njome paralelnih potoka Ščavnice i Pesnice i aluvij u vidu sitnog pijeska i krupnijeg šljunka.



Kiselice Slovenskih gorica.
Mjerilo 1:300.000. Iscrtana ploha prikazuje brdovit teren.

Kiselice javljaju se dijelom u aluviju, a dijelom u diluviju, rjeđe u tercijaru (Gornji Ivanjšovci, Stavenski vrh, Police, Sv. Benedikt i Negova). Glavni su vodonosni slojevi pijesak i vapnenac, pa prema karakteru vodonosnog sloja dolaze i dvije vrsti kiselica: alkalične i zemnoalkalične. Od tih spadaju među alkalične kiselice prije opisana vrela u *Slatini Radenci* i *Boračovi*, pa zatim kiselice u *Melovju* (Tabela I, 1), *Šratovcima* (Tabela I,2) i

Rihtarovcima, koja se sva nalaze u dolini rijeke Mure [80]), a među zemnoalkalične kiselice vrela, koja se javljaju dalje prema zapadu: *Gornji Ivanjšovci* i *Stavenski vrh* u brdovitom terenu između Mure i Ščavnice; *Sčavnica*, *Plitvica*, *Ihova*, *Radvenci* (Tabela 1, 3), *Dolnji Ivanjšovci* (Tabela I, 4), *Stavešinci*, *Ivanjci*, *Očeslavci* (Tabela I, 5), *Okoslavci* i *Grabonos* u dolini potoka Ščavnice; *Police*, *Sv. Benedikti*, *Negova* u brdovitom terenu između Ščavnice i Pesnice, te konačno *Sv. Marjeta*, *Lormanje*, *Gornji Žerjavci* (Tabela I, 6) i *Dolnji Žerjavci* u dolini potoka Pesnice.

1. Melovje. Analiza Prof. Dr. Godeffroy-a iz g. 1886. (Izvestje Muz. društva v Mariboru, **1**, 42—43 (1932).

2. Šratovci. Analiza Prof. Dr. A. F. Reibenschuh-a iz g. 1900. (Ibid. S. 41).

3. Radvenci. Analiza Dr. J. Mitteregger-a. Mitt. des Naturw. Ver. f. Steiermark, **29**, 273 (1892)).

4. Dolnji Ivanjšovci. (Izvestje Muz. društva v Mariboru, **1**, 46 1932).

5. Očeslavci. Analiza Prof. Dr. A. F. Reibenschuh-a iz g. 1885. (Mitt. des Naturw. Ver. f. Steiermark, **21**, 188 (1884).

6. Gornji Žerjavci. Analiza C. kr. općeg zavoda za istraživanje životnih namirnica u Grazu iz g. 1907. (Österr. Bäderbuch. Wien 1914. S. 250).

TABELA I.

	1	2	3	4	5	6
Na	33.22	34.65	5.08	6 20	24.87	6.88
K			0 66		2.02	1.12
Li			0 02		0.01	
NH_4						0.41
Ca	3 64	3.77	26.40	33.01	10.51	19.89
Mg	1.31	1.47	3.79	0.62	2.65	7.47
Cl	3.95	4.28	0.09	0.89	6.04	0.22
SO_4	18.86	8.91	1.19	0.66	3 94	0.67
CO_3	38.69	45 50	55.81	57.92	49.08	58.85
PO_4	0.12	0.52				
SiO_2		0.18	2.76	0.60	0.50	3.80
Al_2O_3	0.04		1.07		0.03	0.23
Fe_2O_3	0.17.	0.72	0.96	0.10	0.35	0.46
Org. tvar.			2.17			
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Salinitet	2.893	2.862	1.455	1.838	3.874	1.765
Slob. CO_2	1.791		2.048	1.141	2.394	2.221
Temperat.			12 5°		11.7°	12°

[80]) Izvest. Muz. društ. v Mariboru, **1**, 40 (1932).

Od kiselica, koje izviru u Slovenskim goricama istražena je najprije kao historijski najinteresantnija i ekonomski najvažnija kiselica u *Očeslavcima*. Vrelo izvire u dolini potoka Ščavnice na sjevernom rubu aluvijalne ravnice na 100 metara od ceste. Visina nad morem iznaša 220 metara (mjerena kompenziranim aneroid-barometrom). Najstarija kaptaža otkrivena je g. 1883.[81]) u dubini od 8,5 m., a sastojala se iz drvenog okvira, koji je u gornjem dijelu pougljenio, a u donjem dijelu okamenio. U tom sloju nađeni su rogovi orijaškog jelena (Cervus megaceros), pa oruđe iz neolitičke dobe. Prema tome je vrelo u Očeslavcima najstarije mineralno vrelo u državi, za koje imamo podatke, da ga je čovjek kaptirao i njime se služio. U gornjim slojevima nađeno je oružje iz željeza. Na najstarijem drvenom okviru podignut je kasnije bunar iz suho položenog kamena, koji je g. 1859. ozidan. Sadanja kaptaža podignuta je g.1883., a sastoji se iz okruglog bunara, vanjskog promjera 1,42 m., unutarnjeg 0,79 m., a dubine 10 m. Kako se bunar sada ne upotrebljava, to mu je gornji otvor betonom zatvoren. S južne strane otiče pretičak vode kroz željeznu cijev.

Temperatura vode mjerena kod izlijeva 22. septembra 1931. iznašala je 12,2° C. Uzorci vode za analizu uzeti su nekoliko dana kasnije. Voda je bistra, bez mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije alkalične (lakmus). Kemijski sastav vode prikazuje analiza na str. 70.

Usporedimo li ovu analizu sa starijom analizom *A. F. Reibenschuh-a* iz g. 1885. (Tabela 1, 5), razabiremo, da je vrelo kroz gotovo pedeset godina sačuvalo potpuno konstantan sastav. Po svom kemijskom sastavu voda ide u red mješovitih (alkaličnozemnoalkaličnih) kiselica. Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu karakterizuje sastav **natrij, kalcij, bikarbonat.** Ukupna koncentracija $N/1000 = \mathbf{139{,}6}$. Na 39,1; *Ca* 10,1; *Mg* 4,0; *Cl* 6,4; HCO_3 60,3. Reakcija alkalična. Po *Kenett*-ovoj klasifikaciji spada voda među **natronove vode** tipa

$$5{,}57\,(69{,}9)\,\mathbf{N}_{57,4}\,\mathbf{k}_{29,0}\,(m_{9,2}\,\lambda) + \frac{\beta}{\alpha}\,CO_2\,.$$

---

[81]) Mitt. d. Naturw. Ver. Stelermark, **21**, 183 (1884).

Analiza vrela u Očeslavcima.

Spec. težina: 1.00506 (kod 0°/0° C). Temperatura: 12.2° C.

1 kg vode sadržaje				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola	milivala	
Kationa:				Na 24.35
Natrija ($Na^{\cdot}$)	0.8996	39.11	39.11	K 2.399
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.08850	2.263	2.263	Li 0.0298
Litija ($Li^{\cdot}$)	0.001102	0.1588	0.1588	Ca 10.99
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.4059	10.13	20.26	Mg 2.617
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.09676	3.979	7.958	Sr 0 0322
Stroncija ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0 001189	0.0136	0.0271	Mn 0 0002
Barija ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0.0000004			Zn 0.0012
Mangana ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0.0000084	0.0002	0.0004	Pb 0.0003
Cinka ($Zn^{\cdot\cdot}$)	0.0000451	0.0007	0.0014	Cl 6.156
Olova ($Pb^{\cdot\cdot}$)	0.0000110	0.0001	0.0002	Br 0.0117
			69.78	J 0.0045
Aniona:				SO_4 3.825
Hlora (Cl')	0.2276	6.418	6.418	CO_3 49.03
Broma (Br')	0.000433	0.0054	0.0054	SiO_2 0,5302
Joda (I')	0.000166	0.0013	0.0013	TiO_2 0.0011
Sulfata (SO_4'')	0.1447	1.506	3.012	Al_2O_3 0.0131
Hidrokarbonata (HCO_3')	3.682	60.34	60.34	Fe_2O_3 0.0067
			69.78	100.00
Koloidalno otopljenih oksida:				Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Kremičnog oksida (SiO_2)	0.01960	0.[illegible]250		
Titanovog oksida (TiO_2)	0.0000 9	0.0005		
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.000484	0.0047		
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.000249	0.0016		
Ukupno:	5.568	124.3		3.697
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	3.697			
Isparni preostatak:	3.743			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	4.865			
Nađeno analizom:	4.921			
Slobodan ugljikov dvokis (CO_2)	2 357			

Zusammenfassung.

Chemische Analyse des Säuerlinges in Očeslavci (Sulzdorf).

von

Stanko Miholić.

Der alkalisch-erdalkalische Säuerling in Očeslavci (Sulzdorf) im Gebiete Slovenske gorice (Windische Büheln), den im Jahre 1885 A. F. Reibenschuh zum ersten Male analysierte[32]), wurde einer Neuanalyse unterworfen, wobei ausser den von Reibenschuh gefunden Bestandteilen noch Strontium, Barium, Mangan, Zink, Blei, Brom, Jod und Titan bestimmt wurden. Die beiden Analysen stimmen sehr gut überein. Das Mineralwasser gehört dem alpinen Vererzungstypus an[33]).

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 23 avgusta 1934 g.

---

[32]) Mitt. d. Naturw. Ver. f. Steiermark. **21**, 188 (1884). [33]) Vgl. Chemie der Erde. **8**, 440 (1934).

Утицај хартије за цеђење на p_H-при колориметриском одређивању реакције земљишта.

од

Виктора К. Нејгебауера.

Познато је, да се хартије за цеђење не понашају према течностима које се кроз њих филтрирају, као неутрална тела. Хартије за цеђење обично повећавају концентрацију водоникових јона тих течности. Ово повећавање концентрације *H*-јона у филтратима зависи од квалитета употребљених хартија за цеђење, од услова под којима се хартије за цеђење чувају и од карактера течности које се кроз филтре филтрирају. Сем филтара, на повећавање концентрације *H*-јона у филтратима може утицати и CO_2 из ваздуха.

Овим се чињеницама у извесним стручним књигама, које третирају колориметриске методе одређивања p_H, не поклања довољно пажње[1]), а у неким делима познатих писаца утицај филтара уопште се не спомиње. *H. Kappen*[2]), у својој монографији о земљишном ацидитету, као и у одељку о земљишној киселости, при опису квантитативног одређивања реакције земљишта колориметриском методом истина каже да треба да се узме најчистија хартија за филтрирање — квантитативни филтри, али ништа не говори о поменутом дејству филтара у смислу повећавања концентрације *H*-јона у филтратима. Због тога није довољно разумљива реченица *Kappen*-а, где каже, да се први делови филтрата одбацују. Исто тако *Kappen* при опису колориметриске методе одре-

---

[1]) H. Kappen, Die Bodenazidität. S. 47, 52 (1929). J. König, Untersuchung landwirt. u. landw. gewerblich wichtiger Stoffe, Bd. I, S. 101—102 (1923). J. König, Die Ermittelung des Düngerbedarfs des Bodens. S. 15 (1929).

[2]) H. Kappen, Blanck'sches Handbuch der Bodenlehre, Bd. VIII. S. 335, 340 (1931).

ђивања p_H не спомиње довољно јасно утицај CO_2 (наводи само, да се употребљава чиста дестилисана вода). У продужењу описа горње методе *Kappen* наводи, да се у место филтрирања може применити пипетирање бистре течности после седиментације мутљага и центрифугирање. Од метода пипетирања *Kappen* наводи у свом делу методу *Walpole*-а, према којој се водени екстракт пробе земљишта пипетира после стајања од 24 часа.

Наводећи различите начине добијања бистре течности воденог екстракта пробе земљишта (филтрирање, пипетирање, центрифугирање), у којој се врши одређивање p_H, *Kappen* не улази у оцену појединих начина, као и у разлоге због којих су поједини испитивачи те различите начине примењивали. Исто тако у одељку о ацидитету размене са неутралним солима и одређивању тог ацидитета титрисањем по *Daikuhara*-у [8]), *Kappen*, иако се задржава дуже на радовима овог испитивача, не наводи разлоге због којих је *Daikuhara* примењивао пипетирање соног екстракта.

Поред испитивача који нису поклањали никакве пажње питању утицаја филтара на реакцију филтрата *(J. König)* или нису тај утицај довољно истакли, налазимо цео низ испитивача који су горњу појаву узимали у обзир и предложили начине како би се сузбио тај утицај.

И. П. Ремезов [4]) испира филтре № 602 Schleicher-Schüll на Бихнеровом левку врућом, прокуваном, дестилисаном водом. После испирања и сушења, *Ремезов* их чува у боцама са брушеним запушачима ван утицаја лабораториских гасова. Као што ћемо видети даље, ми нисмо постигли успех испирањем филтара дестилисаном водом.

O. Arrenius [5]) препоручује при одређивању p_H водених екстракта пробе земљишта, употребу најчистије хартије за филтровање (Munktells Berzeliusfilter-a) и преношење по могућству што веће количине земље на филтар. Према *Arrenius*-у пуферно дејство земљишта је много јаче од пуферне способности филтара, што уклања опасност од дејства филтара на реакцију филтрата. Да би се ипак избегло дејство

---

[3]) G. Daikuhara. Bull. Imp. Centr. Agr. Exper. Stat. Japan **2**, 18.

[4]) И. П. Ремезов, Колорим. одређ. p_H при испитив. земљишта. Москва 1926 (на руском). [5]) O. Arrenius, Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung, **3**, 139 (1924).

филтара на p_H у филтрату *Arrenius* препоручује, да се прве капи филтрата или проспу, или да се понова врате на филтар.

По O. *Lemmermann*-у [6]) преношење веће количине земље на филтар спречава и утицај CO_2 из ваздуха на реакцију филтрата.

М. К. Домонтович [7]) препоручује за добијање воденог екстракта пробе земљишта центрифугирање, а у случају примене филтровања употребу квантитативних филтара и њихово претходно испитивање у погледу утицаја на реакцију филтрата. *Домонтович* такође указује на потребу преношења што веће количине земље на филтар ради сузбијања утицаја филтара и CO_2 из ваздуха. Али код њега не налазимо ништа о просипању првих делова филтрата.

H. Wiessmann [8]) даје у свом практикуму методу одређивања реакције земљишта у *n*-KCl-раствору усвојену од Савеза немачких пољопривредних огледних станица, где се сматра довољном гаранцијом против дејства филтара на промену реакције филтрата, преношење што веће количине земље на филтар и просипање првог дела филтрата.

Разумљиво је, да је опасност од повећавања концентрације *H*-јона у филтратима у толико већа, у колико је слабија пуферна способност течности која се цеди.

Водени екстракт, као и екстракт пробе земљишта у *n*-KCl-раствору су течности са слабом пуферном способношћу. *Lemmermann* [9]) сматра екстракт киселих земљишта у *n*-KCl-раствору као боље пуферисан од воденог екстракта истих земљишта, због присуства у KCl-екстракту $AlCl_3$, који има извесну пуферну способност. У KCl-екстрактима неутралних и алкалних земљишта то није случај, јер они не садрже $AlCl_3$.

Ради приказивања утицаја филтара на повећавање концентрације *H*-јона у филтратима, наводимо неколико наших огледа. Испитани су ови случајеви:

---

[6]) O. Lemmermann u. L. Fresenius, Zeitschr. f. Pflanzenern. und Düng. **3**, 249 (1924). [7]) М. К. Домонтович, Одређ. концентр. водоник. јона. Москва. 1926 (на руском). (Аутор наводи као изворе: J. M. Kolthoff-a, M. Clark-a, L. Michaelis-a, S. P. Sörensen-a, K. Linderström-Lang-a, E. Billmann-a, H. Christensen-a, T. Jensen-a и др.). [8]) H. Wiessmann, Agrikulturchemishes Praktikum, Quant. Anal. (1926). [9]) l. c.

1. Промена реакције неутралне ($p_H 7$) дестилисане воде и неутралног *n*-KCl-раствора после пролаза кроз разне филтре при једном пуњењу.

2. Промена реакције горњих течности (дест. воде и *n*-KCl-раствора) после пролаза кроз филтре, који су претходно више пута били испрани истим течностима.

3. Промена реакције *n*-KCl-раствора при пролазу кроз филтар, који је претходно више пута био специјално испран дестилисаном неутралном водом (при једном пуњењу филтра).

4. Метода колориметриског одређивања p_H земљишта у екстракту *n*-KCl-раствора, која је усвојена од Савеза немачких пољопривредних огледних станица и у воденом екстракту по *Arrenius*-у[10]). У оба случаја резултати су добивени применом филтрисања, а контролисани су упоредним одређивањем p_H помоћу пипетирања.

Ad. 1. Узети су филтри разног квалитета и фирми, који су се нашли у Педолошком и Агрохемиском отсеку станице. Употребљена дестилисана вода и *n*-KCl-раствор имали су p_H тачно 7. Резултати огледа виде се из таблице бр. 1.

Таблица 1[11]).

Ред. бр.	ФИРМА	№ филтра	∅ см.	p_H у филтрату после једног пуњења филтра		Примедба
				у дест. води	у *n*-KCl	
1	Schl.-Schüll	589_1	11	6.7	6.3	старији материјал
2	„ „	589_1	9	6.8	6.2	
3	„ „	589_2	9	6.7	6.1	
4	„ „	589_2	9	—	6.6	
5	„ „	597	15	6.9	6.9	
6	„ „	597	9	6.9	6.9	
7	„ „	575	11	6.7	6.45	
8	Nägel	квантитативни	9	—	6.5	
9	„	квалитативни	9	6.9	6.9	

[10]) 1. c. [11]) Одређивања p_H извршена су помоћу компаратора Helige са индикатором бромтимолблау. Тачност апарата 0,1 p_H.

Као што се види, неутралне течности су промениле своју реакцију при пролазу кроз филтре. За воду та промена није велика, док је она за *n*-KCl-раствор врло осетна.

Пада у очи, да се реакција филтрата скоро није променила при употреби квалитативних филтара Sch.-Schüll № 597 и Nägel.

Ad. 2. Утицај претходног испирања филтра неутралном дестилисаном водом односно са *n*-KCl-раствором и промена реакције ових течности при пролазу кроз испране филтре види се из ових огледа (таблице II, IIIa и IIIб).

Таблица II.

Испирање филтра са дестилисаном водом.

Фирма и № филтра	Филтрат дестилисане воде са p_H—6,9	p_H филтрата
Sch.-Schüll № 575, ⌀ 11 cm.	I	6.7
	V	6.7
	VIII	6.7
	XII	6.6
	XV	6.5

Таблица III-а.

Испирање филтра са *n*-KCl.

Фирма и № филтра	Филтрат *n*-KCl са p_H – 6.7	p_H филтрата
Sch.-Schüll № 589_1, ⌀ 9 cm,	I	6.1
	III	6.6
	V	6.7

Таблица III б.

Испирање филтра са *n*-KCl.

Фирма и № филтра	Филтрат *n*-KCl са p_H—7	p_H филтрата
Sch.-Schüll № 597, ⌀ 11 cm.	I	6.9
	V	7.0

Из горњих таблица се види, да претходно испирање филтра дестилисаном водом (p_H 6·9) није имало никаквог

ефекта у смислу спречавања дејства киселих особина филтра на неутралну воду која се доцније кроз тај филтар цеди. Опадање p_H-бројева у последњим партијама филтрата објашњава се малом количином воде у боци и зато јачим утицајем CO_2 из ваздуха [12]).

Док напротив, испирањем филтра са *n*-KCl-раствором одузимају се овом киселе особине. После четворократног испирања филтра, *n*-KCl-раствор није више променио своју реакцију по пролазу кроз испрани филтар.

Ad. 3. Да ли се мења реакција *n*-KCl-раствора и при пролазу кроз филтар, који је био претходно дуже време испиран дестилисаном неутралном водом и затим исушен, види се из овог примера.

Узет је филтар № 575 Sch.-Schüll, који је био, у огледу бр. 2, петнаест пута испран дестилисаном водом (p_H 6.9).

Резултат је био овај:

Да се и после 15 пута испирања неутралном дестилисаном водом, реакција *n*-KCl-раствора, који се кроз испрани филтар процедио, променила у смислу, повећавања ацидитета, у истом степену као и код филтра истог броја и фирме, који није био уопште испиран неутралном водом.

Ad. 4. На крају испитано је: а) да ли мере предострожности које препоручује Савез немачких пољопривредних огледних станица против утицаја филтара на реакцију филтрата при колориметриском одређивању p_H земљишта у екстракту *n*-KCl-раствора (преношењем што веће количине земље на филтар и просипање првог дела филтрата), пружају довољно гаранције и у случају употребе филтара са изразито киселим особинама;

б) као и ефикасност ових мера предострожности при одређивању реакције воденог екстракта пробе земљишта по *Arrenius*-у [13]) при употреби изразито киселих филтара.

Као контрола одређивања p_H у филтратима, служило је у оба случаја, одређивање p_H изведено у бистрој течности добивеној пипетирањем, после седиментације суспензије земљишта.

---

[12]) Пуњење филтра дестилисаном водом извођено је, наравно, без дувања у боцу, јер такво дување снижава p_H - број неутралне воде одмах до $p_H = 6$ и ниже. [13]) l. c.

За оглед су узети филтри Sch.-Schüll № 589, ⊘ 11 см. Резултати огледа виде се из таблица IV и V.

Таблица IV.

Редни број	Филтар	p_H филтрата n-KCl (p —6.7) при једном пуњењу филтра
1	Sch.-Schüll № 575 ⊘ 11 см., испран 15 пута са дестилисаном водом (p_H—6.9)	6.45
2	Исти филтар без претходног испирања са неутралном дестилисаном водом	6.45

Таблица V.

ФИРМА И № ФИЛТРА	ФИЛТРАГ	p_H екстракта земљишта (Баново брдо-Београд)			
		у n-KCl		у води	
		одређено помоћу			
		филтрирања	пипетирања	филтрирања	пипетирања
		p_H		p_H	
Schleicher & Schüll № 589 ⊘ 11 cm.	I	6,2	—	7.1	7.15
	II	6.7	—		
	III	6.7	6.9		
	IV	6.85	—		
	V	6.9	—		

Из таблице IV види се, да у случају филтара са изразито киселим особинама, мере предострожности усвојене од Савеза немачких пољопривредних огледних станица нису потпуно сигурне, ако се проспе само први филтрат. За практичне сврхе постиже се задовољавајућа тачност, пошто се проспу прва три филтрата.

Напротив резултати добивени при одређивању p_H воденог екстракта пробе земљишта по *Arrenius*-у, помоћу филтрирања, слажу се добро са резултатима добивеним помоћу пипетирања (табл. V.

На крају хтели би смо још обратити пажњу на утицај стакла при кувању дестилисане воде. Ми смо се више пута осведочили, да дестилисана вода кувана дуже време (30 минута) у Pyrex-овом колбну и остављена да стоји преко ноћи, показује алкалну реакцију. Зато се препоручује контрола реакције дестилисане воде пре употребе.

Закључци.

При колориметриским одређивањима p_H у филтратима слабо пуферисаних, односно непуферисаних течности, треба водити рачуна о грешкама које могу настати под утицајем хартије за цеђење.

Наши огледи показују:

1. Да су те грешке мале при цеђењу неутралне дестилисане воде, а напротив врло осетне при цеђењу *n*-KCl-раствора.

2. Да дуже испирање филтра неутралном дестилисаном водом није сузбило његове киселе особине. Ако се на тако испран филтар сипа *n*-KCl-раствор, добијени филтрат показује исто повећавање концентрације *H*-јона као да испирање неутралном, дестилисаном водом уопште није извршено.

3. Да четворократно испирање филтра неутралним *n*-KCl-раствором, одузима његове киселе особине и да пети филтрат показује исти p_H - број као и *n*-KCl-раствор који је био употребљен за испирање.

4. Да мере предострожности које су усвојене од Савеза немачких пољопривредних огледних станица, сузбијају кисели утицај филтара кад се ради са воденим екстрактима пробе земљишта.

У случају кад се филтрише екстракт пробе земљишта у *n*-KCl-раствору, треба да се проспу најмање три прва филтрата. Потпуну гаранцију имамо тек када употребимо за одређивање p_H—пети филтрат.

5. Стога је боље применити при колориметриском одређивању p_H у екстракту *n*-KCl-раствора, за добијање бистре течности—начин пипетирања. Ово је иначе лако изводљиво, јер се суспензија пробе земљишта после мућкања добро таложи и даје потпуно бистру течност.

6. Да су се квалитативни филтри № 597 Sch.-Schüll и фирме Nägel показали као скоро неутрални не само при филтрисању дестилисане воде, него и при цеђењу *n*-KCl-раствора.

7. Да дестилисана вода кувана дуже време (30 мин.) у Pyrex-овом колбну и остављена да стоји 12—24 часа—показује често алкалну реакцију. Стога је потребно контролисати p_H употребљене дестилисане воде.

Zusammenfassung.

Der Einfluss der Filter auf die p_H-Werte der Filtrate bei den kolorimetrischen Bestimmungen der Bodenreaktion

von

V. Neugebauer.

Bei den kolorimetrischen Bestimmungen der Bodenreaktion darf man, im Falle das Filtrieren angewendet wird, die versauernde Wirkung, die das Filtrierpapier ausüben kann, nicht ausser Acht lassen.

Unsere Untersuchungen zeigen folgendes:

1. Die p_H-Fehler der Filtrate sind klein beim Filtrieren von neutralem destilliertem Wasser;

2. Sie können aber sehr erheblich sein im Falle man *n*-KCl-Lösung filtriert.

3. Das vorhergehende Auswaschen der Filter mit ausgekochtem destilierten Wasser hat sie von ihren sauren Eigenschaften nicht befreit.

4. Im Gegenteil, werden die Filter beim vierfachen Auswaschen mit neutrale — *n*-KCl-Lösung von ihren sauren Eigenschaften befreit.

5. Beim Filtrieren der Wasserauszüge der Böden sind die Vorsichtsmassregeln, die von dem Verbande der deutschen Versuchsstationen angenommen sind, ganz ausreichend.

Beim Filtrieren der *n*-KCl Auszüge sind aber die 3—4 ersten Anteile des Filtrates zu verwerfen.

Die besten Werte finden wir beim Abpipettieren der klaren Flüssigkeit nach dem Absetzen der Bodensuspension.

6. Die qualitativen Filter (Sch.-Schüll № 597 und Firma Nägel) haben sich gegen Wasser, als auch gegen *n*-KCl-Lösung als fast neutral (p_H 6.9) gezeigt.

7. Man muss die Reaktion des verwendeten destillierten Wassers durch Messung kontrollieren, denn wie wir es öfters bestätigt haben, erhielten wir, z. B. beim Kochen von 20—30 Minuten in Pyrexglaskolben und nachherigem 12—24 stündigem Stehen, eine alkalische Reaktion.

Пољопривредна огледна и контролна станица Топчидер — Београд.

Примљено 27 новембра 1934 г.

Испитивање особина пентаеритрит-тетранитрата

од

Н. Пушина, Б. Поповића, Р. Николића и Р. Живадиновића.

Последњих година налази пента-еритрит-тетра-нитрат, познат и под именом пентрит или тен, све већу примену, нарочито у Европи и Америци, као експлозив који има највећу брзину детонације од свих експлозива који се примењују у пракси[1]). Пентрит се примењује за израду капсли, детонатора и штапина. У смеси са тротилом употребљава се за пуњење мина, пројектила за против-авионску артиљерију и авионских бомби. Флегматизиран, употребљава се са успехом за пуњење панцерских граната, а уводи се и за остала артиљериска зрна. У смеси са нитро-глицерином (80% пентрита и 20% нитро-глицерина) предлаже се под именом „пентринит“ не само у војне него и у рударске сврхе.

Важност пентрита као врло јаког експлозива сада је опште призната. Зато је разумљиво да чак и земље, које имају продукте суве дестилације каменог угљена, постепено уводе пентрит. За земље које немају катрана из каменог угљена, а имају или могу лако остварити потребне сировине у сво-

---

[1]) A. Stettbacher, Die Schiess- u. Sprengstoffe, 2 Aufl. 1933; Zeitschr. angew. Chem. **41**, 716 (1928); **43**, 844 (1930); Chem. Ztg. **53**, 533, 554 (1929); **55**, 653, 671 (1931); Zeitschr. f. d. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **25**, (1930); **26**, 8, 38 (1931). — Ph. Naoum, Zeitschr. f. d. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **25**, 442 (1930); **26**, 40 (1931). — L. Desvergnes, Chim. et Ind. **29**, 1263 (1933). — P. R. de Wilde, Chim. et Ind. **30**, 1034 (1933). — A. Corbellini ed A. Langini, Giorn. chim. ind. applic. **15**, 53 (1933). — H. Molinari, Giorn. chim. ind. applic. (1933). — Нем. патент 496038 (1929), Chem. Zentr. **1930**, II, 1178. — Енгл. пат. 303975 (1927), Chem. Z. **1931**, I, 2712; 312316 (1929), Chem. Z. **1930**, I, 3138; 343485 (1929), Chem. Z. **1931**, II, 180. — Амер. пат. 1779820 (1927), Chem. Z. **1931**, I. 2962.

јој земљи, пентрит има велику важност. У ове земље спада и Југославија.

Аутори овог чланка имали су прилику да посвете извесно време добијању и испитивању особина пентрита. Пошто су податци о пентриту на нашем језику још врло оскудни, то ћемо овде изнети неке опште податке о њему као и један део резултата, које смо добили приликом ових испитивања.

Пентаеритрит.

Као полазни материјал за добијање пентрита служи четворо-валентни алкохол пентаеритрит $C\cdot(CH_2\cdot OH)_4$, који су први добили 1891 године Tollens и Wigand[2]) кондензацијом смеше формалдехида и ацеталдехида у присуству алкалија. Оба алдехида по обичној алдолној кондензацији у почетку стварају пентаеритрозит, који преко *Canizzaro*-ве реакције, прелази у пентаеритрит:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array} \xrightarrow{+HCHO} \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2OH \\ | \\ CHO \end{array} \xrightarrow{+HCHO} \begin{array}{l} CH(CH_2OH)_2 \\ | \\ CHO \end{array} \xrightarrow{+HCHO}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C(CH_2OH)_3 \\ | \\ CHO \end{array} \xrightarrow{+HCHO+H_2O} C(CH_2OH)_4 + HCOOH$$

односно $CH_3\cdot CHO + 4\,HCHO + H_2O = C(CH_2\cdot OH)_4 + HCOOH.$

Мравља киселина која се ствара при реакцији, везује се са алкалијама које служе за кондензацију.

У даљим радовима *Vignon*-а и *Gerin*-а[3]), *Stettbacher*-а, *Meissner*-а и других, знатно је усавршен начин добијања пентаеритрита, али полазне супстанце су остале исте: формалдехид и ацеталдехид.

У почетку је кондензација извођена на обичној температури и у разблаженом воденом раствору, због чега је реакција захтевала много времена (неколико недеља) и знатне трошкове за концентрацију раствора добивеног пентаеритрита. Доцније је реакција извођена на вишој температури

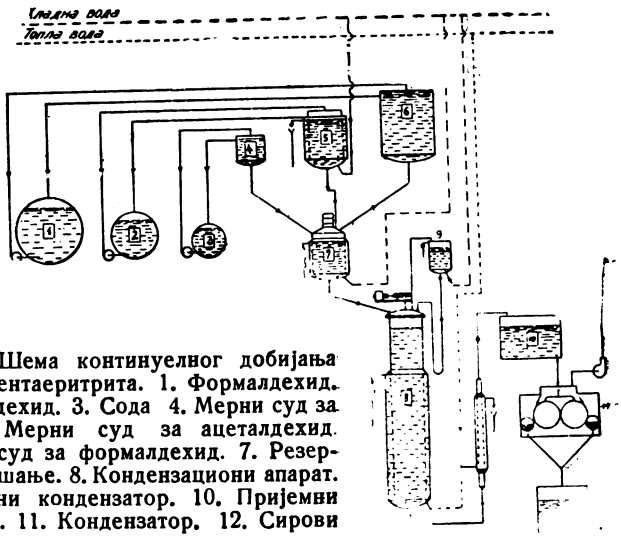
---

[2]) Tollens u. Wigand, Lieb. Ann. **265**, 316 (1891); **276**, 58 (1893).

[3]) L. Vignon et F. Gerin, Comp. Rend. **133**, 590 (1901).

(40°—60°) и у концентрованијем раствору, и прешло се на континуелан начин рада[4]).

Као материјал за кондензацију служи креч или натријумхидроксид. Свака од ових супстанца као кондензатор има своје предности и своје мане. Креч се сматра као згоднији материјал при дисконтинуелном начину израде, а натријумхидроксид за непрекидни начин. На сл. 1 и 2 приказане су две шеме за добијање пентаеритрита.



Слика 1. Шема континуелног добијања сировог пентаеритрита. 1. Формалдехид. 2. Ацеталдехид. 3. Сода 4. Мерни суд за соду. 5. Мерни суд за ацеталдехид. 6. Мерни суд за формалдехид. 7. Резервоар за мешање. 8. Кондензациони апарат. 9. Повратни кондензатор. 10. Пријемни резервоар. 11. Кондензатор. 12. Сирови пентаеритрит.

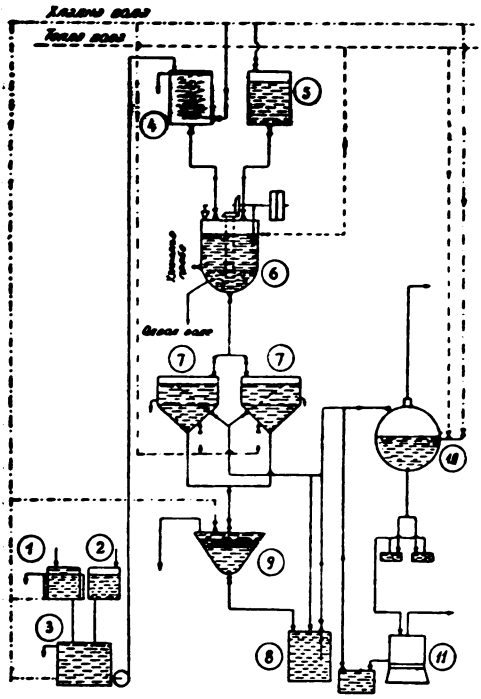
Из процеса резултира нечист продукт, који садржи сем остатака креча и незнатних количина разних примеса, још и знатније количине, каткада до 30%, дипентаеритрита. Овај претставља моноетерни дериват који се ствара издвајањем 1 мола воде из два мола пентаеритрита:

$$2\ C\cdot(CH_2\cdot OH)_4 \longrightarrow (CH_2\cdot OH)_3\cdot C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot(CH_2\cdot OH)_3 + H_2O.$$

Према одређивањима *Friederich*-а и *Brün*-а[5]), чисти пен-

---

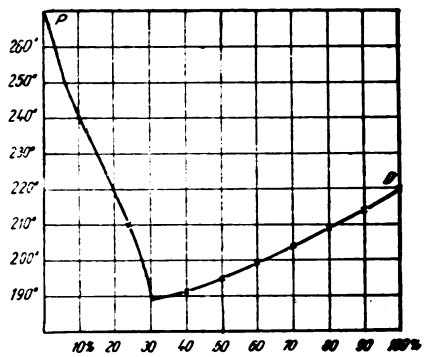
[4]) Нем. пат. 390622 (1914); Амер. пат. 1678623 (1923), C. Z. **1928**, II, 1818; 1716110 (1927), C. Z. **1929**, II, 1467. [5]) W. Friederich u. W. Brün, Ber. deutsch. Chem. Ges. **63**, 2681 (1930).



Слика 2. Шема добијања сировог пентаеритрита.

1. Ацеталдехид. 2. Формалдехид. 3. Смеша алдехида. 4. Мерни суд за алдехиде. 5. Мерни суд за воду. 6. Кондензатор (горе узимање пробе, доле испуст воде). 7. Декантатори 8. Раствор за концентрисање. 9. Филтар. 10. Концентрација у вакууму. 11. Центрифуга.

таеритрит се топи на 260° а чисти дипентаеритрит на 219°. Дијаграм стања смеша оба алкохола, приказан је на сл. 3.



Слика 3.
Дијаграм топљена смеша пента-еритрита и дипента-еритрита.
P = пента-еритрит
D = дипента-еритрит.

Из дијаграма се види да са повећањем концентрације дипентаеритрита, температура топљења пентаеритрита опада. Технички продукт, који је добивен после прве кристализације, топи се на око 210°. Његов принос у добро организованом процесу надмашује 80%. Кристализација се врши из воде, обично слабо закишељене. Друга кристализација

даје продукт који се топи на око 225° и већ је употребљив за добијање добрих приноса пентрита. Даља кристализација даје пентаеритрит још чистији, али наравно умањује принос. Пошто је растворљивост дипентаеритрита у води мања од растворљивости пентаеритрита, то се сматра да прекристализацијом из воде скоро је немогуће добити пентаеритрит који би се топио на температури вишој од 240°[6]).

Пентрит.

Пентрит су први пут добили *Wigand* и *Rabe* 1893 године. Доцније 1901 године добили су га и проучили његове особине *L. Vignon* и *F. Gerin*[7]). Међутим *Stettbacher* је 1919 године први детаљно проучио методу његове фабрикације и могућност примене овога изванредно јаког експлозива. Године 1928 *Stettbacher*-у је успело да добије пентаеритрит по континуелном начину, а 1931 године предложио је *Meissner*[8]) сличан начин добијања.

Нитрисање пентаеритрита врши се или само са пушљивом азотном киселином или са смешом сумпорне и азотне киселине. Реакција тече по једначини:

$$C\cdot(CH_2\cdot OH)_4 + 4\,HNO_3 = C\cdot(CH_2\cdot O\cdot NO_2)_4 + 4\,H_2O.$$

Приликом нитрисања дипентаеритрит, који се налази као примеса у пентаеритриту, исто тако ступа у реакцију и ствара дипента-еритрит-хекса-нитрат:

$$(CH_2\cdot OH)_3\cdot C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot(CH_2\cdot OH)_3 + 6\,HNO_3 =$$
$$= (CH_2\cdot O\cdot NO_2)_3\cdot C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot(CH_2\cdot O\cdot NO_2)_3 + 6\,H_2O.$$

Дипента-еритрит-хекса-нитрат растворљивији је у азотној киселини од пентрита, зато се у одфилтрираном пентриту налази процентуално мање дипента-еритрит-хексанитрата него дипентаеритрита у полазном пентаеритриту. Ако се узме да садржина дипентаеритрита износи 10%, то садржина дипента-еритрит-хекса-нитрата у пентриту обично не прелази 5%. Присуство дипентаеритрита не утиче на ток

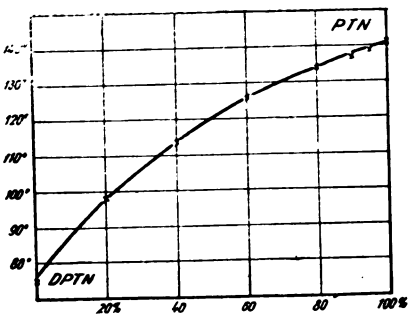
---

[6]) Наша испитивања дала су у овом погледу друге резултате, који су наведени на стр. 90. [7]) L. Vignon et F. Gerin, loc. cit. [8]) J. Meissner, франц. пат. 702416 (1930), C. Z. **1931**, II, 767 и 702417 (1930), C. Z. **1931**, II, 1190.

нитрације, а у дефинитивном продукту умањује његову осетљивост на ударац, али зато нешто смањује брзину детонације.

Пентрит се топи на 142°, дипента-еритрит-хекса-нитрат на 75°. Густина првог је 1,76, а другог 1,63. Пентрит је потпуно нерастворљив у води, тешко се раствара у алкохолу, етру и нитро-глицерину, али лако се раствара у ацетону, који је, као што је познато, класичан растварач за већину експлозива. Његова растворљивост на различитим температурама у 100 г. сувог ацетона, приказана је (у грамима пентрита) у следећој табели:

C°	20	25	30,5	34,8	40	45	50	55
g	27,9	31,4	34,9	39	44,5	50,6	59,4	66,6



Слика 4.

Дијаграм топљена смеша пента-еритрит-тетра нитрата и дипента-еритрит-хекса-нитрата.

PTN = пента-еритрит-тетра-нитрат
DPTN = дипента-еритрит-хекса-нитрат.

Дипента-еритрит-хекса-нитрат је много растворљивији у ацетону од пентрита. Овим путем оба нитрата лако се могу одвојити један од другог[9]). У чистом стању, пентрит показује већу стабилност на вишим температурама од других експлозива, али спада у ред експлозива који су осетљиви на ударац. Запаљен, сагорева мирним пламеном без експлозије, чак и на температурама од 600—700°.

---

[9]) Friederich u. Brün, loc. cit.

Таблица за упоређење особина пентрита са особинама различитих експлозива [10]).

Експлозив	Густоћа	Топлота експлозије у Кал/кг.	Експлозиона температура	Гасни волумен у литрима	Брзина детонације у м/сек.	Проширење оловног блока	Температура		Осетљивост на удар са чекичем од 5 кг. у сантиметрима.
							топљења	паљења	
Тротил	1,59	1000	2820°	690	6700	285	81,5°	300°	110
Тетрил (тетранитро-метиланилин)	1,63	1090	3370°	710	7200	340	130°	195°	31
Пикринска киселина	1,69	1000	3230°	675	7250	—	122,5°	—	—
Нитроглицерин	1,60	1485	4250°	715	7450	515	13°	210°	5
Пентрит	1,62	1403	4300°	780	8600	470	142°	215°	27

Из таблице се види да по брзини детонације, пентрит надмашује све остале експлозиве. По својим осталим особинама такође стоји међу првим. Али и осетљивост на ударац је код њега врло велика, што отежава примену у чистом стању. Видећемо доцније да се ова осетљивост може знатно смањити додатком различитих флегматизатора.

Експериментални део.

Пентаеритрит који смо употребили за нитрацију, израдио је г. Б. Поповић у полуиндустриском обиму у фабрици Дестилација дрва Д.Д. Теслић, по начину, који је изложио у свом патенту [11]). Ми смо располагали са два примерка пентаеритрита, и то: једним који се топи око 256° и другим око 235°. Извршили смо и нитрацију и сва остала испитивања паралелно са оба примерка. Да не би понављали

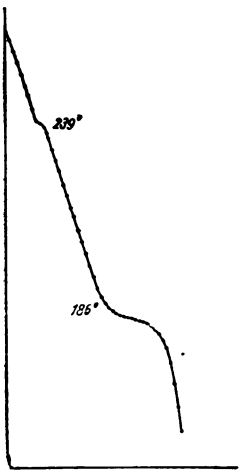
[10]) Константе су узете из књиге A. Stettbacher-a, Schiess- und Sprengstoffe, 1933. [11]) Б. Поповић. Југослав. пат. 11067 (1934).

опис особина оба препарата, које су међусобно аналогне, навешћемо само резултате испитивања првог примерка.

Пентаеритрит.

А) *Одређивање тачке топљења.* — За време загревања у циркулационом апарату по *Thiele*-у, пентаеритрит почео је да се слеже на температури од 239°. У интервалу 240—255° он се делимично топио а потпуно се истопио на температури око 256°.

Б) *Температура кристализације пентаеритрита.* — Крива расхлађења одређена је на тај начин, што је епрувета са 11 гр. пентаеритрита, у који је био урођен термометар, стављена у парафинско купатило загрејано на 258°. Знатно развијање гасних мехурића из растопљеног пентаеритрита показивало је да се супстанца делимично распада. Растопљени пентаеритрит је, уз стално мешање, остављен да се постепено расхлади. Свака $^1/_2$ минута бележена је температура све док није пала до 140°.



Слика 5.
Крива расхлађења пента-еритрита.

На кривој расхлађења пентаеритрита виде се два температурна застоја: један мањи на 239° и други, знатно већи, на 185°. Горњи застој одговара температури кристализације пентаеритрита, јер се испод 239° сва маса налази у кристалном стању. Доњи застој одговара температури прелаза коцкасте модификације пентаеритрита, стабилне изнад 185°, у тетрагоналну са којом се сусрећемо на обичној температури. Егзистенцију друге модификације пентаеритрита приметили су већ *Weissenberg*[12]) и *Kohn*[13]) а детаљније проучио *Ebert*[14]). Као што се јасно види на нашем дијаграму (сл. 5) топлота прелаза из једне кристалне модификације у другу код пентаеритрита је знатно већа од топлоте кристализације, т.ј. прелаза из течне фазе у кристалну. Ова се појава код обичних супстанца опажа ретко и карактеристична је за течне кри-

[12]) K. Weissenberg, Naturw. **15**, 990 (1927). [13]) W. M. Kohn, Zeitschr. Physik, **50**, 134 (1928). [14]) L. Ebert, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 115 (1931)

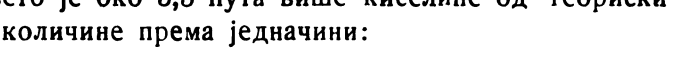
стале. Међутим течно-кристално стање нисмо опазили код пентаеритрита.

Што се тиче знатне разлике између опажене температуре топљења пентаеритрита и температуре његове кристализације, она се објашњава прво делимичним распадањем препарата при дужем загревању а сем тога и тиме, што технички пентаеритрит, као што је раније наведено, увек садржи извесне количине дипентаеритрита. А када супстанца није потпуно чиста, онда се практички увек опажа, између температуре исчезнућа последњих кристала при њеном загревању и температуре кристализације, извесна разлика, која зависи сем тога и од степена прехлађења.

Нитрисање пентаеритрита.

Нитрисање је вршено на два начина и то: само са азотном киселином и са смешом азотне и сумпорне киселине.

А) За нитрисање само са азотном киселином, узето је 100 гр. пентаеритрита и полако, у току од 1 часа, додано у 400 ксм пушљиве азотне киселине спец. теж. 1,52. Према томе узето је око 3,3 пута више киселине од теориски потребне количине према једначини:



$$C\cdot(CH_2\cdot OH)_4 + 4HNO_3 = C\cdot(CH_2\cdot O\cdot NO_2)_4 + 4H_2O.$$

Ако се узме азотна киселина слабије концентрације (испод 1,48 спец. теж.) настаје оксидација пентаеритрита. За све време додавања азотне киселине мешано је механичком мешалицом а споља је колбен добро хлађен смешом лед/со, тако да температура у колбну никако не пређе $+10^{\circ}$. По додатку целокупне количине пентаеритрита колбен је извађен из леда и садржина филтрирана помоћу вакуум-пумпе кроз левак са порозним стакленим дном. Пошто је продукт добро оцеђен од азотне киселине, стављен је постепено у малим количинама, да се избегне распадање због развијања топлоте, у 1,5 литара воде, при том непрестано мешајући. Затим је кроз порцелански левак оцеђена помоћу вакуум-пумпе вода, преко хартије за филтрирање. После овога продукт је испран са водом до неутралне реакције. Овако добивени кристали пентрита садрже у себи мале количине азотне киселине, која се не може потпуно уклонити ни ку-

вањем са водом, ни прањем са алкалијама. Стога, ради неутрализације и стабилизације, растворено је 100 гр. нитрисаног продукта у 400 ксм ацетона[15]), додано 5 гр. амонијумкарбоната и загревано на воденом купатилу да прокључа. Топао раствор филтриран је кроз порцелански левак преко хартије за филтрирање у 1 литар дестиловане воде, при чему кристалише пентрит. Продукт је оцеђен преко порцеланског левка, опран неколико пута са дестилованом водом и остављен да се преко ноћи осуши на ваздуху између хартије за филтрирање.

Б) За нитрисање пентаеритрита са смешом азотне и сумпорне киселине, узето је 450 ксм сумпорне киселине од 96% и додано јој лагано у току од пола часа 100 гр. пентаеритрита, мешајући непрестано механички и хладећи споља са смешом лед со. При овом, пентаеритрит иде у раствор који је остао скоро безбојан. У овај додано је полако, у току једног часа 400 ксм азотне киселине густине 1.52, као што је наведено под А; овде је такође добро хлађено и мешано приликом додавања азотне киселине. Ни после додане целокупне количине азотне киселине није испао из раствора пентрит, те је загревано сасвим пажљиво на воденом купатилу до 65°. Испадање кристала пентрита почиње на око 45°. После држања око 2 часа на температури од 65°, продукат је филтриран кроз стаклени левак са порозним дном. Сад је продукт у малим количинама стављен у 1,5 литара дестиловане воде, непрестано мешајући при том. После филтрирања кроз порцуланског левак испрано је неколико пута са дестилованом водом и продукт осушен на ваздуху између хартије за филтрирање. Ради стабилизације, 100 гр. овако добивеног пентрита растворено је у 400 ксм ацетона и поступљено даље, као што је наведено код продукта нитрисаног само са азотном киселином.

Страни примеси.

Ради испитивања пентрита на стране примесе, растворено је од истог 10 гр. у ацетону. Добивени раствор био је

[15]) Веће количине ацетона стављене су нам на расположење од стране Дестилације дрва Д. Д. Теслић, којој се и на овом месту захваљујемо.

потпуно бистар, без икаквог талога те према томе пентрит није имао никаквих страних примесака нерастворљивих у ацетону.

Одређивање тачке топљења и температуре кристализације пентрита.

А) *Тачка топљења пентрита* одређена је у циркулационом апарату по *Thiele*-у. Према томе, да ли је пентаеритрит нитрисан са смешом азотне и сумпорне киселине, или само са азотном киселином, нађене су следеће тачке топљења: пентрит добивен нитрисањем са смешом азотне и сумпорне киселине, топи се на 141—144°; пентрит добивен нитрисањем само са азотном киселином топи се на 139—141,5°.

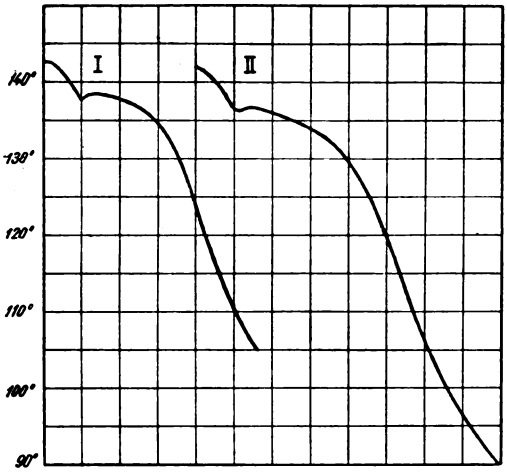
Мала разлика тачке топљења оба продукта, која нема практичног значаја, објашњава се различитим начином нитрисања пентаеритрита. По *Stettbacher*-у [16]), пентрит који је више пута пречишћен из ацетона, топи се на 141—142°. Према *Kast-Metz*-у [17]) тачка топљења пентрита не сме бити испод 137°. Како се испитани пентрит топи на 139—141,5° односно 141—144°, то се може слободно закључити да је наш пентрит био доброг квалитета.

В) *Температура кристализације пентрита.* — При одређивању криве расхлађења морала се је обратити велика пажња код топљења пентрита да не настане експлозија. У ту сврху стављена је епрувета са пентритом и термометром у парафинско купатило. Парафинско купатило је загревано уз стално мешање и контролу температуре (термометар и у купатилу), тако да температура купатила није смела бити изнад 145°. Кад се изравнала температура у епрувети са температуром купатила, пентрит се потпуно растопио. Истовремено појавили су се изнад површине течног пентрита браон-црвено обојени нитрозни гасови, као последица његовог делимичног распадања. Свака $^1/_2$ минута бележена је температура пентрита све до температуре испод његовог потпуног очвршћавања. Дијаграм 6, I приказује криву расхлађења пентрита, који је добивен нитрисањем са смешом сум-

---

[16]) Stettbacher, Schiess-und Sprengstoffe, 1933, стр. 175. [17]) Kast-Metz, Chemische Untersuchung der Spreng-und Zündstoffe, 1931, стр. 438.

порне и азотне киселине, а дијаграм 6, II — продукта који је добивен нитрисањем само са азотном киселином. Облик



Слика 6.

Криве расхлађења пентаеритрит-тетра-нитрата добивеног нитрисањем

I — смешом азотне и сумпорне киселине.

II — само азотном киселином.

Температуре на дијаграму нису кориговане.

кривих расхлађења указује на то, да се оба продукта, без обзира на начин нитрисања, налазе у релативно чистом стању, т. ј. да се приликом нитрисања не стварају веће количине споредних продуката (услед оксидације и распадања), што би наравно ишло на штету квалитета пентрита.

Испитивање способности лагеровања пентрита.

Испитивање је вршено:

а) по Упуту за чување експлозивних материјала и муниције[18]), и *б*) по *Hess*-овој методи[19]).

а) У сврху испитивања на способност лагеровања пентрита, стављено је у чашицу са брушеним запушачем 5,3178 гр. пентрита добивеног нитрисањем пентаеритрита само са азотном киселином и у другу чашицу 7,6452 гр. пентрита добивеног нитрисањем пентаеритрита са смешом азотне и сумпорне киселине. Обе чашице стављене су у електричну сушницу и грејане 21 дан по осам часова — укупно 168 часова — на температури од 65°C. Губитак у тежини за време овог грејања изнео је за прву чашицу 0,001 гр., што чини 0,02%, а за другу чашицу 0,004 гр. што одговара 0,05%.

[18]) Издатом од стране Југославенског министарства војске и морнарице 1932 год. стр. 60—73. [19]) Kast-Metz, стр. 344.

Поред сушнице стајале су друге две чашице са истим експлозивом 21 дан на обичној температури, ради упоређења по *Abel-Test*-у.

Испитивање по Abel-Test-у пентрита, који су грејани 21 дан на темп. од 65°C у сушници, као и оних који су за то време стајали поред сушнице на обичној температури.

Апарат са којим су вршене пробе на стабилност по *Abel-Test*-у, има димензије апарата прописаног у Упуту издатом од стране Министарства војске и морнарице. У епрувете величине 165×15 мм, стављено је по 2 гр. пентрита. Кроз запушач епрувете провучен је стаклени штапић, извучен на крају у кукицу, о коју је везана јод-цинк-скроб-хартија величине 25×10 мм. Горња ивица хартије удаљена је од отвора 30 мм, а доња ивица стоји 26,5 мм над површином воде у купатилу.

Према наведеном Упуту Министарства војске и морнарице, сматрају се за најстабилније они барути, који после грејања од 21 дан на температури од 65° и испитивања по *Abel-Test*-у, не показују разлике према истим барутима који нису грејани, већ су стајали 21 дан на обичној температури, а не показују реакције распадања, т.ј. јод-цинк-скроб-хартија не обоји се виолет у времену од најмање 6 минута.

Преглед резултата по Abel-Test-у				Начин нитрисања пентаеритрита	
				са HNO_3	са $HNO_3+H_2SO_4$
Експлозив је стајао 21 дан:	у сушници на 65°	Време (у минутима) протекло до обојења јод-цинк-скроб-хартије	жућкастог	40′	30′
			љубичастог	преко 60′	56′
	поред сушнице на обичној температури		жућкастог	40′	30′
			љубичастог	преко 60′	56′

Према наведеној табели, види се да испитиване пробе грејаног и не грејаног пентрита, не показују никакву разлику међу собом у погледу времена у коме почиње реакција

на јод-цинк-скроб-хартију по методи *Abel-Test*-а, а издржавају око једног сата и преко једног сата, што је много више од размака времена (6 минута) захтеваног по југославенском упуту.

б) И ако су при испитивању пентрита на способност лагеровања по Упуту Министарства војске и морнарице, добивени повољни резултати, извршена је, ради веће сигурности проба на лагеровање по *Kast-Metz*-у, грејањем на 75°, која је установљена за све експлозиве уопште.

За лагеровање одмерено је 10 гр. пентрита 1) нитрисаног само са азотном киселином и 2) са смешом азотне и сумпорне киселине, и стављено у стаклене чашице висине 50 мм, пречника 30 мм, са брушеним запушачем. Ове пробе су стављене у сушницу и држане 48 часова на температури од 75°. После тога су чашице измерене и нађено је, да је пентрит, нитрисан само са азотном киселином, изгубио у тежини 0,002 гр., што чини 0,02%, док је пентрит, добивен нитрисањем са смешом азотне и сумпорне киселине, изгубио у тежини 0.004 гр., што чини 0,04%. Ови се губитци према наведеној методи узимају као влага. Затим је настављено грејање на 75°, за време од 350 часова, тј. 44 дана по 8 часова. Приликом грејања нису се могле приметити никакве промене на експлозиву, тј. није одавао никакав мирис, црвене паре итд. После грејања од 350 часова, пробе су измерене и констатовано је да је пентрит, добивен нитрисањем пентаеритрита само азотном киселином, изгубио у тежини 0,0044 гр., што чини 0,044%, а пентрит, добивен нитрисањем пентаеритрита са смешом азотне и сумпорне киселине, изгубио је у тежини 0,0046 гр, што чини 0,046%. После мерења пентрит је добро измућкан са дестилованом водом у односу 1:3, отфилтрисан и филтрат испитан на киселост са лакмусовом хартијом, при чему се показало да је дестилована вода остала потпуно неутрална.

По *Kast-Metz*-у, добар експлозив, грејан под горњим условима, несме да изгуби у тежини више од 1%, а проба на киселост може показати само слабо киселу реакцију. Из наведених резултата види се да је пентрит изгубио у тежини просечно само 0,04%, а није уопште показао киселу реакцију. Према томе, он потпуно одговара захтевима постављеним по горњој методи за добар експлозив.

За пријем експлозива немачке државне железнице и државни немачки хемиско-технички институт свели су време грејања експлозива под горњим условима на свега 48 часова, што по *Kast-Metz*-у изгледа да је сувише кратко време, те смо и ми ради тога грејали пентрит 350 часова.

Температура паљења (Verpuffungstemperatur).

Међу методама које служе за испитивање стабилности експлозива јесте и метода за одређивање температуре паљења тј. оне температуре, на којој се експлозив распада уз појаву потмулог звука без експлозије. Температура паљења може се одређивати на два разна начина:

1) Епрувета са експлозивом стави се у метално или парафинско купатило. Температура купатила се постепено повећава и одређује се она *температура* на којој се експлозив пали.

2) Купатило се претходно загрева на одређену температуру и одређује се *време* протекло од момента, кад је епрувета са експлозивом урођена у купатило, до момента паљења. Тражи се она температура, на којој је ово време — *минимум.*

Ми сматрамо други начин прецизнијим, и зато смо вршили одређивање температуре паљења по њему. У парафинско купатило које је загрејано уз стално мешање на једну одређену температуру (термометар у купатилу) потопљена је епрувета са 0,2 гр. пентрита и то тако да се супстанца у епрувети налази на истом нивоу, на коме се налази и термометарска кугла у парафинском купатилу. Истовремено, када се урони епрувета са супстанцом у парафинско купатило, гледа се на хронометар, да би се одредило тачно време од момента, када је урођена епрувета, до момента када настаје паљење. У низу испитивања од 190—203°, утврђено је да се пентрит, који је добивен нитрисањем са смешом азотне и сумпорне киселине, пали на 194° уз појаву потмулог звука, а у року од 44—48 секунди од момента, када је епрувета са експлозивом стављена у парафинско купатило.

На исти начин утврђена је температура паљења и пентрита, добивеног нитрисањем само са азотном киселином. Температура паљења овога налази се на 195° а у року од 41 секунде.

Ради упоређења температуре паљења различитих експлозива, нека послужи следећа табела[20]).

Желатинирани динамит	180—190°	Тетранитроанилин . .	235—245
Тетранитрометиланилин	190—200°	Шедит	250—260
Нитроглицерин . . .	205—215°	Тротил	преко 300
Пентрит	215°		

При упоређењу нађене температуре паљења нашег пентрита са температуром назначеном у горе наведеној табели, види се да је нађена вредност нижа за око 20°. Ова се разлика несумњиво објашњава различитим методама које су при раду примењене. Али и ова нађена мања вредност лежи знатно више од 180°, колико је прописано као минимум за добар експлозив[21]).

Загревање пентрита на различитим температурама.

А) У парафинско купатило, загрејано на 120°, потопљена је епрувета са 0,2 гр. пентрита, добивеног нитрисањем са смешом азотне и сумпорне киселине, и то тако да се супстанца налази у висини живине кугле у купатилу. Истовремено кад је потопљена епрувета са пентритом, забележено је време. После два сата и петнаест минута загревања на 120° није примећена никаква видна промена на пентриту. Температура купатила је затим повећана на 130° и после грејања од једног сата и четрдесет и пет минута на овој температури, није примећена такође никаква промена. Најзад је подигнута температура на 142,5°, на којој се целокупна количина пентрита истопила. После загревања од пет минута и пет секунди, примећено је распадање. На 150° после загревања од 15 минута настало је живо распадање пентрита уз развијање црвено-браон обојених нитрозних гасова.

Б) Под истим условима загреван је пентрит који је нитрисан само са азотном киселином. После грејања од два сата и петнаест минута на 120°, није се показала никаква видна промена. При продуженом грејању у року од једног сата и четрдесет и пет минута на 130° такође је остало без видне промене. На 142,5° загрејани пентрит потпуно се сто-

---

[20]) A. Stettbacher, Schiess- uud Sprengstoffe, 1933, S. 375. [21]) Mussprat, Chemische Technologie, 1921, S. 945.

пио, а после шест минута настало је распадање праћено развијањем нитрозних гасова. На 150°, после грејања од петнаест минута, настало је нагло распадање уз развијање нитрозних гасова.

Из горњег се види да пентрит загреван на 120° два сата и петнаест минута а затим један сат и 45 минута на 130°, остаје без видних промена, што потврђује његову стабилност при загревању, упоређујући га са другим експлозивима.

Загревање пентрита у затопљеним цевима.

По 0,7 гр. пентрита добивеног нитрисањем на два разна начина, затопљено је у две стаклене цеви. Цеви су стављене у парафинско купатило које је било загрејано на 120°. После два сата држања на овој температури, ни у једној цеви није примећена појава нитрозних гасова, нити каква друга битна промена на пентриту.

Одређивање влаге.

Влага је одређена: а) грејањем пентрита за време од 48 часова на 75° и б) држањем у ексикатору 48 часова изнад концентроване сумпорне киселине.

а) Пентрит добивен нитрисањем само са азотном киселином, стављен је у сушницу у количини од 10,000 гр. и држан на температури од 75° за време од 48 часова. Губитак у тежини био је 0,003 гр. Према томе пентрит, који је претходно сушен само на ваздуху, садржао је 0,03% влаге. Пентрит добивен нитрисањем са смешом азотне и сумпорне киселине, сушен под истим условима а у количини од 10.000 гр. изгубио је за исто време 0.004 гр., према томе садржао је 0,04% влаге.

б) Узето је 9,9384 гр. пентрита и држано 48 часова у ексикатору изнад сумпорне киселине, после чега је настао губитак у тежини од 0,002 гр., што одговара 0,02% влаге.

Из наведених резултата види се да просечна влага пентрита, претходно сушеног само на ваздуху, износи 0,03%, док по *Kast-Metz* у [22]) сме да буде до 0,2%.

---

[22]) Kast-Metz, Chem. Unters. d. Spreng. u. Zündst. 1931, S. 438.

Одређивање пепела.

10,06 гр. пентрита измерено је у порцеланску теглицу, која је стављена у другу теглицу потопљену у парафинско купатило. Купатило је полако загревано на око 160°, док се пентрит није полако распао. После жарења нађени су немерљиви трагови пепела, док по *Kast-Metz*-у[22]) пентрит може садржати до 0,1% пепела.

Пробе осетљивости пентрита на ударац.

Пробе осетљивости пентрита на ударац, вршене су са чекићем (Fallhammer) од 2 кг. на отвореним површинама, а са експлозивом завијеним у станиолу. Показало се, да пентрит са 0,02% влаге не експлодира приликом удара чекића од 2 кг. са висине од 10 см.

По овим резултатима, а према подели експлозива, с обзиром на осетљивост према ударцу по *Brunswig*-у[23]), нефлегматизирани пентрит би дошао у другу класу од укупно четири, на колико овај дели све експлозиве. Да би се смањила осетљивост пентрита на ударац, помешан је исти са тротилом у односу 70% пентрита и 30% тротила. У сврху да се добије хомогена смеша, растворени су пентрит и тротил у наведеној размери у ацетону, и раствор је изливен у воду. Издвојени кристали су оцеђени и осушени на температури од 65° у времену од 24 часа. Са овако флегматизираним пентритом извршене су пробе осетљивости на ударац, и то са количинама од 0,05 гр. завијеним у станиол.

Приликом вршења проба са овако флегматизираним пентритом, показало се да је овака смеша сигурна на ударац чекића од 2 кг. са висине од 42 см, док са висине од 45 см. почиње делимично да експлодира. Према томе, овако флегматизирани пентрит, по својој осетљивости на ударац, одговара пикринској киселини.

Према страним патентима, нађене су смеше са високим процентом пентрита, које су толико неосетљиве на ударац да омогућују употребу овога и за артиљеријска зрна. На пр. према једном швајцарском патенту[24]), смеша од 70% пентри-

---

[23]) Brunswig, Explosivstoffe, 1923, стр. 15. [24]) Schweizerische Sprengstofffabrik A. G. № 156455 (1932).

та и 30% желатинираног нитроглицерина (20% нитроглицерина, 6% нитроетиленхлорхидрина и 4% нитроцелулозе), не експлодира при ударцу чекића од 2 кг. са висине од 70 см.

Naoum[25]) је патентирао смешу од 70% пентрита и 30% динитродиметилоксамида, која, смештена у јаку гвоздену кутију, не експлодира ако се у њу пуца из војничке пушке са удаљености од 25 м.

Из наших испитивања а и према горе наведеним патентама, види се да се пентрит дâ флегматизирати разним средствима и до различите висине осетљивости. У којој мери ће се флегматизирати и чим, зависи од намераване употребе.

Ово испитивање ће се наставити ради контроле оних константа пентрита, које су од нарочите важности за карактеристику једног експлозива и то: брзине детонације, топлоте експлозије, гасног волумена, гасног притиска и ширења оловног блока.

Извод.

У полуиндустријском обиму израђен је пентаеритрит и после тога нитрисан. Проучене су особине четворо-валентног алкохола и његовог тетранитрата и нађено је да

1. пентаеритрит постоји у две модификације са тачком прелаза на 185°.

2. Топлотни ефект претварања једне модификације пентаеритрита у другу много је већи него топлотни ефект његове кристализације.

3. Пента-еритрит-тетра-нитрат спада у ред хемиски стабилних експлозива.

4. Пентрит се дâ флегматизирати, и тиме се његова осетљивост на ударац смањи на осетљивост експлозива који су у употреби.

---

[25]) Нем. пат. 499403 (1828), Chem. Zentr. **1930**, II, 2217; 505852 (1929) C. Z. **1931**, I, 2833; 500884 (1928), C. Z. **1930**, II, 1322. — Фран. пат. 689265 (1930), C. Z. **1931**, II, 809; 38190 (1930), C. Z. **1931**, II, 2686.

5. Температура, код које пентрит експлодира, у границама је температуре већине експлозива који су у употреби, односно изнад прописане минимално захтеване границе.

6. Пентрит није хигроскопан, и с те стране чување пентрита не претставља никакву тешкоћу.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Eigenschaften von Pentaerythrit-tetranitrat.

von

N. Pušin, B. Popović, R. Nikolić
und R. Živadinović.

Pentaerythrit wurde in halbindustriellem Maßstabe dargestellt, nachher nitriert, und die Eigenschaften des vierwertigen Alkohols und seines Tetranitrats untersucht. Dabei wurde festgestellt,

1. dass das Pentaerythrit aus zwei Modifikationen besteht, deren Umwandlungspunkt bei 185° liegt.

2. Der Wärmeeffekt bei der Umwandlung des Pentaerythrits aus einer Modifikation in die andere ist viel grösser, als der Wärmeeffekt bei seiner Kristallisation.

3. das Penta-erythrit-tetra-nitrat gehört in die Reihe der chemisch stabilen Explosivstoffe, seine Explosionstemperatur liegt innerhalb des Temperaturbereiches der meisten Explosivstoffe, und seine Empfindlichkeit gegen Stoss lässt sich durch den Zusatz verschiedener Stoffe bedeutend verringern.

Zavod za fizičku hemiju i elektrohemiju,
Tehnički fakultet, Beograd.

Primljeno 2 novembra 1934 god.

Галванско искоришћавање горивих материја

од

Панте С. Тутунџића.

Из горивих материја се може искористити само један мали део слободне енергије (14—20%), сагоревањем испод котла, добијањем водене паре и превођењем топлотне енергије у механичку или даље у електричну. Стога се већ одавно покушава да се елиминише претварање слободне енергије — хемиске енергије — при оксидацији горивих материја у топлотну енергију, и да се омогући непосредно искоришћавање слободне енергије дотичне оксидације у облику електричне енергије. Принципијелно је могућно такво хладно сагоревање — хладно оксидисање — материје у галванским елементима, при чему се заиста претвара сва слободна енергија или бар њен највећи део директно у електричну енергију. Један кг. угља који преко парне машине може да дâ највише 2 kWh, могао би у галванским елементима, где би хладно сагоревао са кисеоником у угљен-диоксид, да даје око 10 kWh.

Цело то питање које је од великог теориског, а нарочито техничког интереса, студира се већ око 80 година. Последњих година ради се интензивно на томе, да се те принципијелне могућности, у маломе већ испитане, искористе у облику погодном за техничку примену. Постоји велики број радова и патената на томе пољу, од којих први потичу још из 1855 год., али су они имали све до пред Велики рат чисто научни значај.

Сви радови на овом пољу могу се поделити у главном у две групе, и мада је и једној и другој групи основна тежња иста, ипак су начини за постизање истог циља различити. У прво време рада на овоме пољу главна тежња се састојала у томе, да се комбинује са горивим материјалом такав галвански елемент који би давао што већу електромоторну силу (ЕМС) и био прост, јефтин и постојан. Тек када је покушано да се разне, често врло духовите комбинације, приведу у дело и да се из њих добију реалне јачине елек-

тричне струје, почело је да се води рачуна о анодној и катодној густини струје која се у дотичној комбинацији може постићи и о искоришћавању материјала који реагује. При томе се показало да само мали број комбинација може доћи у обзир за практичну употребу, због ограничених густина струја јаком анодном и катодном поларизацијом. Тим сазнањем почела је друга група радова, која се од прве разликује нарочито по томе, што не тежи стварању нових дотада непознатих комбинација, него детаљним теориским и експерименталним испитивањем упознаје процесе и ради на смањивању електродних поларизација и на повећању густина струје. Проблем сагоревања горивих материја у галванским комбинацијама претворио се на тај начин претежно у проблем убрзавања електрохемиских реакција на одговарајућим електродама. Такав рад је довео последњих година до знатног повећања густина струје и несрављено бољег искоришћавања горивих материја и кисеоника. Активирање кисеоника на различитом електродном материјалу у различитим електролитима и на различитим температурама, и активирање горивих гасова и донекле и самога угљена успело је и неколико изврсних простих комбинација чека на могућност да буду испробане у већим размерима за техничку примену.

Наш најглавнији гориви материјал — угљеник — могао би се по својој количини и по енергетичној вредности, најидеалније искористити у енергетичном смислу у галванским елементима „хладним сагоревањем“, и стога су покушаји са угљеном многобројни и најстарији. Покушаји да се угљеник доведе до електромоторне активности постоје у већем броју, али скоро ни један од њих нема у себи услова, који би наводили на извођење у већим размерама за техничку примену. Главни значај њихов састоји се више у томе, да се утврди да ли је принципијелно у опште могућно довести угљеник, ма у коме облику, до спонтане електромоторне активности.

И поред тога што је угљеник и у облику графита добар спроводник електрицитета и сличан металима, одликује се он великом инертношћу у погледу стварања својих јона. О потенцијалу угљеника могу се добити податци само рачунским путем преко термиских података, као што их је извео *E. Baur*[1]) за реакцију $C \rightarrow CO_2$. По њему би електромоторна сила ове реакције износила на 20° 1,038 V, на 250° 1,026 V и на 1000° 1,00 V.

У првим покушајима директног искоришћавања угљеника употребио је *A. C. Becquerel*[2]) у својој галванској комбинацији као једну електроду угљеник, док је друга била од гвожђа, а доцније од платине. Електролит је био растоп шалитре или калијум-хидроксида. Угљен је пре спуштања у електролит био усијаван. Такви галвански елементи су давали на махове снажну електричну струју, при чему је уг-

љен био негативан пол, што би значило да је ишао у раствор, а платина као ваздушна електрода била је позитиван. У комбинацијама које су као електролит садржавале топљену шалитру није угљен био примарно активан, него је редуковао нитрат у нитрит и тек тако створена концентрациона комбинација је била узрок појави електричне струје[2]). После њега је више испитивача студирало сличне галванске комбинације са различитим електролитима, као, н.пр., топљеним баријум супероксидом, бакра-оксидом, талијум-супероксидом, бакра-сулфидом и др., али без већих успеха.

Jacques[4]) и пре њега *A. Archereau*[5]) поправили су *Becquerel*-ове комбинације и употребом топљеног алкали-хидроксида омогућили привидно сагоревање угљена према шеми: угљен /растоп NaOH/ (Fe_2O_3) Fe. Та комбинација је у своје време изазвала врло живо интересовање, јер је била доста активна, а нарочито стога што се сматрало да угљен у њој стварно сагорева примарно. Од сличних комбинација интересантна је она од *F. Haber* и *L. Bruner*-а[6]) са катодом од пасивираног гвожђа и додатком манганата електролиту, као преносиоца кисеоника и деполаризатора: C/растоп NaOH (Na_2MnO_4)/O_2/Fe. *I. Taitelbaum*[7]) је исто тако радио са топљеним алкали-хидроксидом, и покушао да уз електромоторан рад сагори не само угљен, него и водоник, угљен-моноксид, спрашени тршћани шећер и др. Његова комбинација C (горива материје)/растоп NaOH (Na_2MnO_4)/ Fe радила је повољно, али без већих техничких изгледа.

О електромоторној активности угљена у растопу алкали-хидроксида била су дуго подељена мишљења и *C. J. Reed*[8]) је дошао на основу својих испитивања до закључка да електрична струја у тим комбинацијама не потиче од електромоторне активности угљена, него да је термоелектричног порекла. По *Liebenow* и *Strasser*-у[9]) пак, реагује на катоди угаљ са топљеним алкали-хидроксидом повратно уз стварање угљеникових јона и даје са NaOH карбонат. Дефинитивно решење тога питања дали су *F. Haber* и *L. Bruner*[10]) после систематских испитивања. Они су доказали да угљен у додиру са растопом алкали-хидроксида није примарно електромоторно активан, већ да је електрична струја последица електромоторне активности секундарних продуката. Угљеник реагује са топљеним алкали-хидроксидом, који садржи увек мало воде, и ослобођава водоник: $C+2NaOH+H_2O=Na_2CO_3+$ $+4H$ и тај водоник је електромоторно активан на угљеној електроди. Према томе претстављају овакве комбинације у суштини комбинације праскавог гаса. У колико бурније реагује употребљена врста угља са алкали-хидроксидом и у колико више развија водоника, у толико се више приближује потенцијал угљене електроде граничној вредности од — 1,3 V која одговара водонику.

По свима изгледима долази до примарне активности угљена само на високим температурама и у нарочитим електролитима. *W. D. Treadwell*[11]) је показао да се спрашени кокс са мало боракса у малим количинама топљеног стакла као електролита, може на 1000° електромоторно искористити при чему се позитивна, кисеонична електрода састоји од топљеног сребра засићеног кисеоником под притиском од 1 атм.[12]) ЕМС ове комбинације износи 1,147 V и одговара приближно вредности од 1,190 V која се добија рачунски из слободне енергије процеса оксидације. *E. Baur* и *H. Ehrenberg*[12]) су детаљно испитали електромоторну оксидацију угља у комбинацијама са различитим топљеним електролитима као: натријум- и калијум-карбонатом, натријум- и калијум-метасиликатом, евентуално уз додатак калијум-флуорида, криолитом са алуминијум-оксидом и нарочито бораксом. Као кисеоникова електрода им је служило топљено сребро засићено ваздухом или кисеоником. ЕМСиле постигнуте са комбинацијама

$$C\left\{\begin{array}{l} Na_2CO_3,\ K_2CO_3 \text{ или} \\ Na_2SiO_3,\ K_2SiO_3,\ KF \text{ или} \\ Na_3AlF_6,\ Al_2O_3 \text{ или} \\ Na_2B_4O_7 \end{array}\right\} O_2(Ag)$$

износиле су од 0,8—1,0 V, и приближно су се слагале са теориским вредностима израчунатим термодинамички из слободне енергије сагоревања угља. Према податцима добивеним на опитним електродама до 150 qcm., могле би се овим комбинацијама добити по 1 qm. електродне површине јачине струје од око 115 Amp.

Комбинације са топљеном смешом калијум- и натријум-карбоната као електролитом и оксидом гвожђа као материјалом за кисеоникову електроду: $C/(MgO)$ топљени K_2CO_3, $Na_2CO_3/O_2/Fe_2O_3$, Fe_3O_4/Fe испитали су *E. Baur*, *W. D. Treadwell* и *G. Trümpler*[13]). Оваква кисеонична електрода показује врло малу поларизацију и њен потенцијал је близак ваздушном. Цеви и посуде од магнезијум-оксида, као и његов прах служе као дијафрагма, која се натапа топљеним електролитом, али спречава натапање електроде од зрнастог оксида гвожђа. ЕМС ове комбинације износи око 1 V, а при напонима од 0,35—0,65 V, могло би се према начину конструкције добити по 1 qm. електродне површине 90—920 Amp.

Са топљеним бораксом као електролитом градили су комбинације *E. Baur*, *A. Petersen* и *G. Füllemann*[14]). Њихова комбинација са анодом од оксида бакра према катоди од угљена имала је на 1100—1200° ЕМС од 1,3—1,4 V. У сличним комбинацијама са топљеним бораксом употребљавао је *Read*[15]) злато као аноду.

L. v. Rhorer[16]) је детаљно испитао комбинације типа C/Na_2CO_3, $K_2CO_3(BaCO_3, CaO, MgO, Al_2O_3)/O_2/(Cu)$. Растопу алкалних-карбоната додавао је поред баријум-карбоната у различитим односима оксиде Ca, Mg и Al да би спречио дисоцијацију карбоната и секундарну појаву угљен-моноксида. Електолит је тиме постајао вискознији и мање је продирао у унутрашњост аноде, која је била од бакра-оксида, односно бакра и кисеоника. Оваква комбинација је имала на 862° средњу ЕМС од 1,072 V, а на 917° 1,20 V. Напон струје при раду комбинације износио је 0,81 V. Он је мерио и потрошњу угља према произведеној количини електричне енергије и утврдио да корисни ефекат по енергији угља износи 15,5%. Експериментално постигнуте ЕМС слажу се добро са вредностима добивеним рачунским путем из термохемиских података по *Nernst*-овом теорему за реакцију: $C \rightarrow CO$ и по свему изгледа да у овим комбинацијама сагорева угљен примарно у угљен-моноксид.

Код свих ових галванских комбинација, које омогућавају електромоторну активност угљена на високим температурама, појављују се при дужем раду велике сметње које су условљене високим температурама. У електролитима се дешавају секундарне реакције које изазивају стварање шљаке, а поред тога прелази за време рада и пепео од угљене електроде у електролит. Високе температуре условљавају осим тога и нарочито погодан и постојан материјал за посуде и евентуално за дијафрагме. Проблем електромоторног сагоревања угљеника у топљеним електролитима на високим температурама (око 1000°) може се сматрати принципијелно решеним, али и поред знатних густина струје које се могу добити, смета техничкој примени нарочито висока температура. Може се додуше продукт сагоревања, који је често пута угљен-моноксид, употребити за одржавање високе температуре електролита који се за време рада хлади, али све то доноси собом толико техничких тешкоћа, да се бар за сада не може помишљати на успешну техничку примену. Већег техничког значаја могу имати нове комбинације у којима би угљен сагоревао претежно до угљен-диоксида, чиме би се у већој мери од досадашњих 50% искористила слободна енергија оксидације.

Постоји доста покушаја да се угљен доведе до електромоторне активности и у растворима. Тако су *R. Müller* и *H. Kumpfmüller*[17]) извели из својих мерења електродних потенцијала закључак, да је угљеник у растворима ацетилена у ацетону врло вероватно електромоторно активан и да се његов потенцијал бар квалитативно мења по *Nernst*-овој теорији. Не може се тачно утврдити да ли при томе наступа стварно равнотежа између угљеника и неког угљениковог јона, али је експериментално доказано да тај његов потенцијал не стварају адсорбовани гасови.

У воденим растворима су покушали *Bartoli* и *Papasogli* [18]) да учине угљеник електромоторно активним, али се при критичком посматрању њихових резултата и електролита, и поред извесних електромоторних сила које су они постигли, може по нашем мишљењу оправдано сумњати да су они стварно постигли чисту електромоторну активност угљеника. Узрок тим електромоторним силама које су они постигли са следећим комбинацијама јесу врло вероватно секундарни процеси који су се одигравали између угљеника и електролита:

Ретортни угаљ	/KOH и $NaOH,H_2O$/Pt	0 066-0,19 V
„	/$NaOCl,H_2O$/Pt	0,20-0,30 V
„	/$Ca(OCl)_2,H_2O$/Pt	0,11-0,22 V

A Coehn [19]) је склопио једну комбинацију од угљена и сумпорне киселине као електролита, при чему је као кисеоничну - оксидациону - електроду употребио не молекуларни кисеоник одн. платину, него један чврсти оксид и то олово-супероксид на олову. Таква галванска комбинација: $C/H_2SO_4,H_2O/(PbO_2)Pb$ имала је ЕМС од 1,03 V и дозвољавала је стално узимање електричне струје. Као продукт електромоторног рада развијали су се угљен-диоксид и угљен моноксид у односу 70:30, а поред њих и кисеоник у количини од минимум 1%. Ова галванска комбинација, врло значајна по своме електричном ефекту и продуктима рада, који дозвољавају закључак о примарној активности угљеника, не решава проблем његовог хладног сагоревања у толико, што не може да искористи директно континуелно атмосферски кисеоник, или бар чисти кисеоник, него је ограничена на кисеоник из једног чврстог оксида, који је потребно регенерисати изван галванске комбинације.

За сличне комбинације чији се електролит састоји из концентроване, у појединим случајевима вреле, сумпорне киселине, има доста доказа да не искоришћују примарно угљеник, него да овај редукује електролит и да је тек сумпор-диоксид, као продукт те редукције, електромоторно активан на угљу [20]), што се у извесној мери може применити и на комбинације *A. Coehn*-а, сачињене са концентрисанијим растворима сумпорне киселине.

На основу чињенице да хипохлоритни водени раствори већ на обичној температури брзо оксидишу буков ћумур, направили су *K. A. Hofmann* и *K. Ritter* [21]) једну комбинацију у којој је погодним раздвајањем реакције искоришћен тај оксидациони процес. Они су буков ћумур на платинској мрежи, поставили према раствору натријум-хидроксида и овај одвојили 20%-ним раствором натријум-хлорида од раствора натријум-хипохлорита у који је била замочена платинска електрода, према следећој шеми: ћумур (Pt)/раствор NaOH/

20% раств. NaCl /раств. NaOCl/ Pt. Са ЕМС од 0,91 V даје оваква оксидација електричну струју, при чему ћумур на први поглед примарно хладно сагорева до угљен-диоксида, као негативна електрода.

Електромоторно сагоревање угљеника у растопима и растворима је врло тешко и пошто је изгледало скоро неизводљиво у већим размерама, покушано је на више разних начина да се чврсти угљеник одн. угаљ претвори брзо засебно у гасовити гориви гас, па да се тек овај хладно сагорева у галванским комбинацијама. Такви покушаји су чињени нарочито са угљен-моноксидом, генераторским и воденим гасом. Те комбинације нису давале на почетку веће јачине струје због поларизације, нарочито угљен-моноксидне електроде, ма да су покушаји чињени и са воденим растворима и са топљеним електролитима. Доцније убрзавање процеса довело је до знатних резултата.

Једну добру галванску комбинацију са угљен-моноксидом, која ради на обичној температури и стално даје електричну струју, склопио је и детаљно испитао *К. А. Hofmann*[22]). Она се шематски даје овако претставити: CO (Cu) /алкали-хидроксид/ (Cu) ваздух. На овај начин је поларизација кисеоничне електроде знатно сузбијена примарним оксидом бакра који је електромоторно врло активан и игра улогу преносиоца кисеоника. ЕМС комбинације износи при обилном увођењу гасова 1,04 V при чему се угљен-моноксид и кисеоник троше у односу 2:1. У електролиту се појављује одговарајућа количина карбоната, што све доводи до закључка да је у овој комбинацији заиста примарно сагоревање горивог гаса према хемиској једначини $2CO+O_2=2CO_2$ извор електричне струје. Ипак је у овој комбинацији тек секундарни продукт хемиске реакције електромоторно активан, јер у присуству бакра реагује угљен-моноксид са раствором хидроксида и даје угљен-диоксид одн. карбонат и водоник: $2CO+4KOH=2K_2CO_3+4H$. Овај активни водоник је тек електромоторно активан на бакру и сагорева хладно у воду. Из тога разлога се и не добија овом комбинацијом теориска ЕМС од 1,68 V, него знатно мања. Према томе ова комбинација и поред привидне електромоторне потрошње угљен-моноксида више припада групи галванских комбинација које примарно искоришћују водоник.

На вишим температурама, са топљеним електролитима могућно је као год и угљеник, много боље довести и угљен-моноксид до електромоторне активности. Постоји знатан број покушаја у томе правцу, али су нарочито интересантне следеће комбинације. *А. Н. Bucherer*[23]) је употребљавао као електролит топљени алкали-карбонат, а као катодни материјал употребио је гвожђе или никел према следећој шеми: $\left(\begin{matrix}Fe\\Ni\end{matrix}\right)$ CO/растоп алкали-карб./O_2 (Pt; супер-оксиди). *Е. Baur,*

A. Petersen и *G. Fuellemann*[24]) су исто тако употребили као катодни материјал гвожђе или никал, али су радили са топљеним бораксом као електролитом: $\begin{pmatrix}Fe\\Ni\end{pmatrix}$ CO / растоп бораксa/O_2 $\begin{pmatrix}CuO\\PbO\end{pmatrix}$. Док је *A. H. Bucherer* употребљавао као аноду платину односно супероксиде, дотле су ови други употребили оксиде бакра и олова да би смањили поларизацију аноде. *F. Haber* и *A. Moser*[25]) су радили са топљеним стаклом као електролитом и детаљно су испитивали процесе у комбинацијама угљена одн. угљен-моноксида са кисеоничном електродом. Они су показали да ЕМСиле тих комбинација, постигнуте на температури кључања сумпора одн. фосфор-пентасулфида, одговарају потпуно термодинамички израчунатим.

Према досадашњим резултатима је примарно искоришћавање угљен-моноксида врло несавршено, нарочито због јако ограничених брзина реакције, и његова техничка примена се може омогућити само смањивањем поларизације. Поред угљен-моноксида и већ наведених горивих гасова покушано је у више махова да се и ацетилен искористи електромоторно, али је велико питање да ли постигнуте ЕМС потичу од његове примарне електромоторне активности.

По својој основној замисли интересантне су комбинације које садрже у малим количинама хемиске катализаторе у облику металних јона, који лако мењају своју валентност. Као активишуће супстанце су употребљени цер, талијум, ванадијум и уран-диоксид (уранил-јон $UO_2^{\cdot\cdot}$). Такве комбинације раде са различитим електролитима и у њима сагоревају поред угљена и угљен-моноксида још и друге гориве материје као: светлећи гас, водоник, струготина и др. Као примери могу се навести комбинације *E. Baur* и *A. Glaessner*-а[26]) $\begin{pmatrix}Ni\\Pt\end{pmatrix}$ горива материја/$(Ce^{\cdot\cdot})$/NaOH/$(Ce^{\cdot\cdot\cdot})$/O_2/$\begin{pmatrix}Pt\\C\end{pmatrix}$, затим *E. Baur* и *I. Taitelbaum*-а[27]) C (горива материја) $\begin{pmatrix}Tl^{\cdot}\\Vd^{IV}\end{pmatrix}$ /H_2SO_4/$\begin{pmatrix}Tl^{\cdot\cdot\cdot}\\V^{V}\end{pmatrix}$$O_2$(Pt) и *E. K. Rideal* и *U. R. Evans*-а[28]) (Pt) редукујући гас $\left(UO_2^{\cdot\cdot}\right)$ | фосфатно стакло | Na_2MnO_4/O_2/(Fe). Да би се одржало оксидишуће дејство анолита одн. редукујуће католита, морају се они оделити дијафрагмом, што за техничку примену претставља врло отежавајућу околност.

Врло важна горива материја, несумњиво примарно електромоторно активна, која је по неким својим особинама директно предиспонирана за хладно сагоревање у галванским комбинацијама јесте гасовити водоник. Директно искоришћавање знатне слободне енергије сагоревања водоника са кисеоником у воду, претставља проблем за себе, који се у последње време знатно приближио свом техничком решењу.

Основна *Grove*-ова комбинација у којој хладно сагорева водоник: (Pt) H_2/ H_2SO_4, H_2O/O_2 (Pt)[29]) модификована је на различите начине да би се постигла могућност техничке примене. *E. K. Rideal* и *E. R. Evans*[30]) су као водоникову електроду у ужем смислу, употребили никал и платину и алкали-хидроксид као електролит: (Ni, Pt) H_2/NaOH/O_2 (Pt). K. *A. Hofman*[31]) је исто тако радио са платином и алкали-хидроксидом, али је у циљу повећавања активне површине употребљавао као електроду платиниране порозне цеви и кроз њих једновремено проводио водоник. *F. Foerster*[32]) је радио са хлороводоничном киселином као електролитом и искоришћавао водоник не сагоревањем са кисеоником, него са хлором преко угљене електроде у облику чешља, и на тај начин претварао слободну енергију хлорног праскавог гаса директно у електричну енергију. Његова галванска комбинација, која има вишеструког интереса за технику, може да ради више часова и да даје са напоном од 0,75 V јачине струје од 0,5—0,63 Amp. При томе се у анодном простору добија до 10 n-HCl, уз искоришћавање хлора од преко 90%. Сва поларизација ове комбинације потицала је само од водоникове електроде. *L. Mond* и *C. Langer*[33]) радили су са основном *Grove*-овом комбинацијом са том модификацијом, што су разблаженом сумпорном киселином која им је служила као електролит, натапали дијафрагме од 8 мм. дебелих порозних плоча од гипса и директно уз њих приљубљивали мрежасте платинске аноде одн. катоде. Комбинација са 700 qcm. активне електродне површине давала је са напоном од 0,73 V електричну струју јачине 2—2,5 Amp, искоришћујући 50% апсорбованог водоника. Та њихова комбинација са тако рећи очврснутим електролитом била је једно време врло значајна, али је њена главна мана у томе, што треба на неки начин, евентуално вишком гасова, стално одводити награђену воду. *A. Schmid*[34]) је радио са хлорним праскавим гасом по типу (C; Pt) H_2/HCl/Cl_2 (C), али је употребљавао т. зв. дифузионе електроде и постигао са њима боље ефекте и веће јачине струје. *E. Baur*[35]) и *J. Tobler*[36]) испитивали су комбинације праскавог гаса у киселом и алкалном електролиту, нарочито с обзиром на активност електрода од металних влакана и зрнастог угља.

Водоник је за сада могућно само на платинским металима (Pt и Pd) довести до знатне електромоторне активности. *J. Tobler* је покушао да електроду са зрнастим угљеном, превученим танким слојем платине, употреби за активирање водоника у киселом раствору, али без много успеха. Са платинским електродама које у опште на почетку показују знатну активност, али у току времена постају неактивне, постигао је врло добре резултате на тај начин, што је помоћу платинског сунђера и из гаса и из електролита уклонио све

специфичне отрове. У томе случају су платинске електроде радиле месецима без икаквог губитка у активности. Овај успех једновремено показује да временску неактивност платине проузрокују знатним делом специфични отрови. *E. Waldburger*[37]) је успео да нарочитим поступком учини врло активним и електроде од платинираног угљена и да им одржи активност непромењену преко хиљаду часова. Платиниране графитне електроде са водоником дозвољавају при 0,1 V поларизације густину струје до 0,7 Amp. по 1 qdm.

Сва пажња је сада обраћена гасовитим горивим материјама, јер је електромоторно сагоревање угљеника, и ако под нарочитим условима могућно, још далеко од техничке примене. Сагоревањем угљен-моноксида и водоника, који се у хемиској индустрији добијају у огромним количинама, често као споредни продукти, као и искоришћавање хлора, је из више разлога од претежне техничке важности. Проблем хладног сагоревања горива материје у гасовитом стању је у главном решен и технички могућан. Због успореног реаговања гасова на електродама, које се у току рада једне комбинације још повећава, лежи тежиште њихове техничке примене у главном у убрзавању процеса одн. смањивању поларизације. У скоро свима комбинацијама које имају способност за техничку примену је угљен главни материјал за грађење електрода, на којима гориви гасови и кисеоник треба да реагују. Први главни конструктивни услов за те електроде састоји се у максималном развијању једновремене додирне површине трију фаза, наиме гаса, електролита и чврсте електроде. То развијање активне површине електрода покушано је на више различитих начина, као н. пр. давањем облика чешља електроди и рапављењем њене површине [37]), употребом зрнастог материјала [38]) и употребом порозног материјала за т. зв. дифузионе електроде [39]). Осим тога показало се да гасови реагују само на сувим електродама, што је потврђено и последњим испитивањима [40]). Тај услов испуњавају најбоље паладијумове дифузионе електроде [41]), код којих заиста не наступа квашење електродног материјала, али су оне неупотребљиве за технику не само због високе цене, него нарочито због тога, што не дозвољавају велико оптерећење због ограничене дифузије гаса кроз метални електродни материјал. На температури електролита од 200° постиже се густина струје на овој електроди на пр.: са водоником од 1 Amp. по 1 qdm. Обичне порозне угљене дифузионе електроде спречавају дуже или краће време продирање електролита у унутрашњост кроз коју се уводи гас, али и поред сталног одржавања већег притиска гаса у унутрашњости електроде, натапају се оне ипак у току времена, нарочито због процеса адсорпције и постају неактивне [42]). Покушано је још раније, да се електроде превуку врло танким

слојем неактивног материјала, као што су парафин, лакови и др. који би спречавао натапање електроде, али дозвољавао пролазак гасу. Тим начином се заиста успело да се електроде одрже за дуже време сувим, али је дифузија гаса била јако отежана, чиме је изазван супротан ефекат. У томе циљу се пошло за материјалом који се по својој природи не кваси, има врло развијену активну површину, знатну спроводљивост и остале особине погодне за гасне електроде.

Првобитни материјал за електромоторно активирање кисеоника била је платина. На њој се не постиже повратни потенцијал кисеоника; максимална опажена вредност је од *E. Bose*-а [43]) и износи 1,1542 V, док је теориски равнотежни потенцијал по *W. Nernst*-у и *v. Wartenberg*-у [44]) и другима 1,237 V. Практично варира потенцијал кисеоника на платини од 1,089—1,14 V, да би после дужег времена опао до 0,98 V. Узрок томе је, што кисеоник није примарно електромоторно активан на платини, као водоник, него тај потенцијал условљавају тек виши оксиди PtO_3 и PtO_x који се спонтано распадају до нижих платинских оксида. По *G. Grube*-у [45]) показују поједини платински оксиди различите потенцијале и у тим истим границама се крећу и практични потенцијали кисеоничне платинске електроде. Главна сметња за њену техничку примену није висока цена, него релативно мала брзина реаговања, због ограничене брзине стварања и распадања платинских оксида, као и губитак активности у току употребе, при чему свакако играју улогу и специфични отрови.

Поред платинских метала могу се употребити као материјал за аноде још и никал, гвожђе, бакар и сребро. На никлу и гвожђу појављују се потенцијали слични кисеониковим, условљени свакако њиховом адсорпционом моћи за кисеоник, и према свему је баш пасивно стање метала важан предуслов за успешно стварање кисеониковог потенцијала, с обзиром на несумњиви оксидни узрок пасивности. Ове метале су у облику металне вуне са округлим и угластим влакнима, испитали *J. Tobler* [46]) и *E. Baur* [47]) и показали да су они, побакрени или посребрени, врло активни и постојани.

На угљену се ни приближно не могу постићи повратни потенцијали кисеоника. Они варирају према врсти угљена, величини зрна и многим другим условима од +0,12 до +0,75 V. ЕМС једне комбинације праскавог гаса са алкалним електролитом износи око 0,6 V, при чему поларизација на водониковој електроди износи 0,1 V, а на кисеониковој на угљену округло 0,5 V. По данашњем схватању је потенцијал кисеоника на угљену адсорпциони потенцијал [48]), који се може васпоставити само на сувој површини. *St. v. Naray-Szabo* [49]) је дошао до закључка да се поред обичне адсорпције јављају на угљену и примарни оксиди схваћени као физичко-хемиски комплекси $C_x O_y$. Они се исто тако стварају пре-

тежно на сувим површинама угљена и вероватно играју извесну улогу преносиоца при активирању кисеоника.

Најбољи потенцијали кисеоникови на угљену се могу према томе добити ако се спречи брзо натапање електроде електролитом при раду. То се лако постиже парафинирањем, али се тиме једновремено смањује активна површина угљена и делимично спречава стварање примарних оксида и правилна адсорпција. Због тога јачина одн. густина струје може да опадне до $^1/_8$, али оне могу при томе да буду без прекида активне са константним потенцијалом по недељу дана. Такве угљене електроде искоришћују око 14% ваздушног кисеоника који се кроз њих под притиском проводи. Дифузионе електроде искоришћују кисеоник скоро квантитативно.

Густине струје се код добрих угљених електрода могу знатно повећати претходним загревањем у кисеонику на температури од 500—600°. Тиме се угљен по целој својој површини примарно наоксидише и његова велика активност коју добије може се протумачити великом количином примарних угљених оксида, који играју знатну улогу у стварању кисеониковог потенцијала (*St. v. Naray-Szabo*). Такве претходно оксидисане угљене електроде дају при потенцијалу од—0,15 V максимално 20 Amp/литру, одн. 2 Amp. по 1 qdm. То активирање се може још појачати претходним натапањем угљена погодним растворима крви, берлинског плавила, гвожђе-калијум-цијанида и сл. На угљу се после загревања стварају комплекси FeNC, који знатно појачавају активирање кисеоника.

J. Tobler и *E. Baur* бавили су се детаљно и са угљеном као електродним материјалом и створили тип електроде, који поред угљене дифузионе електроде претставља несумњив напредак. *J. Tobler* наводи резултате испитивања читавог низа различитих врста угљена, које у зрнастом облику, као електроде за електромоторно активирање кисеоника, показују врло племените кисеоничне потенцијале и дозвољавају већа оптерећења по јачини одн. густини струје. Као најпогодније показале су се оне врсте угљена, које имају врло ситне поре и које већ по својој конституцији знатно отежавају продирање електролита у унутрашњост. Такви угљени (н. пр. *Carbone* S. A. — Француска, CeCe графитиран угљен — Цирих и др.) натапају се за време рада врло полако и исто тако поступно, без наглих падова, губе од своје првобитне активности. Пошто је основна потреба технике континуитет рада, то се усавршавањем ових електрода не тежи само за што већим густинама струје, него нарочито за одржавањем потенцијала константним и дуго активним. Опадање активности електрода са све јачим натапањем електролитом је као што је наведено у тесној вези са механизмом успостављања потенцијала кисеоника на угљену.

E. Baur[50]) је успео да променом облика електрода и употребом правих јастучића са зрнастим угљеном у никленим мрежама учини увођење кисеоника одн. ваздуха потпуно непотребним. Његове нове хоризонталне електроде раде добро, са знатним густинама струје и искоришћују непосредно околни ваздушни кисеоник са којим су у додиру.

Према томе галванске комбинације праскавог гаса, хлорног праскавог гаса и комбинација угљен-моноксида и кисеоника за сада, дозвољавају сасвим реалне техничке покушаје. На основу појединачних успеха који су последњих година постигнути постоји оправдано очекивање, да ће још усавршеније комбинације бити способне да омогуће техничко непосредно искоришћавање горивих материја.

Употреба у техници данас или доцније, модерно схваћеног и изведеног галванског елемента у којем треба да се примарно искористи горива материја, је врло сложен проблем, и његово решење зависи од толико много хетерогених услова да се не може давати никаква основана и сигурна прогноза.

Извод.

Критички су приказане главније галванске комбинације, које имају за циљ да непосредно искористе гориве материје и што потпуније и што рационалније омогуће претварање слободне енергије њихове оксидације у електричну енергију. Извршено је упоређење између старијег и модерног начина решавања овог проблема и познији развитак је приказан као условљен убрзавањем електрохемиских процеса на електродама. Показано је да неколико основних комбинација које искоришћују гасовите гориве материје, као водоник и угљенмоноксид и ваздушни кисеоник одн. хлор, имају све услове за веће техничке покушаје.

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

Zusammenfassung.

Galvanische Ausnützung der Brennstoffe.

von

Panta S. Tutundžić.

Es wurden die wichtigsten Typen der Brennstoffketten kritisch besprochen. Ausserdem wurde das Problem der technischen

Ausnützung derselben als ein Beschleunigungsproblem der betreffenden elektrochemischen Umsetzungen betrachtet und die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete, sowie die wahrscheinliche Richtung der weiteren Entwicklung angegeben.

Auf Grund des vorliegenden Materials wurde die Vermutung ausgesprochen, dass es für die technische Ausgestalltung im Grossen, von ausschlaggebender Bedeutung die ökonomischen und ähnlichen Umstände sein werden, da die technische Seite des Problems in ihren Grundzügen schon jetzt als grösstenteils gelöst betrachtet werden kann.

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

Примљено 3. VI 1934.

ЛИТЕРАТУРА.

[1]) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **16**, 300 (1910). [2]) A. C Becquerel Traité d'électricité et de Magnetisme. Paris, 1855. I. [3]. E. Baur и J. Tobler, Ztschr. Elektrochem. **39**, 171 (1933). [4]) M. Jacques, Hasper Magazine Dezemb. 1896; види Ztschr. Elektrochem. **4**, 129 (1897). [5]) A. Archereau, енгл. патент Nr. 1027 od 26. фебр. 1883. [6]) F. Haber и L. Bruner, Ztschr. Elektrochem. **10**, 697 (1904). [7]) I. Taitelbaum, Ztschr, Elektrochem. **16**, 286 (1910). [8]) C. J. Reed, Elektr. World, **28**, 98, 159 (1896); Ztschr. Elektrochem. **3**, 121 (1896). [9]) Liebenow и Strasser, Ztschr. Elektrochem. **3**, 353 (1897). [10]) F. Haber и L. Bruner, l. c. [11]) W. D. Treadwell, Ztschr. Elektrochem. **22**, 414 (1916). [12]) E. Baur и H. Ehrenberg, Ztschr. Elektrochem. **18**, 1002 (1912). [13]) E. Baur, W. D. Treadwell и G. Trümpler, Ztschr. Elektochem. **27**, 199 (1921). [14]) E. Baur, A. Petersen и G. Füllemann, Ztschr. Elektrochem. **22**, 409 (1916). [15]) Read, Trans. Amer. Elektrochem. **33**, 89 (1918) [16]) L. v. Rhorer, Ztschr. Elektrochem. **29**, 478 (1923). [17]) R. Müller и H. Kumpfmüller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 70 1928). [18]) Bartoli и Papasogli, Gazz. **11**, 468 (1881); **12**, 125 (1882); **13**, 37 (1883); **15**, 468 (885). [19]) A. Coehn, Ztschr. Elektrochem. **2**, 541 (1896); **3**, 424 (1897. [20]) I. Taitelbaum, Ztschr. Elektrochem. **16**, 290 (1910); E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **16**, 300 (1910). [21]) K. A. Hofmann и K. Ritter, Ber. **47**, 2233 (1914). [22]) K. A. Hofmann, Ber. **51**, 1526 (1918); **52**, 1185 (1919); **53**, 914 (1920); D. P. 310782. [23]) A. H. Bucherer, DRP. Nr. 88327 (1895); Ztschr. Elektrochem. **3**, 192 (1896). [24]) E. Baur, A. Petersen и G. Füllemann, Ztschr. Elektrochem. **22**, 409 (1916). [25]) F. Haber и A. Moser, Ztschr. Elektrochem. **11**, 593 (1905). [26]) E. Baur и A. Glaessner, Ztschr. Elektrochem. **9**, 534 (1903). [27]) E. Baur и I. Taitelbaum, Ztschr. Elektrochem. **16**, 286, 300 (1910). [28]) E. K. Rideal и U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. **17**, 466 (1921). [29]) W. R. Grove, Phil. Mag. [3] **14**, 129 (1839). [30]) E. K. Rideal и E. R. Evans, l. c. [31]) K. A. Hofmann, Ber. **56**, 1456 (1923). [32]) F. Foerster, Ztschr. Elektrochem. **29**, 61 (1923). [33]) L. Mond и C. Langer, Roy. Soc. 13. IV. 1889; реф. Ztschr.Elektrochem. **4**,13 1 (1897); D. P. 53868. [34]) A. Schmid, Die Diffusionselektrode 1923. Helv. **7**, 370 (1924). [35]) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **39**, 168 (1933). [36]) J. Tobler, Ztschr. Elektrochem. **39**, 148 (1933). [37]) F. Foerster, l. c. [38]) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **39**, 168 (1933); J. Tobler, Ztschr. Elektrochem. **39**, 148 (1933). [39]) A. Schmid, Die Diffusionselektrode 1923. [40]) E. Baur l. c.; J. Tobler l. c.

[41]) A. König, Ztsch. angew. Ch. **44**, 461 (1931); **45**, 436 (1932). [42]) E Waldburger, Dissert. Basel 1930. [43]) E. Bose, Z. phys. Chem. **34**, 738 (1900); **36**, 730 (1900). [44]) W. Nernst и v. Wartenberg, Z. phys. Chem. **56**, 544 (1906). [45]) G. Grube, Ztschr. Elektrochem. **16**, 621 (1910). [46]) J. Tobler, Ztschr. Elektrochem. **39**, 148 (1933). [47]) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **39**, 168 (1933). [48]) B. v. Lengyel, Z. phys. Chem. A. **154** 371 (1931); H. v. Tartar и M. Walker, Journ. Amer. Chem Soc. **52**, 2256 (1930), **53**, 3201 (1931) [49]) St. v. Naray-Szabo, Ztschr. Elektrochem. **33**, 15 (1927). [50]) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **40**, 249 (1934). [51]) E. Waldburger, Dissertation, Basel 1930.

Монографије.

A. Güntherschulze: Galvanische Elemente 1928.

C. Drucker-Finkelstein: Galvanische Elemente und Akkumulatoren 1932.

E. de Fodor, Elektrizität direkt aus Kohle; Hartleben's Elektrotechnische Bibliothek, 46 Band.

Aug. Berthier, L'énergie électrique de demin 1929.

Kremann-Müller, Handbuch der allgemeinen Chemie VIII, 1: Elektromotorische Kräfte.

БИБЛИОГРАФИЈА.

Споменица на први Југословенски конгрес примењене хемије и технологије. — Споменица прве земаљске изложбе хемијске и технолошке радиности — индустријске и занатске. (Издање *Технолошког прегледа* за 1933; свеске: 6, 7, 8 и 9, 10). Београд. 1933. 4°.

Технолошки преглед, „месечни часопис за технологију, науку, хемију и индустрију", који издаје и уређује ing chem. г. Војо. Николајевић у Н. Саду, имао је срећну идеју да своје бројеве за јули—септембар (св. 6, 7, 8) и октобар—новембар (св. 9, 10) 1933. посвети раду првог југословенског конгреса за примењену хемију и технологију. Овај конгрес као што је познато, одржан је у Београду о Духовима 1933. у вези с првом земаљском изложбом хемијске и технолошке радиности, коју су као и сам конгрес организовали клуб инжињера-хемичара и технолога у заједници с београдском секцијом удружених југословенских инжињера и архитеката а уз сарадњу Трговачког музеја и Завода за унапређење индустрије и занатства. Тако су постале две *Споменице*, — једна о раду самог конгреса, а друга поред тога још и овој изложби. Обе чине једно дело, које заслужује пажњу не само као илустрација првих огледа у нас на приказу стања једне важне гране народног привредног живота већ и као дело, које садржи цео низ прилога на пољу примењене хемије и технологије, а који би иначе тешко где на другом месту и под другим приликама угледали света.

Примењена хемија и технологија у нас су, уопште говорећи, још увек нова наука и релативно мало обрађивано поље рада. Утолико се више мора истаћи да чланци ових *Споменица* третирају готово све области ових значајних наука, обилујући уз то подацима, који претстављају неколике лепе научне прилоге и оправдавају жртве, поднесене за њихову публикацију.

Без сумње, документарна вредност свих студија и чланака у овим *Споменицама* није иста. И док по који прилог те врсте приказује само уопште, могло би се рећи, уџбенички понеку фабрикацију каквог хемијско-индустријског артикла или нас само уопште упознаје с темом, коју је аутор поставио, дотле неколике студије приказују и потпуно оригинална испитивања својих аутора, те их треба забележити као значајне прилошке не само практичној већ и теориској хемији и технологији. Такве су нарочито једна студија из аналитичке хемије, неке студије из технологије горива,

из механичке технологије, из технологије хемијско-индустријских производа итд.

У овом погледу значајна је н.пр. већ и сама студија проф. *В. Његована*, која стоји на првом месту прве *Споменице*; излажући ауторове погледе на новије методе квантитативне хемијске анализе она нас уједно упознаје и с ауторовим истраживањима у погледу на неколике реакције, за чије су решење дали лепе прилоге и неки наши радници на овом пољу, мада оне уосталом још непрестано претстављају проблем у аналитичкој хемији. Такав је случај н.пр. познати проблем о квантитативном одређивању сумпорне киселине или сулфата помоћу спојева баријe, па онда одређивање фосфорне киселине, магнезије, мангана, цинка итд. у облику односних пирофосфата, за које су, како то већ и аутор наглашава, значајне прилоге дали не само ауторова лабораторија него, колико нам је познато, и студије г. *Михолића* а и других наших радника. *Мареков* пак експеримент сагоревања органске супстанце у цеви за елементарну органску анализу без оног слоја или спиралне мреже бакарног оксида, односно без платинског катализатора, новина је, која почиње налазити примене по лабораторијама и других земља. *Г. Његован* је тим методама сад дао значај, који оне и треба да имају. С друге стране и одмах иза тога, говорећи о тешким металима у природним минералним водама, г. *Сш. Михолић* не само што нам обраћа пажњу на своје раније, већ запажене прилоге о наласку бакра и калаја у неким нашим водама већ на овом месту улази и у тумачење једног геологијско-хемијског појава: евентуалне узрочности у паралелизму појединих минералних вода и разних орогенских фаза европске геолошке прошлости. Ништа мање није од значаја ни интересантна студија проф. *Маш. Крајчиновића* о сировом сојином зрну и његову значају за људску храну, која чини трећи прилог ових *Споменица*. У тој студији се поред упоредних анализа соје и наших биљака за храну налази и приказ ауторових експеримената у циљу сазнавања аналитичких погодаба за оплемењивање сировог зрна ове биљке за људску храну и на те податке може се скренути пажња нарочито кругова, који се баве проблемима пољске привреде и народне економије. Експерименти истог аутора о понашању наших домаћих глина при њиховој употреби за деколорисање и рафинацију минералних уља могу послужити такође за решење једног привредног проблема нашег, мада је писац пропустио да нам ближе означи одакле је узимао своју глину за експеримент и какви би резултати били с глинама разних наших других места. Жалити је свакако још и то, што нам се у чланку не даје ни аналитички састав испитиваних глина као ни цифрени однос тога податка у појединим специјалним случајевима према испитиваним уљима. Насупрот томе студија проф. *Косицког* о гориву Кр. Југославије поред тога, што садржи прегледне и махом већ познате аналитичке податке о саставу и калоричном ефекту угља готово свих важнијих наших угљених рудника износи пред нас и једну ауторову прегледну картицу тих рудника и истиче закључак да је за оцену употребљивости наших чврстих минералних горива важно, особито важно, уједначити методе испитивања и пре свега правилно решити питање средње пробе. — Инж. *Новак Поповић*, улазећи у проблем нафте и чинећи извесне карактеристичне, мада опште, сугестије о значају овог

важног природног објекта, дао нам је у ствари врло значајне аналитичке и друге податке о битуминозним шкриљцима једног интересантног места у Ист. Србији, Мирановца, у белопаланачком срезу, при томе се аутор осврнуо и на све друге познате сличне терене у Ист. Србији и дао једну цифру, која претставља приближно укупну вредност свега овог важног материјала у нашој земљи. Аналитички подаци, које он даје о објекту, који је ближе испитивао, грађа су, која оправдава ауторов општи закључак: да наши битум нозни шкриљци могу пр радом дати потпуну замену нафте, јер садрже све њене главне компоненте и садржином далеко надмашују проценат корисног материјала у сличних стена Енглеске, Француске итд., чије искоришћавање, као што је познато, чини значајан економски извор дотичних земаља. Уосталом, проблем нафте поставља се у нас данас и иначе као један од оних, који долазе у први ред и научно-теоријских и практичних проблема. Жалити је што ова студија не износи аналитичке податке и кога другог нашег шкриљца ове врсте, мада су иначе неколик скице терена, које аутор даје за поједине локалности, драгоцен рударско-картографски прилог једном питању, које с разлогом стоји у првом реду научних преокупација технолошких и економско-политичких. Низу података о геолошко-хемијској и минералошкој природи нашег земљишта треба додати и податке из оригиналне студије г. проф. *А. Шчербакова* о класификацији и номенклатури лековитог блата (limus) уопште. Појава, на чијем проучавању овај аутор ради већ дуги низ година, не спада строго у технолошку област, али са свога клиничког, па и геолошког значаја послужила је за испитивање неких наших локалности тако да то сви пријатељи студија нашег земљишта могу с разлогом поздравити. Први пут у нашој литератури и науци сусрећемо се овде с индикацијама о саставу и природи ових седимената у нас — минерално-термалног, језерског и тресетског блата — чија је клиничка вредност врло значајна, а за чију оригиналну класификацију аутор и овде уноси потребне аргументе.

Врло је значајно да су се обе *Споменице* забавиле неколиким студијама о гориву, нарочито нашем гориву, чиме је не само додирнут један важан практички проблем у нас него још јаче истакнут карактер ових *Споменица* као публикација хемијске и технолошке струке. Такве су н.пр. студија проф. *Са еца* о оплемењивању угља из Дравске бановине, затим саопштења г инж. *Јов. Шела* о његовим експериментима на неким врстама домаћег угља у погледу њихове употребљивости у котловима за централно грејање итд. С тим се радовима слажу и подаци из студије г.г. *Правд. Ранчића* и *Драг. Пејчића* о њиховој методи за одређивање количине цемента у стврднутом бетону и продужном малтеру, наговештавајући нам уједно да њихова метода, ако и није, како нам изгледа, посве оригинална, с разлогом говори у прилог досада највише примењеног поступка за ове случајеве. Студије из механичке технологије г. инж. *М. Б. Пајевића* (о утицају састојака ксилолита на његову отпорност) и г. инж *П. Васића* (о понашању засечених и незасечених металних штапова при удару, односно при истезању или кидању) дају такође неколике податке о односним појавама, којих није раније било у нашој књижевности ове струке. Једном пак нашом студијом из ове области *(А. Станојевић:* Проб-

леи природе и квалитета камена за београдску калдрму *), иако се у њој расправља тема ужег, локалног значаја, дати су наговештаји, који нису и без извесног општег значења за сазнање природе материјала, којим пракса у нас располаже за ове циљеве. Радови готово свих осталих аутора такође су махом општи прегледи више или мање важних питања: о електрификацији наше земље *(Н. Поповић)*, о заштити од професионалних отрова *(С. Јаворски)*, о патентној заштити хемијских продуката у Југославији *(Д. Ладањ)*, о рационализацији и индустријализацији пче арства *(Д. Димитријевић)*, о сухој дестилацији дрвета *(Б. Поповић)*, о фабрикацији скроба *(Н. Бјељајев)* и тд. Сви ти чланци, као и много штошта друго, колико чине част овим публикацијама, толико и оцртавају један похвалан напор, коме је био циљ повећати у нас и практични и теоријски интерес у домену једне науке од великог и признатог значаја — примењене хемије и технологије . . .

А. Станојевић.

---

*) Посебно објављена.

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.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 5. 1934. Свеска 3 и 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
1934

„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 5. 1934. Свеска 3 и 4.

Молекуларна једињења трихлорсирћетне киселине са алкохолима, фенолима и етрима

од

Н. А. Пушина и И. И. Риковског.

Молекуларна једињења алкохола, фенола и етра са киселинама, нарочито анорганским, већ су одавно позната[1]). У овом раду испитана молекуларна једињења алкохола са трихлорсирћетном киселином су у толико од интереса, што при естерификацији киселине са одговарајућим алкохолима представљају интермедијарну фазу која се да лако опазити и даље испитати. Ако пажљиво стопимо еквимолекуларне количине трихлорсирћетне киселине и борнеола, то ће при знатном хлађењу из истопљене масе испадати кристали једног еквимолекуларног једињења, које се топи на 45°. На собној температури је целокупна маса потпуно искристалисала, али у овом кристалном једињењу одиграва се унутрашња промена сама од себе, тако да у кристалном стању (на собној температури) остаје само неколико часова, да најзад пређе у безбојну бистру течност. У молекуларном једињењу одиграва се процес естерификације. Настали течни борнил-трихлорацетат снижава температуру топљења адиционог једињења, тако да ово једињење на собној температури прелази у течно стање. После два-три дана стајања на собној температури почиње течност да се замућује и прелази постепено у емулзију. Временом дели се ова емулзија на два слоја: горњи, који се састоји из воде, и доњи, који се састоји из борнил-трихлорацетата који има пријатни, камфору слични мирис, али овај се ипак разликује нешто од мириса борнеола. Ако

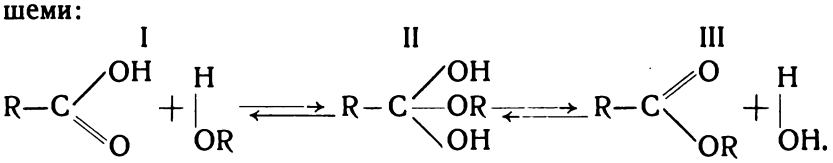
[1]) Опсежни литературни податци налазе се код Pfeiffer-a, „Organische Molekularverbindungen", 2. Aufl (1927).

се пак еквимолекуларне количине трихлорсирћетне киселине и борнеола пажљиво загревају у затопљеној стакленој цеви, тако да се киселина не распада (у CO_2 и хлороформ) то се граница естерификације постиже већ после $^1/_2$ часа.

Молекуларна једињења алкохола, фенола и етра сматрана су раније као оксонијум-једињења (*Collie* и *Tickle*[2]); *Baeyer* и *Williger*[3]) у којима је кисеоник четворовалентан, а њихова структура је претстављена на следећи начин:

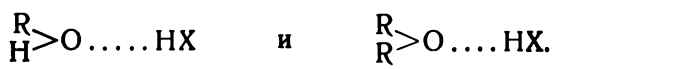
овде X претставља остатак киселине.

Hückel[4]) сматра да при стварању молекуларних једињења карбонских киселина са алкохолима учествује карбонилна група, као што је то случај код алдехида и кетона. Према томе реакција естерификације би се одиграла по следећој шеми:



Адиционим једињењима алкохола са киселинама одговарала би у овом случају структура II. Али ово се објашњење тешко може усвојити, јер се оно не може применити и на једињења алкохола са минералним киселинама, која су врло карактеристична и по својој природи не разликују се од једињења са органским киселинама.

Werner[5]) а затим *Hantsch*[6]) и *Pfeiffer*[7]), полазећи од координационе теорије, по којој кисеонику одговара координациони број 3, сматрају да је кисеоник органских једињења везан са водоником киселине помоћу споредне валенце, и претстављају структуру молекуларног једињења на следећи начин:



---

[2]) J. N. Collie a. Th. Tickle, Journ. chem. Soc. **75**, 710 (1899). [3]) A. Baeyer u. V. Williger, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 2679, 3612 (1901). [4]) W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. Organ. Chemie, 2. Aufl., I, (1934), Стр. 425. [5]) A. Werner, Ann. **322**, 296 (1902). [6]) A. Hantsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 953 (1922). [7]) P. Pfeiffer, Ann. **441**, 238 (1925).

Али у случајевима, када молекуларна једињења алкохола и етра имају изразит карактер соли, предлаже *Hantsch*, да се сматрају као оксонијум-соли слично амонијум-солима, а њихова структура да се претстави у смислу координационе теорије:

$$\left[\begin{matrix}R\\H\end{matrix}>O-H\right]X \quad \text{и} \quad \left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>O-H\right]X, \quad \text{слично} \quad \left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]X$$

где је X анијон а једињење мора спроводити струју. Да ли и у овоме раду добивена молекуларна једињења припадају оксонијум-солима, моћи ће се тек после даљих испитивања одлучити.

Експериментални део.

Ниже наведени бинарни системи испитани су помоћу методе термиске анализе. Температуре изнад 0° мерене су термометром, а испод 0° помоћу термо-елемента. Свуда, где је то могуће било, снимљене су потпуне криве расхлађења. У случајевима, у којима се смеше врло лако прехлађују, одређена је температура потпуног топљења искристалисане смеше.

У табелама значе:

t_1 — температура издвајања првих кристала,

ϑ — температура потпуног топљења кристализоване смеше,

t_2 — температура потпуног счвршћавања смеше (еутектичка односно прелазна температура),

z — време трајања кристализације, срачунато на 1 гр. смеше.

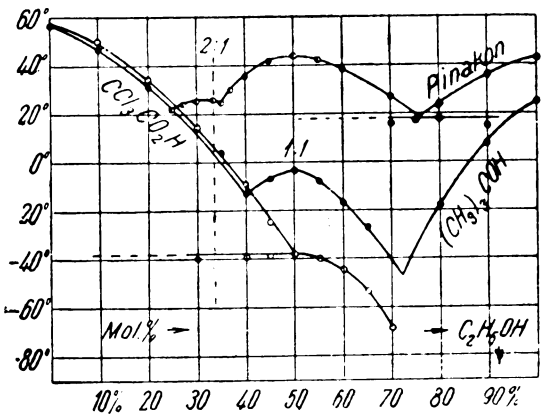
1. Једињења са алкохолима.

Као што је познато, терциарним алкохолима одговара најмања, а примарним — највећа брзина естерификације. Према томе, могло би се очекивати да интермедијарна молекуларна једињења киселина са терциарним алкохолима буду стабилнија, док са примарним алкохолима мање стабилна. Претпоставка је експериментално потпуно потврђена. Једињења триметилкарбинола и пинакона (терциарног гликола) са трихлорсирћетном киселином окарактерисана су на дијаграму топ-

љења са јасно истакнутим максимумима. Мање јасан максимум је код молекуларног једињења трихлорсирћетне киселине са борнеолом, секундарним алкохолом. Молекуларно једињење са етил-алкохолом, примарним алкохолом, показало је се као нестабилно у течном стању: при топљењу распада се у своје компоненте.

Трихлорсирћетна киселина—етанол.

Дијаграм стања система трихлорсирћетна киселина—етил-алкохол (сл. 1) испитан је само у интервалу од 0 до 70% етанола, у чијим се границама показују две гране. На температури —38° и концентрацији 50 мол % налази се једна пре-



Сл. 1.

лазна тачка, која одговара еквимолекуларном једињењу компонената. Ово једињење у интервалу 0—50 мол % етанола издваја се на температури —38° само из свеже начињених смеша. Еквимолекуларна смеша замути се после неколико часова стајања на собној температури, а после 24 часа одваја се вода.

Трихлорсирћетна киселина—етанол.

Мол % CCl_3COOH	30	35	40	45	50	55	60	70	80	90	100
ϑ	—69	—53,5	—45	—40	—38	—25	10	—13,5	34	49	57
t_2	—	—	—	—	—38	—38,5	—39,5	—40,5	—	—	—

Трихлорсирћетна киселина—борнеол.

Трихлорсирћетна киселина—триметилкарбинол.

Дијаграм стања система трихлорсирћетна киселина—борнеол (сл. 3.) и трихлорсирћетна киселина—триметилкарбинол, (сл. 1.) састоје се сваки из две гране. Средња грана оба дијаграма окарактерисана је присуством једног максимума, који одговара еквимолекуларном односу компонената и једињењима $CCl_3COOH \cdot C_9H_{16}CHOH$ и $CCl_3COOH \cdot (CH_3)_3COH$. Средња грана је одвојена од грана са стране двема еутектичким тачкама, којима одговарају следеће координате:

1) У систему трихлорсирћетна киселина — борнеол: а) концентрација од 30 мол % борнеола и 16°; б) концентрација од 58 мол % борнеола и 41°.

2) У систему трихлорсирћетна киселина — триметилкарбинол: а) концентрација од 40 мол % триметилкарбинола и —13°; б) концентрација од са. 72 мол % триметилкарбинола и са. —47°.

Трихлорсирћетна киселина—борнеол.

Мол % борнеола	0	10	20	25	30	40	45	50
ϑ	57	49	33,5	25	16	33	40	45
Мол % борнеола	53	55	58	60	65	70	100	
ϑ	44	42	41	44	57	76	204	

Трихлорсирћетна киселин—триметилкарбинол.

Мол % триметилкарбинола	0	10	20	35	40	45	50
ϑ	57	46,5	31	4	—13	—7	—3,5
Мол % триметилкарбинола	55	60	65	80	90	100	
ϑ	—8	—17	—27	—18	8	25	

Експериментално није било могуће одредити последњу еутектичку кристализацију, већ је одређена као тачка пресека обеју одговарајућих грана. Обраћа се пажња на то, да нарочито оне смеше трихлорсирћетне киселине са триметилкарбинолом, које су по свом саставу близу еутектичкој смеши, врло тешко кристалишу. Сем тога код њих почиње и процес естерификације, као и код предходног система, вероватно одмах чим се помешају компоненте, тако да се најтачнији температурни подаци могу добити само са свеже спремљеним смешама. Поновљена одређивања температуре кри-

стализације једне исте смеше показују увек све ниже температуре издвајања првих кристала.

Трихлорсирћетна киселина—пинакон.

Мол % пинакона	0	10	20	25	27	30	33,3	35	37	40
ϑ	57	47	28,5	22	24	25,5	26	25	30	35,5
t_2	—	—	13	18	—	—	—	—	21	23

Мол % пинакона	45	50	55	60	70	75	80	90	100
ϑ	41,5	44	42	38,5	27	са. 20	24,5	36	42,5
t_2	—	—	—	—	16	17	18	15	—

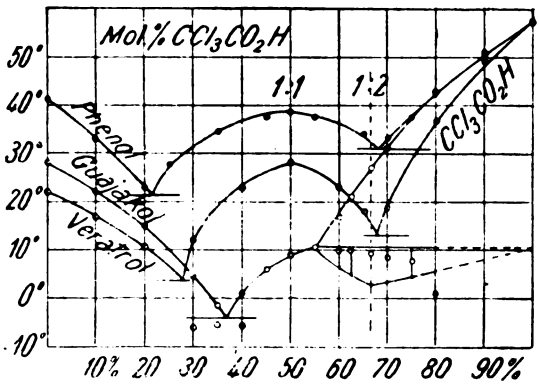
Дијаграм стања трихлорсирћетне киселине са пинаконом (сл. 1) окарактерисан је присуством двају максимума, којима одговарају концентрације од 33 и 50 мол % пинакона. Појмљиво је да пинакон као 2-валентни алкохол са трихлорсирћетном киселином не ствара само еквимолекуларно једињење, већ и једињење које садржи 1 мол алкохола на 2 мола киселине. Еквимолекуларно једињење се топи на 44°, а оно које садржи 2 мола киселине, $C_6H_{12}(OH)_2 \cdot 2CCl_3COOH$, топи се на 26°. Двема еутектичким тачкама, које одвајају гране са стране од средњих грана, одговарају следеће координате: а) 25 мол % пинакона и 22°, и б) 76 мол % пинакона и 18°. Еутектичка тачка између оба максимума лежи на 25°, а при концентрацији од 35 мол % пинакона. Ни после двомесечног стајања на собној температури (22—25°), кристално еквимолекуларно једињење трихлорсирћетне киселине са пинаконом није показало никакав спољни знак естерификације.

2. Једињења са фенолима и етрима.

Трихлорсирћетна киселина—фенол.

Мол % фенола	0	10	20	30	35	45	50	55	65	75	80	90	100
t_1	57	50,5	42,5	33	34	37,5	38,5	37,5	34,5	27,5	23	33	41
t_2	—	—	27,5	31	31	—	—	—	17,5	21,5	21	—	—

Дијаграм стања састоји се из 3 гране (сл. 2). Средња грана изражена је једним максимумом код 50 мол %, који указује на то да постоји једно еквимолекуларно једињење $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > O \ldots\ldots HOOC \cdot CCl_3$, у коме фенол, који се обично као киселина понаша, сачињава онај део који игра улогу базе. Ово се објашњава тиме што је овде фенолов партнер



Сл. 2.

једна тако јака киселина, као што је то трихлорсирћетна киселина. Једињење се топи на 38,5°. Ни после 2-месечног стајања нису примећени никакви спољни знаци естерификације. Средња грана одвојена је од грана са стране двема еутектичким тачкама, којима одговарају следеће координате: а) 32 мол % фенола и 31°, и б) 79 мол % фенола и 21,5°. Израђени дијаграм је сличан ономе, који је у своје време добио *Kendall* [8]).

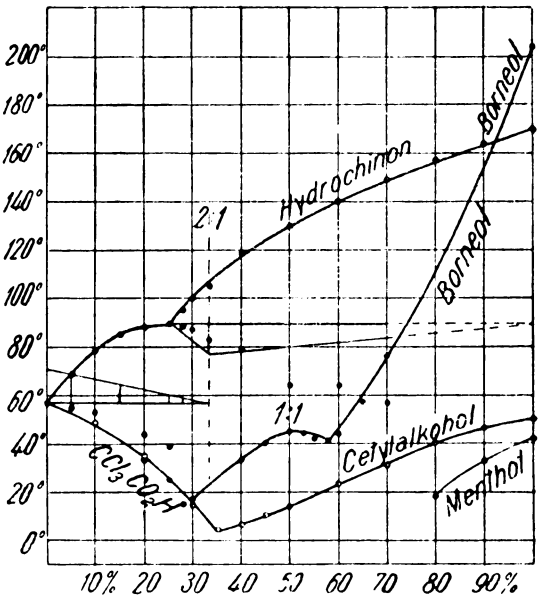
Трихлорсирћетна киселина — хидрохинон.

У своје време израдио је *B. Kitran* [9]) систем трихлорсирћетна киселина—хидрохинон. У средњем делу његовог дијаграма налази се један максимум при концентрацији од 25 мол% хидрохинона и 84,9°. Средња грана је одвојена од грана са стране двема еутектичким тачкама. На основу тога приписује *Kitran* молекуларном једињењу састав $C_6H_4(OH)_2 . 3CCl_3COOH$.

Наши резултати се не слажу са *Kitran*-овим, јер се наш дијаграм састоји из две гране (сл. 3). Концентрација од 25 мол% хидрохинона и температура од 90° код нас не одговара максимуму криве, већ прелазној тачци. Да би утврдили састав једињења које је стабилно испод 90°, одређено је време трајања кристализације смеша на овој температури. Максимално трајање показало је се при концентрацији од 33 мол % хи-

---

[8]) J. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1309 (1916). [9]) B Kitran, Farmaceutski Vjesnik, 1924.



Сл. 3.

дрохинона. Из овога се може закључити, да молекуларно једињење садржи на један молекул хидрохинона 2 молекула трихлорсирћетне киселине, као што се и може очекивати, кад се узме у обзир да је хидрохинон један 2-валентни фенол.

Трихлорсирћетна киселина—хидрохинон.

Мол % Хидрохинона	0	5	10	15	20	25	28
ϑ	57	69	79	85	88	90	95
t_2	—	—	—	—	—	90	88,5
t_3	—	55	53	52	44	39	15
z	—	2,4	1,9	1,4	1,2	0,8	0,6

Мол % Хидрохинона	30	33,3	40	50	60	70	80	90	100
ϑ	100	105	119	130	140	149	157	164	170
t_2	87,5	83	79	64	64	57	—	—	—
z_1	0,9	1,3	1,2	1,0	0,9	0,7	—	—	—

Да концентрација од 25 мол % хидрохинона не одговара максимуму криве топљења, види се по томе, што се целокупна смеша не счвршћава при једној константној температури, већ дефинитивно счвршћавање настаје тек пошто је искристалисала слободна трихлорсирћетна киселина из сме-

ше (прехлађена до 39°). Кристализација слободне трихлорсирћетне киселине примећена је такође и код смеше од 28 мол % хидрохинона. Смеша од 35 мол % хидрохинона, која би по *Kitran*-у требала да буде еутектичка (77°), издваја већ на 109° кристале хидрохинона. Да ли се једињење $C_6H_4(OH)_2 . 2CCl_3COOH$ раствара у трихлорсирћетној киселини, није детаљније испитано. У сваком случају ако растворљивост уопште постоји, она је врло мала.

Трихлорсирћетна киселина — гвајакол.

Мол % CCl_3COOH	0	10	20	30	35	40	45	50	
ϑ	28	22	15	4,5	—1,5	+1	6	9	
t_2	—	—	—	—6	—5,5	—5,5	—	—	
Мол % CCl_3COOH	55	60	62,5	66,7	70	75	80	90	100
ϑ	10,5	17	21	27	31	37,5	43	51	57
t_2	—	10	10	9,5	8,5	8	+1	—	—
z	—	2,4	2,9	3,8	3,4	3,0	—	—	—

Дијаграм стања система трихлорсирћетна киселина — гвајакол састоји се из три гране (сл. 2). Грана чистог гвајакола одваја се од средње гране помоћу еутектичке тачке при концентрацији од 65 мол % гвајакола и —5°. Грана која полази од чисте трихлорсирћетне киселине одваја се од средње гране помоћу прелазне тачке, којој одговара концентрација од 45 мол % гвајакола и температура од +10,5°. Да би утврдили састав молекуларног једињења, одређено је време трајања кристализације смеша на прелазној температури. Максимално време трајања показало је се при концентрацији од 33 мол % гвајакола. Према томе молекуларно једињење, које је стабилно само испод 10,5°, има састав $C_6H_4(OCH_3)OH . 2CCl_3COOH$. Ван сваке је сумње, да су молекули трихлорсирћетне киселине везани са гвајаколом преко његових атома кисеоника. Ради објашњења структуре овог једињења, морамо претпоставити, да је један мол киселине везан са кисеоником хидроксилне групе, а други мол киселине да је везан са кисеоником етерне групе.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4 \\ H \end{matrix} > O \;.....HOOC \cdot CCl_3$$
$$\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix} > O \;.....HOOC \cdot CCl_3$$

Из следећег система се види да је трихлорсирћетна киселина способна да се веже на кисеоник етерне групе.

Трихлорсирћетна киселина — вератрол.

Мол % вератрола		0	10	20	30	35	40
	ϑ	56,5	49,5	37	19	18	23
t_2	—	—	8	12,5	12	—	
Мол % вератрола		50	60	70	80	90	100
	ϑ	28	23	12	10,5	17	22
	t_2	—	—	3	3,5	—	—

Вератрол $C_6H_4(OCH_3)_2$ претставља један мешани етар бренцкатехина. Трихлорсирћетна киселина даје и са њиме једно молекуларно једињење. Дијаграм стања састоји се из две гране (сл. 2). Средња грана окарактерисана је једним максимумом, који одговара еквимолекуларном односу компонената. Температура топљења еквимолекуларног једињења лежи на 28°. Еутектичке тачке, које одвајају средњу грану од обеју грана са стране, леже на: а) 33 мол % вератрола и —13°, и б) 72 мол % вератрола и —4°.

Трихлорсирћетна киселина—цетилалкохол.

Мол % цетилалкохола	0	10	20	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
ϑ	57	49	35,5	14,5	4	6,5	10,5	14,5	23	31	40	46,5	50

Из смеше трихлорсирћетне киселине са 1-валентним цетилалкохолом $C_{15}H_{31}CH_2OH$ није нам успело да издвојимо молекуларно једињење. Дијаграм стања се састоји из две гране, које се секу у еутектичкој тачки (сл. 3). Еутектичкој тачки одговарају координате: 35 мол % цетилалкохола и —4°. Естерификација еквимолекуларне смеше развија се на собној температури (27°) прилично брзо, тако да се после 24 часа стајања претвори смеша у једну емулзију, а на дну затопљене цеви појави се извесна количина воде. Настали естар изгледа да је специфично лакши од воде, супротно од борнил-трихлорацетата.

Трихлорсирћетна киселина—ментол.

Мол % ментола	0	10	20	30	80	90	100
ϑ	57	49,5	38	19,5	18	33	42

Трихлорсирћетна киселина—манит.

Мол % манита	0	10	20	30	100
ϑ	57	44	75	110	166
t_2	—	39,5	—	—	—

За смеше трихлорсирћетне киселине са ментолом и манитом израђени су непотпуни дијаграми (сл. 3). У интервалу 40—70 мол % ментола није успело да његове смеше искристалишемо, чак и при знатном прехлађењу до нижих температура, јер смеша постаје густа и вискозна. Еквимолекуларна смеша ових супстанца прелази после 4 дана стајања на 28° у једну емулзију уз појаву водених капљица у горњем слоју, као продукта естерификације.

Манит се прилично тешко раствара у трихлорсирћетној киселини. На 39,5° кристалише еутектичка смеша, која садржи 12 мол % манита. Из смеше са 30 мол % манита испадају кристали манита на 110°. Изнад 120° распада се трихлорсирћетна киселина у смеши тако јако да је отежано даље испитивање дијаграма.

Извод.

Осим естера, ствара трихлорсирћетна киселина са алкохолима такође и интермедијарна молекуларна једињења, која се у већини случајева постепено распадају на два слоја: на водени слој и слој естера. Најстабилнија су интермедијарна молекуларна једињења терцијарних, мање стабилна секундарних а најмање стабилна примарних алкохола.

Молекуларна једињења трихлорсирћетне киселине са етил-алкохолом, борнеолом, триметилкарбинолом, фенолом и вератролом су еквимолекуларног састава. Са гвајаколом и хидрохиноном настају једињења типа: 1 мол фенола: 2 мола киселине. Са пинаконом ствара трихлорсирћетна киселина једињења једног и другог типа. Постојање кристалног једињења са цетилалкохолом није се дало утврдити.

Из Хемиског Института Пољопривредног Факултета Универзитета у Београду.

Zusammenfassung.

Molekularverbindungen der Trichloressigsäure mit Alkoholen, Phenolen und Äthern

von
N. A. Pušin und I. I. Rikovski.

Trichloressigsäure bildet mit den Alkoholen ausser Estern auch intermediäre Molekularverbindungen, welche meistens allmählich in zwei Schichten zerfallen: Wasser- und Esterschicht. Am stabilsten sind die intermediären Molekularverbindungen der tertiären, weniger die der sekundären und am wenigsten stabil die der primären Alkohole.

Die Molekularverbindungen der Trichloressigsäure mit Äthylalkohol, Borneol, Trimethylkarbinol, Phenol und Veratrol haben eine äquimolekulare Zusammensetzung. Mit Guajakol und Hydrochinon sind die Verbindungen nach dem Type 1 Mol Phenol: 2 Mol Säure zusammengesetzt. Mit Pinakon bildet die Trichloressigsäure Verbindungen des einen und anderen Typuses. Mit Cetylalkohol konnte die Bildung einer kristallinischen Verbindung nicht festgestellt werden.

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Beograd.

Primljeno 27 marta 1935.

Dijagrami stanja nekih organskih binarnih sistema. XXII.

od

N. A. Pušina i L. Sladovića.

Pomoću metode termiske analize u ovom radu ispitani su dijagrami stanja osam binarnih sistema: *p*-krezola sa rezorcinom, fenantrena sa para- i orto-krezolom, benzoeve kiseline sa α- i β-naftilaminom, i borneola sa naftalinom, difenilaminom i uretanom.

U dole navedenim tabelama znače:

t_1 — temperatura ispadanja prvih kristala iz smeše,

t_2 — temperatura eutektičke kristalizacije,

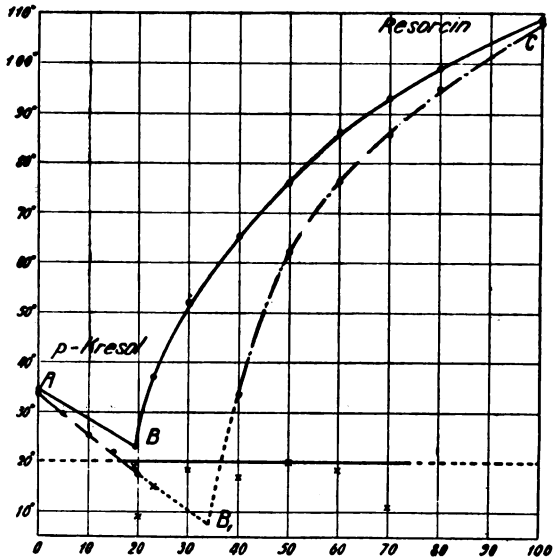
ϑ — temperatura na kojoj nestaju poslednji kristali,

z — vreme trajanja eutektičke kristalizacije za 1 g supstance, izraženo u minutima.

1. *p*-Krezol — rezorcin.

Mol % rezorcina	0	5	10	15	19.5	23	
t_1 . .	34.0	30	25.5	22	—	—	
ϑ . .	34,4	—	—	—	23	37	
t_2 . .	—	—	—	—	19	15	
Mol % rezorcina	30	40	50	60	70	80	100
t_1 . .	—	33.5	62 5	76.5	86	95	108
ϑ . .	52	65	76	86	93	99	109
t_2 . .	19	17	20	19	11	—	—

Po ovom sistemu se jasno vidi (sl. 1) da dijagrami stanja binarnih sistema mogu često imati netačni oblik, ako se osnivaju samo na kriva marashlađenja. Isprekidana kriva B_1—C (kriva kristalizacije) je dobivena određivanjem temperature na kojoj se



Sl. 1.

pojavljuju prvi kristali iz istopljene smeše; kriva B—C (kriva topljenja) je dobivena određivanjem temperature na kojoj pri zagrevanju iz kristalisane smeše nestaju poslednji kristali. Kod izvesnih smeša razlika obeju krivih dostiže ca. 30°.

Dijagram stanja ovog sistema sastoji se iz dve grane koje se seku u eutektičkoj tačci, kojoj odgovara koncentracija ca. 20 mol % rezorcina i temperatura 20°. Komponente ne stvaraju u kristalnom stanju ni jedinjenje ni čvrst rastvor već samo mehaničke smeše.

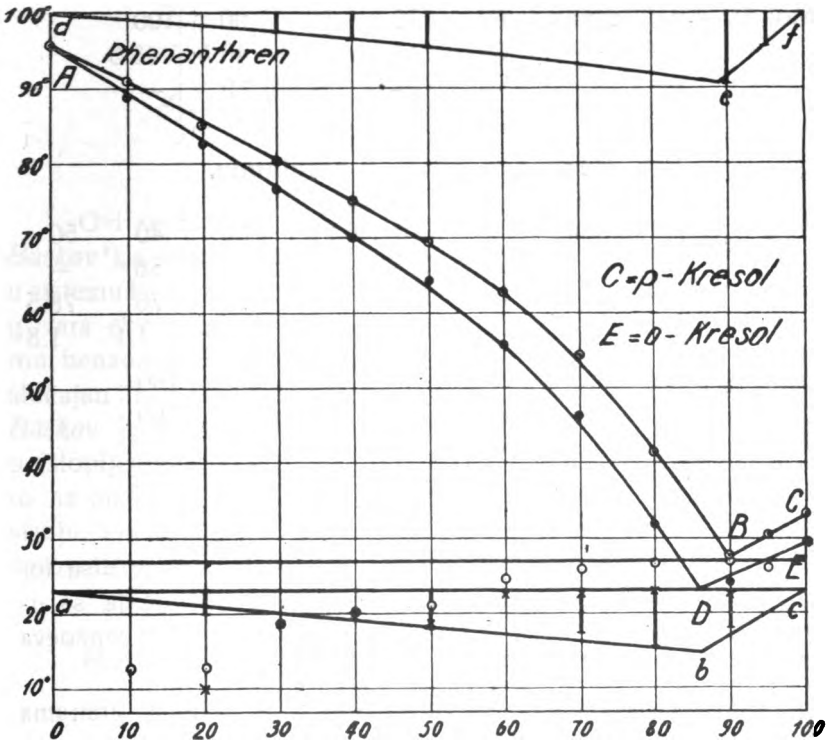
2. Fenantren — *o*-krezol.

Mol % *o*-krezola	0	10	20	30	40	50	60
t_1 . .	96	89	82.5	76.5	70	64.5	56
t_2 . .	—	—	10	19	20	19	22.5
z . .	—	—	0.9	—	—	1.5	—

Mol % *o*-krezola	70	80	90	100
t_1 . .	46.5	32	24.5	29.5
t_2 . .	22.5	23	22.5	—
z . .	1.7	2.2	1.5	—

3. Fenantren — *p*-krezol.

Mol % *p*-krezola	0	10	20	30	40	50
t_1 . .	96	90	85	80.5	75	69.5
t_2 . .	—	13	13	19	20	21
z . .	—	—	—	1.0	1.4	1.9
Mol % *p*-krezola	60	70	80	90	95	100
t_1 . .	63	54.5	41.5	28	30.5	33
t_2 . .	25	26	27	27	26	—
z . .	—	—	2.8	3.8	1.8	—



Sl. 2.

Dijagrami stanja oba ova sistema sastoje se iz po dve grane, koje se seku u eutektičkim tačkama, kojima odgovaraju sledeće koordinate:

U sistemu fenantren—*o*-krezol: 14 mol % fenantrena i 23°,
u „ fenantren—*p*-krezol: 11 mol % fenantrena i 27°.

Trouglovi *abc* i *def*, koji predstavljaju relativno trajanje eutektičke kristalizacije, potvrđuju položaj eutektičkih tačaka. Stvaranje čvrstih rastvora primetne koncentracije nije utvrđeno. U kristalnom stanju kod oba sistema nađene su samo mehaničke smeše.

4. Benzoeva kis. — α-naftilamin.

Mol % α-naftilamina	0	10	20	30	40	50
t_1 . .	120	113	105.5	97.5	88	77
t_2 . .	—	—	—	—	—	30
Mol % α-naftilamina	60	70	80	90	100	
t_1 . .	63.5	44	—	40.5	48.5	
t_2 . .	—	—	34	29	—	

5. Benzoeva kis. — β-naftilamin.

Mol % β-naftilamina	0	10	20	30	40	50
t_1 . .	120	113	105	96	86	—
t_2 . .	—	68	69	74	76	78.5
z . .	—	—	0.4	0.8	1.1	1.8
Mol % β-naftilamina	60	70	80	90	100	
t_1 . .	83	89.7	96	103	109	
t_2 . .	76	70	66	—	—	
z . .	1.1	0.1	0.6	—	—	

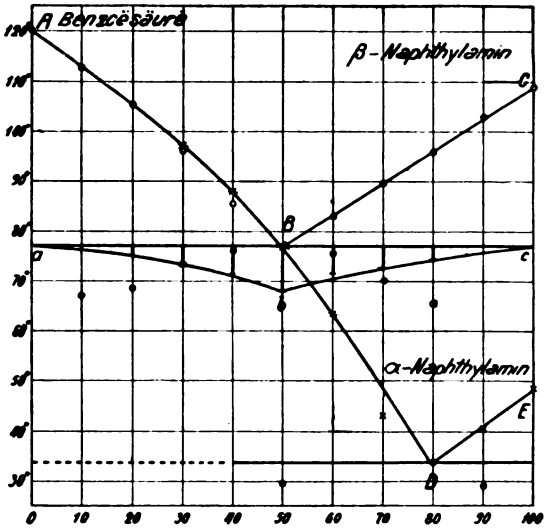
Kao što izgleda, kisele osobine benzoeve kiseline nisu toliko izrazite da bi došlo do jednog određenog jedinjenja sa α- i β-naftilaminom. Sa obema bazama u čvrstom stanju benzoeva kiselina daje samo mehaničke smeše.

Dijagram stanja oba sistema izražen je dvema granama koje se seku u eutektičkim tačkama, kojima odgovaraju sledeće koordinate:

u sistemu benzoeva kis.—α-naftilamin: 78 mol % α-naftilamina i 34°;

u sistemu benzoeva kis.—β-naftilamin: 50 mol % od svake komponente i 78.5°.

Trougao *abc* koji pretstavlja vreme trajanja kristalizacije na 78.5°, potvrđuje položaj ove eutektičke tačke.



Sl. 3.

Ovi se rezultati poklapaju sa onim, koje su prvo dobili *Baskov*[1]), a zatim *Kremann*, *Weber* i *Zechner*[2]). Potrebno je istaći da u sistemu benzoeva kiselina—β-naftilamin eutektička tačka tačno odgovara ekvimolekularnom odnosu komponenata, slično kao u sistemu benzoeva kiselina—ure[3]). Teško je reći da li je ovaj odnos slučajan ili on ukazuje na izvesne komplekse u istopljenom stanju. *Baskov* je mišljenja da benzoeva kiselina sa β-naftilaminom u istopljenom stanju daje ekvimolekularno jedinjenje, bazirajući to na opažanju, da ekvimolekularna smeša istih u istopljenom stanju, upoređujući je sa ostalim smešama, pokazuje maksimum sprovodljivosti.

6. Borneol—naftalin.

Mol % naftalina		0	10	20	30	40	50
	t_1 . .	204	183	160	137	113	94
	t_2 . .	—	—	—	—	64	64
	z . .	—	—	—	—	0.7	1.2
Mol % naftalina		60	70	80	90	100	
	t_1 . .	77.5	—	69	74.5	80	
	t_2 . .	64.5	65	64.5	—	—	
	z . .	—	1.6	0.9	—	—	

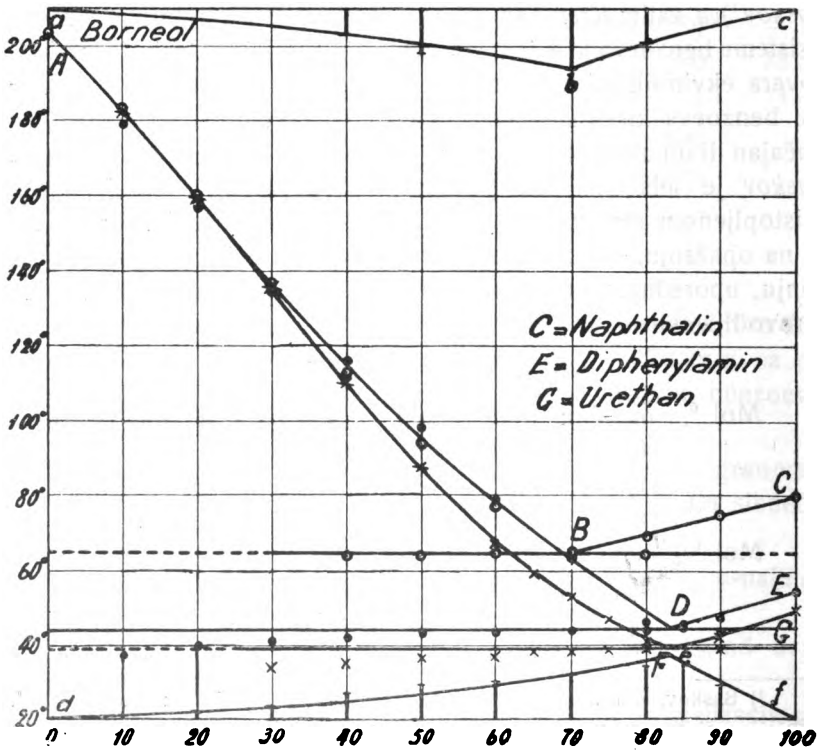
[1]) Baskov, Žurn. Rus. Fiz. Hem. Društva, **50**, 589 (1918); C. **1923**. III, 1026. [2]) Kremann, Weber und Zechner, Mon. Chem. **46**, 194 (1925).
[3]) Puschin und Wilowić, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 2864 (1925).

7. Borneol—difenilamin.

Mol % difenilamina	0	10	20	30	40	50
t_1 . .	204	179	157	134	116	98.5
t_2 . .	—	38	40	41	42	43
z . .	—	0.3	0.5	1.0	1.7	2.3
Mol % difenilamina	60	70	80	85	90	100
t_1 . .	79	64	46	45	47	54
t_2 . .	43.5	43.5	44	44	43	—
z . .	3.0	3.0	3.6	3.7	2.2	—

8. Borneol—uretan.

Mol % uretana	0	10	20	30	40	50	
t_1 . .	204	182	159.5	135	110	88	
t_2 . .	—	—	—	34	35	37	
Mol % uretana	60	65	70	75	80	90	100
t_1 . .	67.5	60	53	—	40.5	42.5	48.5
t_2 . .	37	38	38.5	39	39.5	39	—



Sl. 4.

Sva tri sistema su međusobno slični, jer njihove komponente ne daju nikakva jedinjenja, već u čvrstom stanju stvaraju samo mehaničke smeše. Skoro kod svih smeša sva tri sistema jasno je izražena eutektička kristalizacija. Dijagram stanja svakog pojedinog sistema, sastoji se iz dve grane koje se seku u eutektičkoj tački, sa sledećim koordinatama:

u sistemu borneol—naftalin: 30 mol % borneola i 65°;
„ „ borneol—difenilamin: 17 mol % „ i 44°;
„ „ borneol—uretan: 18 mol % „ i 39°.

Određivanjem vremena trajanja kristalizacije na eutektičkoj temperaturi (trouglovi *abc* i *def*), potvrđuje se položaj eutektičkih tačaka.

Izvod.

Pomoću metode termiske analize ispitano je osam binarnih sistema: *p*-krezol—rezorcin; *p*-krezol—fenantren; *o*-krezol—fenantren; borneol—naftalin; borneol—difenilamin; borneol—uretan; benzoeva kiselina—α-naftilamin; benzoeva kiselina—β-naftilamin.

U svim ovim sistemima sastoje se dijagrami stanja iz dve grane koje se seku u eutektičkoj tački. U kristalnom stanju stvaraju komponente samo mehaničke smeše.

Zusammenfassung.

Zustandsdiagramme einiger organischer binärer Systeme XXII.

von

N. A. Puschin und L. Sladović.

Es wurden die Zustandsdiagramme von 8 binären Systeme mittels der Methode der thermischen Analyse untersucht:

p-Kresol—Resorcin; *p*-Kresol—Phenanthren; *o*-Kresol—Phenanthren; Borneol—Naphthalin; Borneol—Diphenylamin; Borneol—Urethan; Benzoësäure--α-Naphthylamin; Benzoësäure—β-Naphthylamin.

Bei allen hier erwähnten Systemen bestehen die Zustandsdiagramme aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Im kristallisierten Zustande bilden die Komponenten nur mechanische Mischungen.

Примљено 10 децембра 1934.

Prilog poznavanju eteričkih ulja elemi smole

od

Miloša Mladenovića.

Poznato je da skoro svaka smola sadrži veće ili manje količine eteričkih ulja. Među takove smole, koje su srazmerno bogate na eteričnom ulju spada i elemi smola. U njoj se nalazi često i do 30% eteričkog ulja. Ako se ulje podvrgne frakcioniranoj destilaciji kod običnog tlaka, prelazi glavna frakcija ulja između 170—175°. Istraživači koji su se bavili ispitivanjem eteričnog ulja iz elemi smole nadaju saglasno da se to ulje sastoji pretežno iz felandrena (frakcija ispod 175°) te i-limonena (frakcija iznad 175°).

Osim felandrena i limonena nađene su u eteričnom ulju elemi smole u nekoliko slučajeva i krute supstance. Tako je našao *A. Tschirch*[1]) da se iz frakcije koja ključa između 175 i 210° talože kristali, koji se tale kod 170°. *Tschirch* nije ove kristale potanje istraživao, verovatno zbog toga, što nije imao dosta materijala na raspolaganju. U svojim radovima o elemi ulju *Wallach*[2]) je mogao da konstatuje, da se u elemi ulju osim felandrena i dipentena nalaze još dosta znatne količine eteričnog ulja sa višim vrelištem. U toj smesi sa višim vrelištem nalaze se po njemu uz politerpene još i produkti koji u molekuli imaju kisika. Ovi produkti kod destilacije odcepljuju vodu. Prilikom rektifikacije eteričnog ulja primetio je i *Wallach*, da se nakon nekog vremena izlučuju iz ulja kristalne iglice. Za ovaj kristaliničan produkt je držao da će možda da stoji u vezi sa amirinom, iako ni on nije ovaj produkt istražio.

Prilikom pokušaja da iz Manila elemi ulja izoluju elemicin uspjelo je firmi *Schimmel und Co.*[3]) da izoluje jednu krutu sup-

---

[1]) Arch. Pharmaz. **240**, 398 (1902). [2]) Liebigs Ann. **246**, 233 (1881) i **252**, 102 (1889). [3]) Semmler i Futung Liao, Ber. D. ch. G. **49**, 794 (1916).

stancu. Kod podrobnijeg ispitivanja ustanovljeno je, da je produkt identičan sa elemolom, monocikličkim seskviterpenskim alkoholom, sa bruto formulom $C_{15}H_{26}O$, koji posve sigurno nema ništa zajedničkog sa supstancama koje su *Tschirch* i *Wallach* izolovali. Isto vredi i za istraživanja *Jansch*-a i *Fantl*-a [4]) sa elemolom.

U svojim istraživanjima elemi ulja iz Manila elemi smole dao je *Clover* [5]) nove podatke o kristalizovanim produktima u ulju. On je potvrdio navode *Wallach*-ove, po kojima elemi ulje prilikom destilacije kod običnog tlaka menja donekle svoj sastav. Po *Clover*-u se iz felandrena, koji je duže vremena stajao na zraku, izlučuje jedna supstanca, koja kristalizira u dugim heksagonalnim iglicama. Po rezultatima analiza izgeda da odgovara formuli $C_{10}H_{18}O_2$. Po navodima *Clover*-a izgleda da je u pitanju jedan produkt, koji bi odgovarao dioksifelandrenu. *Clover* je našao da je talište supstance kod 164,5—165,5°, da se u etilnom alkoholu i octenoj kiselini lako otapa, teško u hloroformu i eteru a ne topi se u petroleteru. *Clover* zabacuje navode *Wallach*-ove po kojima je ovaj produkt sličan sa amirinom i zastupa mišljenje da je produkt nastao ili oksidacijom felandrena stajanjem na zraku ili pak prilikom destilacije. To svoje mišljenje potkrepljuje on time, što mu je uspelo da izolira ove kristale samo iz eteričkog ulja, koje je sadržavalo felandrena. Za svoju postavljenu formulu nije nadao nikakav drugi dokaz osim elementarne analize. O ovom produktu i o njegovoj konstituciji nisu u literaturi navedeni nikakovi drugi podatci.

U svom radu na istraživanju elemi kiseline i njene konstitucije imao sam često prilike da i eteričko ulje iz elemi smole izoliram. Prilikom rektifikacije eteričkog ulja mogao sam u većini slučajeva da konstatujem, da se iz frakcije koja ključa oko 180° nakon nekog vremena taloži jedna kristalinična supstanca. Dalje sam mogao utvrditi da se ta supstanca taloži u vrlo malim količinama a da se u nekojim eteričnim uljima uopće ne pojavljuje.

Na osnovu mojih istraživanja sa ovom supstancom držim da su netačni navodi *Clover*-ovi, da je ova supstanca nastala promenom felandrena pod uticajem zraka ili usled oksidacije. U tom slučaju bi ostatak eteričkog ulja, nakon što je kristalinična sup-

---

[4]) Ber. D. ch. G. **56**, 1363 (1923). [5]) Am. Chem. J. **39**, 613 (1907).

stanca odfiltrovana, bio bez felandrena, jer se zaista iz ostatka eteričkog ulja ni nakon dugog stajanja više ne talože kristali. Moji pak pokusi dali su takav rezultat, da je ostatak eteričnog ulja u pretežnoj količini felandren. Zato govori u prvom redu nepromenjeno vrelište supstance a i ta okolnost što je uspelo iz preostalog ulja prirediti za felandren naročito karakteristični nitrozit. Ovaj je produkt priređen po navodima *Wallach*-a[6]), te izoliran produkt sa talištem kod 122°. U literaturi se istina navode razna tališta za felandren-nitrozit, no talište nitrozita koga sam priredio odgovara talištu koga za felandren-nitrozit navode *Smith*, *Hurst* i *Read*[7]). Nitrozit, koga sam izolirao pokazuje osim tališta još i jednu karakteristiku, a ta je, da mu se optička aktivnost vrlo brzo menja (opada). Ova osobina je naročito karakteristična za felandren-nitrozit.

Pošto su mi kod mojih istraživanja ovoga produkta stajale na raspoloženju samo male količine supstance, to sam se morao zadovoljiti sa određivanjem bruto-formule ovoga spoja, koja je ustanovljena elementarnim analizama i određivanjem molekularne težine. Ova određivanja dala su takove rezultate, koji su potvrdili formulu koju je *Clover* postavio, a koja odgovara dioksifelandrenu $C_{10}H_{18}O_2$. Određena je i optička aktivnost te utvrđeno, da supstanca skreće desno. Ovo je skretanje zavisno od otapala i iznosi u alkoholu $+10{,}39°$ a u kloroformu sa malo primešanog alkohola $+32{,}45°$. Talište produkta je kod 168° (nekorigovano) a ne pokazuje nikakove karakteristične obojadisane reakcije, kao što je to slučaj sa ostalim produktima iz elemi smole (elemi kiseline, amirini i brein).

Pošto mi zbog malih količina produkta nije uspelo izolirati acetilni produkt i time egzaktno utvrditi hidroksilne skupine, pokušana je adicija vodika katalitičkim hidriranjem, kako bi se ustanovila prisutnost dvostrukih vezova. Kod katalitičkog hidriranja potrošeno je toliko vodika, koliko zahtevaju dva dvostruka veza. Kod preradbe produkta koji je dobijen hidriranjem, dobijeno je u početku samo ulje, koje je imalo i miris i okus po mentolu. Nakon dužeg stajanja izlučilo se iz ulja dosta kristala u formi vrlo dugih iglica. Ovi su kristali odeljeni i pokazivali su i

---

[6]) Liebigs Ann. 287, 372 (1895); Abderhalden, Handb. d. biolog. Arb. Meth. Abt. 1, T. 11, H. 5, str. 983. [7]) Journ. Chem. Soc. London 123, 1657 (1923).

miris i okus na mentol. Od oba produkta stajalo mi je nažalost vrlo malo materijala na raspolaganju, tako da je bilo moguće provesti samo određivanje ugljika i vodika i to kako u ulju tako i kod kristaliničnog produkta. Analize su dobro odgovarale na formulu mentola i ako je zasada još teško da se razjasni, šta se — u slučaju da se zaista radi o mentolu — dogodilo sa drugim kisikom iz dioksifelandrena prilikom katalitičkog hidriranja. Ova ću istraživanja nastaviti, kad mi bude stajala na raspolaganju veća količina izlaznog materijala. Što se tiče krute supstance, to je bilo moguće i talište joj odrediti. Talište je kod 65° (nekorigovano). Svakako ovo talište odudara od tališta sviju dosada poznatih kristaliničnih izomera mentolovih. Nije međutim isključeno, da se u ovom slučaju radi o jednom novom izomernom slučaju ili još verovatnije o smesi raznih mentolovih izomera.

Eksperimentalni dio.

Izoliranje kristaliničnog produkta iz Manila elemi ulja.

Kod destilacije sa vodenim parama kod običnog tlaka dobijeno eterično ulje iz Manila elemi smole podvrgnuto je frakcijoniranoj destilaciji. Pretežnu količinu eteričnog ulja sačinjavala je frakcija koja je ključala između 170—180°. Nakon nekog vremena se iz te frakcije izlučuju kristali. Nakon stajanja od ca. 1 meseca, ne primećuje se više nikakovo novo taloženje, te se kristali ocede od ulja i na običnoj temperaturi i u vakuumu suše. Iz ulja se i nakon dužeg vremena više ništa ne taloži, tako ulje još sadrži felandrena, kao što se dalje vidi iz priprave njegovog nitrozita.

Supstanca kristalizira u dugim bezbojnim iglicama i tali se kod 168° (nekorigovana). Lako se otapa u alkoholu i u etilnom esteru octene kiseline, dočim se u kloroformu i eteru teško otapa.

Za analize uzet je produkt, koji je sušen u vakuumu iznad šumpo ne kiseline:

4,050 mg supstance	daje 10,50 mg CO_2	i 3,79 mg H_2O	
3,874 „ „	„ 10,02 „ „	„ 3,79 „ „	
3,877 „ „	„ 10,04 „ „	„ 3,75 „ „	
4,105 „ „	„ 10,67 „ „	„ 4,03 „ „	

Izračunato za $C_{10}H_{18}O_2$: C 10,53% i H 10,66%

Nađeno : C 70,71; 70,54; 70,62 i 70,89% — H 10,47; 10,95; 10,83 i 10,99%

Određivanje molekularne težine po metodi mikro-Rast.

0,403 mg supstance u 3,224 mg kamfora $\Delta = 28,3°$ ($K = 38$).
0,348 „ „ „ 2,047 „ „ $\Delta = 39,3°$.

Izračunata molekularna težina 170,14; Nađena: 168 i 164.

Određivanje specifične rotacije u mikro-polarizacionom aparatu po E. Fischer-u:

a) Kloroform (sa malo alkohola) kao otapalo:

$p = 0,794$; $d = 1,3356$; $l = 100$ mm;

$\alpha_D^{20} = +0,19°$; $[\alpha]_D^{20} = +32,45°$.

b) Alkohol kao otapalo: $p = 2,718$; $d = 0,8149$; $l = 100$ mm;

$\alpha_D^{20} + = 0,33°$; $[\alpha]_D^{20} = +10,39°$.

c) Smeša alkohola i kloforma 1 + 1:

$p = 2,817$; $d = 1,36$; $l = 100$ mm;

$\alpha_D^{20} = +0,35°$; $[\alpha]_D^{20} = +11,99°$.

Izoliranje felandren-nitrozita.

50 g eteričnog ulja preostalog nakon odeljivanja kristala razređeno je sa 200 g petroletera. Ova je otopina pažljivo nadlita nad sumpornu kiselinu, koja je razređena u odnosu 1:2 sa vodom i stavljena u jedan uzani cilindar. Cilinder se nalazi u smesi za hlađenje. U sloj sumporne kiseline pušta se polako kap po kap otopina natrijevog nitrita i to ukupno 115 g 44% otopine. Petroleterna otopina apsorbira nastalu dušičnatu kiselinu no čitava tekućina se kod toga ne sme da zagreje iznad +4°. Kako bi HNO_2 došla čim bolje u dotičaj sa petroleternom otopinom treba čitavu otopinu ponekad promešati. Kroz ca. 1 i po sat je reakcija završena. Za to se vreme istaloži felandren-nitrozit iz ligroina, kolira kroz krpu, ispere sa hladnom vodom i dobro izgnječi. Nakon toga se prešanjem između hartije za filtrovanje ukloni voda a preostatak smeša sa mesom od jednakih delova metilalkohola i etra te na vakuum pumpi ocedi i nekoliko puta sa eterom ispere. Dobro osušeni ostatak se otopi u što manje hloroforma i dodaje smesa jednakih delova etilnog alkohola i etra sve dotle, dok se otopina ne zamuti... Nakon stajanja od nekoliko sati se sav nitrozit istaložio u formi voluminoznog kristaliničnog taloga. Talog se ocedi na filtru i pere sa eterom. Talište

ovako čišćenog preparata je kod 122°. Preparat je dosta stabilan.

Određena mu je optička aktivnost i konstatovana specifična rotacija odmah u početku — 161,4° koja docnije pada na —107,6°.

Hidriranje kristaliničnog produkta iz elemi ulja.

0,6 g supstance sa talištem kod 168° otopljeno je u ca. 60 ccm alkohola i kod obične temperature i nešto povišenog tlaka sa paladijevim ugljenom kao katalizatorom hidrirano. Hidriranje je vršeno sve dotle, dok se nije više ništa vodika apsorbiralo. Nakon hidriranja od 10 sati apsorbovano je ukupno 190 ccm vodika. Nakon dovršenog hidriranja je otopina zagrejana i filtriranjem oslobođena od uglja. Alkoholna otopina ima miris na mentol. Da bi se produkt izolirao, odestiliran je skoro potpuno alkohol a ostatak razređen sa 200 ccm vode. Na površini vode skupilo se ulje koje je bilo nešto žučkasto obojeno. Sa ljevkom za odeljivanje odeljeno je ulje od vodeno-alkoholnog sloja. Pošto je odestilirani alkohol sadržavao još izvesne količine supstance, razređen je i on sa vodom, pri čemu je nastala emulzija. Iz nje je ekstrakcijom sa eterom dobijena još izvesna količina supstance i spojena sa glavnom frakcijom. Izolovano ulje ima miris sličan mentolu a nešto gorak ukus koji hladi. Nakon što ulje duže vremena stoji na hladnom mestu kristalizira iz njega supstanca u dugim iglicama sa mirisom na mentol i istim ukusom kao i ulje. Talište kristala je kod 65°.

Analiza ulja:

4,422 mg supstance daje 12,39 mg CO_2 i 3,56 mg H_2O.
Izračunato za mentol $C_{10}H_{20}O$: C 76,84%; H 12,91%.
Nađeno : C 76,42%; H 12,43%.

Analiza kristaliničnog produkta sa talištem 65°:

3,210 mg supstance daje 9,00 mg CO_2 i 3,56 mg H_2O.
Izračunato za mentol $C_{10}H_{20}O$: C 76,84%; H 12,91%.
Nađeno : C 76,47%; H 12,41%.

Izvod.

Iz glavne frakcije eteričkog ulja Manila elemi smole izolirana je jedna kristalinična supstanca, koja se u toj frakciji nalazi samo u malim količinama. Na osnovu elementarnih analiza i određivanja molekularne težine utvrđena je bruto formula $C_{10}H_{18}O_2$, te je produkt verovatno dioksifelandren. Radi malo materijala bilo je moguće prirediti samo hidrirani produkt, za koga postoji, dosada samo na osnovu mirisa, okusa i elementarnih analiza verovatnost, da se radi o mentolu.

Zusammenfassung.

Ein Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle des Manila Elemiharzes.

von

Miloš Mladenović.

Aus der Hauptfraktion des ätherischen Öles des Manila Elemiharzes wurde eine kristallinische Substanz, die sich in dieser Fraktion nur in geringer Menge befindet, isoliert. Nach den durchgeführten Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ist die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ wahrscheinlich gemacht, und das Produkt als Dioxyphellandren angenommen. Die Substanz ist optisch rechtsdrehend. Wegen Mangel an Material wurde einstweilen nur das Hydrierungsprodukt dargestellt, für welches man auf Grund des Geruches, des Geschmackes und der Elementaranalysen annehmen darf, dass es sich um einen Menthol oder mentholähnliches Produkt handelt. Dieses Produkt wurde sowohl als Öl als auch in Form von Kristallen isoliert.

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

Primljeno 11 februara 1935.

Нов апарат за одређивање угљен-диоксида по Pettenkofer-у.

од

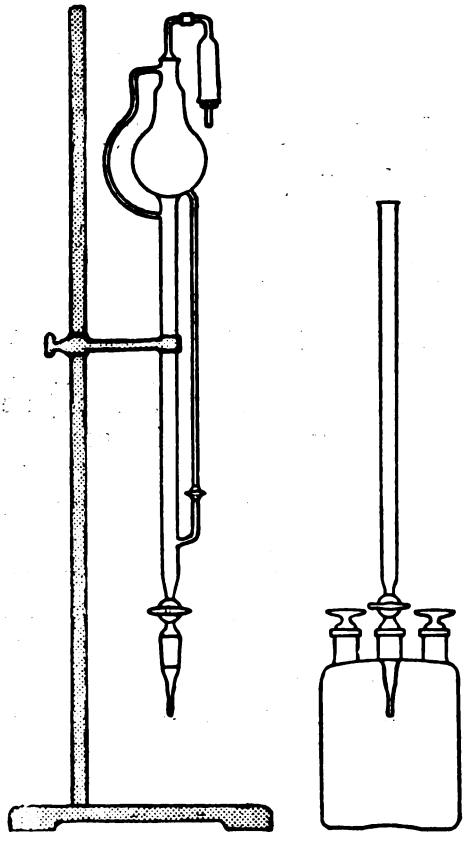
Панте С. Тутунџића.

За одређивање угљен-диоксида у ваздуху или у опште малих количина угљен-диоксида у гасовима, примењује се најчешће титриметриска метода од *Pettenkofer*-а. По тој методи се у погодној посуди доведе у додир већа количина ваздуха или гаса који се испитује, са одређеном количином баријум-хидроксида, познате концентрације, уз додатак фенолфталеина, као индикатора. После извесног времена, пошто је раствор апсорбовао сав присутни угљен-диоксид, титрише се са гасно-нормалним раствором оксалне киселине и из промене концентрације пре и после апсорпције израчунава се количина присутног угљен-диоксида.

Као посуда за апсорпцију употребљује се по *Pettenkofer*-у један ерленмајер, погодне запремине, према концентрацији угљен-диоксида у гасу, и кроз гумени запушач на њој умећу се пипци бирета за сипање баријум-хидроксида за титрисање. Раствор баријум-хидроксида који се стално мења под утицајем атмосферског ваздуха, мора се пре сваког одређивања титрисати два пута са гасно-нормалним раствором оксалне киселине, да би се утврдио титар.

У циљу да се рад упрости и да се избегну могућне грешке, као и да се омогући више одређивања у серији, без неизбежног претходног титрисања, конструисали смо једну апаратуру, која се у пракси показала као врло згодна за руковање и која омогућава рад са великом тачношћу. Тај апарат се састоји у главном од једне стаклене боце запремине

1500 ccm, са три тубуса са шлифованим запушачима (Слика 1). Кроз један од крајњих тубуса уводи се помоћу какве ручне пумпе ваздух (гас) који се испитује. Пошто се уведе гас у боцу и ова затвори, стави се на место запушача у средњи тубус бирета са раствором баријум-хидроксида, која преко једног шлифованог задебљања на пипку потпуно улеже у отвор на боци. Из бирете може да се пусти у боцу тачно одмерена потребна количина раствора и пошто се она извади и стави у страну са својим стативом, дода се брзо у боцу мало индикатора и затвори шлифованим запушачем. За време док се у боци апсорбује угљен-диоксид може да се одреди титар раствора баријум-хидроксида са гасно-нормалном оксалном киселином. Бирета за баријум-хидроксид има један резервоар и може да прими већу количину раствора. Она је на горњем крају затворена цевчицом, која заштићује раствор потпуно од утицаја угљен-диоксида из ваздуха. На тај начин је одмеравање раствора потпуно осигурано и његова првобитна концентрација остаје непромењена до последњег остатка. Тиме је с једне стране омогућено да се за апсорпцију употреби раствор увек исте концентрације, који није претрпео никакву промену при сипању у боцу, а с друге стране није потребно претходно титрисање раствора пре сваког одређивања, него само на почетку рада, или после поновног пуњења бирете раствором.



Сл. 1.

После завршене апсорпције стави се у средњи тубус бирета са гасно-нормалном оксалном киселином, чији пипак исто тако преко шлифа потпуно улеже у отвор, и титрише се као и обично баријум-хидроксид који се налази у боци. Због повећања притиска у боци при томе, мора на махове да се отвори један од крајњих тубуса или може да се за ту сврху употреби спирална стаклена цев са малим гасним резервоаром.

Боцу није потребно прати после сваког одређивања. Довољно је испрати је само водом, све док баријум-карбонат који се таложи по дну и зидовима боце, не омета јасно опажање боје индикатора при крају титрације. Обрачунавање се врши на познату запремину боце изражену под нормалним условима, узимајући у обзир и запремину течности у њој.

Извод.

Описана је једна нова апаратура за одређивање угљендиоксида по *Pettenkofer*-у, која се састоји од боце са тубусима и одговарајућим биретама са шлифом. Бирета за раствор баријум-хидроксида има један резервоар и може да прими већу количину раствора. Раствор у њој је заштићен од утицаја ваздуха и остаје непромењен. Апаратом се лако рукује и одређивања су врло тачна.

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

Zusammenfassung.

Ein neuer Apparat für die Kohlendioxydbestimmung nach Pettenkofer.

von

Panta S. Tutundžić.

Für die Bestimmung von Kohlendioxyd nach Pettenkofer, ist ein Apparat konstruiert, der aus einer dreifach tubulierten Flasche mit eingeschliffenen Stöpseln, sowie dazugehörigen eingeschliffenen Büretten besteht. Das Fassungsvermögen der Bürette

für das Bariumhydroxyd ist durch einen Glasbehälter bedeutend vergrössert. Die Lösung ist von der Einwirkung der atmosphärischen Luft geschützt und bleibt bis zum letzten Rest unverändert. Die Apparatur ist sehr handlich, ermöglicht eine sehr genaue Kohlendioxydbestimmung und eignet sich besonders für die Arbeit in Serien.

Beograd. Institut für physikalische Chemie nnd Elektrochemie. Technische Fakultät der Universität.

Примљено 5 марта 1935 г.

Kemijsko istraživanje jodnih voda u Jugoslaviji

od

Stanka Miholića.

Među mineralnim vodama zauzimlju jodne vode zasebno mjesto. Dok se ostale mineralne vode genetički mogu svrstati ili među juvenilne ili među vadozne vode, te prema tome potječu ili iz magme, koja se lagano ohlađuje ili opet iz atmosferskih oborina, pa se tako stalno obnavljaju, dotle jodne vode potječu iz prostorno ograničenih rezervoara u vodonosnim slojevima. Ti rezervoari imadu obično oblik više ili manje nepravilnih leća iz poroznog materijala (pijesak, šljunak, raspucani vapnenac) okruženih sa svih strana nepropusnim slojevima. Voda u njima sadržana mogla je da se nađe tamo za vrijeme samog stvaranja vodonosnog sloja, a mogla je da u njih uđe laganom infiltracijom kroz duže vremena. U svakom slučaju ta se voda ne može da obnavlja, pa je stoga trajanje jodnih izvora vremenski ograničeno. Jodne vode stavio je stoga *G. S. Rogers* [1]) u posebnu kategoriju i nazvao ih fosilnim vodama smatrajući, da su postale istodobno sa slojevima, u kojima se nalaze. Ipak se ne može govoriti, kako to *Rogers* čini o fosilnoj morskoj vodi. Jodne vode nisu morska voda. O njihovom postanku postoje danas u glavnom dva mišljenja, od kojih po mom sudu svako ima svoje opravdanje i koja se prema tome upotpunjuju.

Po *A. P. Vinogradov*-u [2]) potječu jodne vode od voda okludiranih u mulju morskog dna, koji dolazi u dubinama od 60—400 m. Taj je mulj bogat na organskim tvarima i na jodu, pa sadržaje 0,03—0,20 g joda i 0,025—0,07 g broma u kg suhog mulja. Vode ima u mulju 40—45%. Usporedimo li s tim vrijed-

---

[1]) G. S. Rogers, Chemical relations of the oil-field waters in San Joaquin Valley, Cal. (Bull. U. S. Geol. Survey 653). 1917. [2]) Доклады Академии Наук СССР, **1934**, № 4.

nostima koncentraciju joda i broma u morskoj vodi (0,00004 g joda i 0,0065 g broma u kg vode), vidimo, da se koncentracija joda povećala 1000—5000 puta, dok je koncentracija broma relativno malo porasla (3—10 puta) tako, da u mnogim slučajevima u morskom mulju nalazimo više joda, nego li broma. Isti odnos između joda i broma susrećemo i u jodnim vodama. Javlja se dakle znatna koncentracija joda prema ostalim halogenim elementima.

U tom mulju traže neki autori i izvor petroleju[3]), ako možda i nije potrebno, da sa *H. Potonié* om predpostavljamo destilaciju pod pritiskom u mulju sakupljenog organskog materijala. Ovu je teoriju *M. E. Kelly*[4]) ponovno iznio i pri tom naglasio ulogu anaerobnih bakterija kod stvorbe petroleja.

Po drugim autorima nastale bi jodne vode iz krvnog seruma riba ili drugih morskih životinja. Tako su *K. Kobayashi*[5]), te *Tetsuya Ishikawa* i *Toshimoto Bara*[6]) uspoređivali sastav japanskih jodnih voda sa mineralnim sadržajem krvnog seruma riba, naročito elasmobranha, i našli, da se približno podudaraju, iz čega zaključuju, da jodne vode potječu od riba. Kako prema istraživanjima *G. Lunde*-a, *K. Closs*-a, *H. Haaland*-a i *S. O. Madsen*-a[7]), te prema istraživanjima *D. K. Tressler*-a i *A. W. Wells*-a[8]) morske ribe sadrže 0,0001—0,03 g joda u kg, to vidimo i ovdje, da se koncentracija joda prema onoj u morskoj vodi povećala za 3—1000 puta. Što vrijedi za ribe, vrijedi dakako i za druge morske životinje (ascidija, artropoda, moluska i dr.). I tu je postanak jodnih voda u uskoj vezi sa postankom petroleja

Mehanizam koncentracije joda u jodnim vodama počeo se istraživati tek u najnovije doba. Jod po svom geokemijskom karakteru spada među dispergirane elemente t. j. on u tragovima dolazi svagdje, ali ga nigdje nema u većim količinama. Njegova pak fizikalno-kemijska svojstva takova su, da do koncentracije joda u anorganskom svijetu jedva kad može da dođe. Najprirodniji način koncentracije joda bio bi u naslagama soli nastalim laganim isparivanjem mora. Mi bi jod morali nalaziti u naj-

---

[3]) H. Potonié, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe 6. A. 1920. Str. 87. [4]) J. Inst. Petroleum Tech., **19**, 117 (1933). [5]) J. Soc. Chem Ind Japan, **34**, 102 (1931). [6]) Bull. Chem Soc. Japan, **7**, 362 (1933). [7]) Jodinholdet i norsk fisk og fiskeprodukter. 1928. Str. 14. [8]) Iodine content of Sea Foods. (B.. .. of Fisheries Document № 967). 1924. Str. 8.

laglje topivim frakcijama, odnosno u ocjedini. Fakat je međutim, da su u tim frakcijama jod našli tek u najnovije vrijeme i to samo u neznatnim tragovima. U prisuću tragova organske tvari i kisika jod se iz jodida pomalo oslobađa, a elementaran se jod gubi u atmosferu. Tako laganim isparivanjem morske vode ne možemo dobiti jod u većim količinama. Jedini dosad poznati način, na koji može da dođe do koncentracije joda je djelovanje organske tvari bilo žive, bilo mrtve. Poznato je, da u svim biljkama i životinjama dolazi jod sad u većim, sad u manjim količinama. U višim životinjama (vertebrata) dolazi jod među ostalim kao tetrajodoeksifenil-tirozin (tiroksin) i vrši važnu životnu funkciju[9]), kod nižih (antozoa, spongijarija, anelida) među ostalim kao 3,5 dijodtirozin (jodgorgova kiselina), čija nam fiziološka uloga u životinjskom organizmu danas još nije jasna. Kod akumulacije joda u životinjskom i bilinskom organizmu čini se, da naročitu ulogu igraju sterini (holesterin i fitosterin[10]). U vezi s time interesantno je mišljenje *N. D. Zelinskog* i *N. S. Koslow*-a[11]), da optički aktivitet petroleja potječe od holesterina, koji po njima u postanku petroleja igra važnu ulogu. *Th. v. Fellenberg*[12]) pak pokazao je, da i mrtva organska tvar nagomilava jod. To se može najlaglje protumačiti adicijom elementarnoga joda na nezasićene valencije ugljika sadržane u organskoj tvari.

Akumulacija dakle joda, sa kojom se susrećemo u mineralnim vodama, bilo da su one nastale iz mulja na morskom dnu ili opet da potječu iz krvnog seruma morskih organizama, biogenog je porijekla, a jednako i petrolej, koji te vode redovno prati. Pri tom valja istaći, da kod procesa stvaranja petroleja gotovo sav jod prelazi u vodu, te da su jodne vode raširene u svim geološkim slojevima, što odgovara općem raširenju joda u svim živim organizmima.

U vezi s time bit će od interesa, da promotrimo i sudbinu nekih drugih elemenata, koji u krvnom serumu nižih životinja igraju važnu ulogu, te koji se prema tome u organizmima nagomilavaju, a poslije kod procesa bituminizacije prelaze bilo u petrolej, bilo u vodu, koja ga prati. To je bakar, koji dolazi u hemocijaninu, krvnom pigmentu artropoda i moluska, vanadij, koji

---

[9]) E. C. Kendall, Thyroxine. 1929. Str. 74. [10]) Neobjavljena istraživanja autorova. [11]) Ber. Deutsch. Chem. Ges., **64**, 2130 (1931). [12]) Th. v. Fellenberg, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. 1926. Str. 332.

dolazi u krvi ascidija i konačno prema najnovijim istraživanjima rądij, čija uloga u organizmima međutim nije još objašnjena

Hemocijanin igra u mnogim vrstama artropoda (*Limulus polyphemus*, *Homarus americanus*, *Carcinus moenas*, *Cancer borealis* i dr.) i moluska (*Octopus vulgaris*, *Loligo pealei*, *Sepia*, *Helix pomatia* i dr.) istu ulogu, koju kod vertebrata igra hemoglobin. Količina bakra u raznim hemocijaninima variira između 0,173% za hemocijanin iz *Limulus poliphemus*[13]) i 0,38% za hemocijanin iz *Octopus vulgaris*[14]). U malenoj količini dolazi bakar i u krvi, te drugim organima, naročito jetrima, i viših životinja, gdje prema novijim istraživanjima igra važnu ulogu kod asimilacije željeza[15]) i sinteze hemoglobina. Po istraživanjima *Elvehjem*-a, *Steenbock*-a i *Hart*-a[16]) bakar dolazi u crvenim krvnim tjelešcima. Da li ulazi u molekulu hemoglobina kao sastavni dio ili je u tjelešcima sadržan kao poseban spoj, nije još riješeno. Po *O. Warburg*-u i *H. A. Krebs*-u[17]) sadržaje krvni serum čovjeka 0,0017 g bakra u 1 kg. Kod procesa bituminizacije ostaje bakar kao bakreni sulfid u slojevima, pa ga tako nalazimo u nekim bituminoznim škriljcima.

Škriljci u Ducktownu (Tennessee), koji pripadaju donjem kambriju sadrže 1—2,5% Cu[18]). Mansfeldski škriljci (Harz), koji pripadaju gornjem permu sadrže prosječno 2,5% Cu. U škriljcima nalazimo mnoštvo djelomice piritiziranih ganoida (*Paleoniscus*, *Platysomus*) uz ostatke kopnenih biljaka (*Ullmannia Bronni*), što sve ukazuje na postanak u plitkom moru uz obalu. U seefeldskim škriljcima (Tirol), koji pripadaju triasu sadržaj je na bakru već znatno manji. I tu nalazimo ostatke ganoida (*Semionotus*).

Detaljno proučavali su to pitanje *A. D. Arhangelski* i *E. V. Rožkova*[19]) pa su odredili bakar i organsku tvar u 123 uzorka sedimentnog kamenja razne starosti. U 26 uzoraka nađen je bakar i određen omjer između bakra i organske tvari. Taj omjer iznaša za kambrij 0,0019, devon 0,0012—0,0018, perm 0,020—0,090, juru 0,0012—0,0036, kredu 0,0005, tercijar 0,0017—0,0041,

---

[13]) Journ. Biol. Chem., **76**, 189 (1928). [14]) Zeit. physiol. Chem, **33**, 370 (1901). [15]) Journ. Biol. Chem. **77**, 797, (1928); **80**, 565 (1928); **84**, 131 (1929). [16]) Journ. Biol. Chem., **83**, 23 (1929). [17]) Biochem. Zeit. **190**, 146 (1927). [18]) Industr. Eng. Chem. **24**, 690 (1932). [19]) Bull, soc. natur. Moscou, **40**, sect. geol. 10, № 2, 295—307 (1932) cit. po: Chem. Abstracts, **27**, 3421 (1933).

:a za recentne naslage 0,0016—0,0022. Omjer pokazuje dakle ja-:san *maksimum vrijednosti za perm.*

Vanadij dolazi u krvi ascidija kao normalni sastavni dio, :što je pokazao već *M. Henze*[20]) za vrst *Phallusia mamillata*, a *Hecht*[21]) za vrst *Ascidia atra*. *M. Azéma* i *H. Pied*[22]) našli su :spektrografskom metodom vanadij u pepelu krvi vrsta *Phallusia fumigata*, *Ascidia mentula*, *Botrylloides rubrum* i *Botrillus Schlosseri*. *J. Cantacuzène* i *A. Tchekirian*[23]) našli su u ispranom pepelu ascidija vanadija: *Ciona intestinalis* 15,4%, *Ascidia mentula* 4,5%, *Ascidia fumigata* 1,6%, *Ascidiella aspersa* 0,8%, *Botryllus Schlosseri* 0,27—0,5%, *Polysinorata Lacazei* 0,21%, *Leptoolinum griseum* 0,14%. U posljednje vrijeme bavio se dolaženjem vanadija u organizmima naročito *A. P. Vinogradov*[24]). On je našao u *Ascidia obliqua* 0,3 g, u *Ascidinella aspersa* 0,049 g, a u *Ciona intestinalis* 0,013 g vanadija u 1 kg žive tvari. *Sarcobotrylloides aurea*, *Pyura auranitium* i *Styela rusticum* sadržavali su vanadija samo u tragovima. Vanadij, koji nalazimo u krvi :ascidija, uzele su te životinje nesumnjivo iz morske vode, u kojoj je vanadij dosad dokazan samo spektrografski[25]). Prema tome imademo i kod vanadija primjer biogenetske koncentracije. U malim količinama dolazi vanadij i u višim životinjama, kako to pokazuju ispitivanja *N. Wright*-a i *J. Papish*-a[26]). Oni su ispitivali anorganske sastojine kravljeg mlijeka pomoću spektrografske analize pepela i u njemu utvrdili prisutnost vanadija. Kad na vanadiju bogate morske životinje uginu, prelazi vanadij u morski mulj. *A. D. Arhangelski* i *E. V. Kopčenova*[27]) našli su primjerice u mulju bogatom na organskim tvarima iz većih dubina Crnoga mora 0,01—0,06% V_2O_5. Sadržaj na vanadiju variira prema sadržaju na organskoj tvari. Kod stvorbe petroleja međutim ne prelazi vanadij poput joda u mineralnu vodu, koja prati nalazišta petroleja, već prelazi poglavito u petrolej, u kojem ga često u pepelu nalazimo.

E. de Golyer[28]) našao je u pepelu jednog petroleja iz Argentine do 38,2% V. Nalazište pripada gornjoj kredi. *Thomas*[29])

---

[20]) Zeit. physiol. Chem. **72**, 494 (1911); **79**, 215 (1912); **86**, 340 (1913. [21]) Amer. Journ. of Physiol., **45**, 157 (1918). [22]) Compt. Rend., **190**, 220 (1930). [23]) Compt. Rend., **195**, 846 (1932). [24]) Труды Биогеохим. Лабор. Акад. Наук СССР, **2**, 1 (1932). [25]) Compt. Rend., **195**, 847 (1932). [26]) Science, **69**, 78 (1929). [27]) Изв. Акад. Наук СССР, Отд. физ. мат., **1930**, 205. [28]) Econ. Geol. **19**, 550 (1924). [29]) J. Inst. Petr. Techn., **10**, 216 (1925).

našao je u pepelu jednog petroleja iz Perzije 5,03% V_2O_5. Nalazište pripada eocenu. *R. K. Broz* [30]) našao je u pepelu petroleja iz okoline Maracaiba (Venezuela) 45,38% V. Nalazište pripada miocenu. *William B. Shirey* [31]) istraživao je pepeo petroleja raznih nalazišta u Sjedinjenim državama i našao: pepeo petroleja iz Oklahome (kreda) sadržaje 22,14% V_2O_5, iz Kalifornije (miocen) 5,07% V_2O_5. iz Texasa (kreda) 1,43% V_2O_5, iz Kansasa (kreda) 0,438% V_2O_5, dok ga petrolej iz Wyominga (karbon) i Ohio (silur) sadrže samo u tragovima, a petrolej iz Pennsylvanije (devon) uopće ne sadržaje vanadija. Pepeo jednog asfalta iz Nevade (eocen) po *R. C. Wells*-u [32]) sadržaje gotovo 30% vanadija, a pepeo asfalta sa Trinidada (pliocen) po *B. Salkover*-u [32]) 0,52 vanadija. U paleozojskim škotskim bituminoznim škriljcima utvrdio je vanadij *J. C. H. Mingaye* [32]) dok je *Karl Neubronner* [33]) u bituminoznom škriljcu iz Holzheima (donja jura) našao 0,035—0,04% V_2O_5.

Vanadij dolazi i u pepelu ugljena. *J. J. Kyle* [34]) našao je u pepelu jednog lignita iz San Rafaela (Argentina) 38,22% V_2O_5, a u pepelu istog lignita *A. Mourlot* [35]) 38,5% V_2O_5. U pepelu ugljena iz Yauli (Peru) našao je *Torrico y Meca* [36]) 38% V_2O_5. *Jun Yoshimura* [37]) našao je u pepelu ugljena iz prefekture Fukui (Japan), koji pripada juri 0,01—0,03% V_2O_3, a u pepelu ugljena iz prefekture Heijo 0,091% V_2O_3. *C. Baskerville* [38]) našao je vanadij u pepelu treseta iz Sjeverne Caroline. *A. Fioletova* [39]) našla je vanadij i u glini, koja prati karbonska nalazišta ugljena moskovskog bazena. Sadržaj gline na vanadiju kadšto premašuje 0,1% V_2O_5. *R. Schreiter* [40]) našao je u permskim bituminoznim škriljcima u Saskoj konkrecije sa 14,93% V_2O_3.

Skupimo li sve dosad poznate rezultate biogenih nalazišta vanadija, možemo ustvrditi, da pokazuju *maksimum vrijednosti za gornju kredu i tercijar.*

I kod radija susrećemo pojavu biogenetske koncentracije. Već je *J. Joly* [41]) izrazio misao, da se jači radioaktivitet morske

---

[30]) Arh. za hem. i farm., **4**, 86 (1930). [31]) Indust. Eng. Chem., **23**, 1152 (1931). [32]) F. W. Clarke, The Data of Geochem. 5 th. ed. (Bull. U. S. Geol. Survey 770). 1924. Str. 723. [33]) Chem. Zeitung, **49**, 409 (1925). [34]) Chem. News, **66**, 211 (1892). [35]) Compt. Rend. **117**, 546 (1893). [36]) Journ. Chem. Soc. **70**, II, 252 (1896). [37]) Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **9**, 878 (1930). [38]) Jour. Amer. Chem. Soc. **21**, 706 (1899). [39]) Keram. Rundschau, **37**, 659 (1929). [40]) Z. Deut. Geol. Ges., **82**, 41 (1930). [41]) Philos. Mag. **18**, 401 (1909).

vode uz obalu ima pripisati koncentraciji radija u planktonu, koji živi uz obalu. *B. Erunovsky*[42]) našao je, da biljke sadrže prosječno $2 \cdot 10^{-12}$% radija u živom organizmu, ali da sadržaj variira prema bilinskim vrstama. Biogenetska koncentracija radija u *Lemni* iznaša 20—200 puta, a u nekim slučajevima i do 500 puta. Koju fiziološku ulogu igra radij u živom organizmu, za sada ne možemo reći.

Kad organizmi uginu, nagomilava se radij u mulju dubokog mora, dakle opet u materijalu, iz kojeg smo vidjeli, da može da nastane petrolej. Tako je *C. S. Piggot*[43]) našao, da mulj dubokog mora sadržaje znatno više radija (prosječno $11,76 \cdot 10^{-10}$%), nego razno kamenje, kao na pr. granit ($2,5 \cdot 10^{-10}$%) ili bazalt ($1,0 \cdot 10^{-10}$%). Mulj iz većih dubina sadržaje više radija, nego mulj u blizini obale.

V. I. Vernadski[44]) upozorio je na činjenicu, da neke jodne vode, čiju smo vezu sa postankom petroleja već istakli, spadaju među radijem najbogatije mineralne vode uopće. Tako petrolejska voda u Uhti (gornji devon) sadrži $7,4 \cdot 10^{-10}$% Ra, a voda u Novom Groznom (donji miocen) $1,06—1,46 \cdot 10^{-8}$% Ra. Ispitivanja su nastavljena[45]), pa se našlo, da sadržaj na radiju u ruskim petrolejskim vodama iznosi prosječno $3—8 \cdot 10^{-11}$% Ra. Pri tom se javlja interesantna činjenica, da petrolejske vode, koje pripadaju geološki starijim naslagama (donji miocen i oligocen): Berikej, Groznij, Baku sadrže radij, dok naprotiv nije bilo moguće dokazati radij u vodama, koje pripadaju geološki mlađim naslagama (gornji miocen): Puta, Binagadi, Sambunči, Maikop.

M. G. Levi i *P. de Cori*[46]) našli su u zemnom plinu iz talijanskih petrolejskih nalazišta radioaktivitet od 0,055—48,8 MJ u litri i 0,0005—0,12% He (po volumu). Između radioaktiviteta i sadržaja na heliju postoji izvjestan proporcionalitet u toliko, što su plinovi bogati na heliju pokazivali i najjači radioaktivitet.

Po *Walteru Kauenhofen*-u[47]) sadrži zemni plin iz Neuengamme (srednji oligocen) 0,016% He, Heide u Holsteinu (gornja kreda) 0,001% He, Oberg (srednja jura) 0,002, Volkenroda u Tü-

---

[42]) Труды Биогеохим. Лабор. Акад. Наук. СССР, **2**, 9 (1932). [43]) Amer. Journ. Sci. **147**, 229 (1933). [44]) Compt. Rend. **190**, 1174 (1930). [45]) Доклады Акад. Наук. СССР, **1932**, 56. [46]) Gazz. chim. ital. **62**, 799 (1932). [47]) Kali, **26**, 1 6 i 121 (1932).

ringiji (perm) 0,088%, Ascheberg u Westfaliji 0,076%, Ablen u Westfaliji (kreda) 0,19%. Na heliju najbogatija nalazišta u Sjedinjenim državama (Texas) pripadaju kredi.

Iz ovih oskudnih podataka teško je stvoriti ma kakav siguran zaključak, ali se ipak ukazuje izvjestan *maksimum za kredu i stariji tercijar.* Zbog radioaktivnog raspadanja radija javljaju se u starijim slojevima pretežito produkti njegovog raspadanja (helij).

Prema dosad navedenim činjenicama možemo stvoriti jedan interesantan zaključak: Dok biogenu koncentraciju joda susrećemo u nalazištima bitumena svih geoloških perioda, što odgovara velikoj afiniteti joda prema organskoj materiji uopće, dotle je biogenetska koncentracija bakra, vanadija i radija vezana na pojedine geološke periode tako, da maksimum koncentracije za bakar nalazimo u permu, za vanadij u gornjoj kredi i tercijaru, za radij u kredi i starijem tercijaru. Teoretsko tumačenje ove činjenice nalazim u okolnosti, što je globalna količina žive organske materije na zemlji od starijeg paleozoika u glavnom konstantna[48]), dok se je procentualni udjel pojedinih životinjskih vrsta tečajem geologijskih perioda stalno mijenjao. Kako biokemija pojedinih vrsta flore i faune nije ista, već se pojedine vrste razlikuju naročito u pogledu teških metala, koji igraju važnu ulogu u sastavu fermenata oksidacije i redukcije (bakar, vanadij, željezo), očito je, da će i biogenetska koncentracija tih elemenata u raznim slojevima biti različita. Očekivat ćemo, da će bituminozni slojevi onih geoloških perioda, u kojima su rodovi *Arthropoda* i *Mollusca* bili naročito raširen (mlađi paleozoik), obilovati bakrom, bituminozni pak slojevi onih geoloških perioda, koje su obilovale vrstama iz roda *Echinodermata* (mlađi mezozoik i stariji kenozoik), da će sadržavati vanadij. Time bi pored magmatske metalizacije[49]) imali još jedan geokemijski kriterij za određivanje starosti pojedinih slojeva. Istina, ta je geokemijska metoda određivanja starosti slojeva danas još primitivna i nerazrađena i nalazi se otprilike ondje, gdje se koncem XVIII. vijeka nalazila paleontološka metoda određivanja starosti slojeva. Ipak bi se geokemijska metoda mogla izgraditi i dobro

[48]) Ovu je misao izrazio već g. 1749. *Buffon* (Oeuvres complètes. Sv. I. Paris 1867. Str. 436), a u novije je vrijeme zastupaju *J. Sniadecki* i *A. Brandt*, te *V. I. Vernadski* (Очерки геохимии. Москва 1927. Str. 194). [49]) Chemie der Erde, 8, 440 (1933).

poslužiti naročito tamo, gdje nas paleontološka metoda zbog dinamometamorfoze slojeva ostavlja na cjedilu.

Geografski razmještaj jodnih voda u prirodi pokazuje izvjesnu pravilnost, koja se potpuno podudara sa onom, koju opažamo u razmještaju petrolejskih nalazišta. Već je g. 1867. *C. D. Angel* pokazao, da nalazišta petroleja u Pennsylvaniji dolaze u uskim prugama (petrolejske linije), a g. 1875 postavio je *J. Carll*[50]) hipotezu, da te pruge nisu ništa drugo nego stare morske obale, uz koje je petrolej nastao. U novije vrijeme zastupaju to mišljenje *V. F. Jones*[51]) i *E. Blumer*[52]). Koincidencija petrolejskih nalazišta i jodnih voda jugoistočne Evrope, koje pripadaju miocenu sa tadanjim morskim obalama vidi se lijepo i na karti, koju sam objavio g. 1932[53]). Ako ističemo, da su petrolejska nalazišta nastala uz obalu, ne protuslovima ranijim tvrdnjama, da petrolej može da nastane i u dubokom moru Samo u potonjem slučaju zbog sitno-zrnog materijala (mulj), iz kojeg su naslage izgrađene, nastaju bituminozni škriljci i lapor, dakle materijal iz kojeg se petrolej može dobiti samo ekstrakcijom ili destilacijom. Takva su nalazišta danas samo u iznimnim slučajevima rentabilna. To je i razlog zašto je prognoza za jugoslavenska nalazišta petroleja po mome mišljenju nepovoljna, jer se gotovo svi petrolejski slojevi sastoje iz vrlo sitnozrnog materijala, iz kojeg se petrolej bušenjem ne može dobiti. Kako su jodne vode vezane također na porozne vodonosne slojeve jasno je, da će se i one javljati uz stare obale, gdje redovno nalazimo krupnozrnat materijal, ali će se poradi manjeg viskoziteta i manje adsorpcije javljati i tamo, gdje ekonomska eksploatacija bituminoznih slojeva nije više moguća, što se lijepo vidi baš kod jugoslavenskih petrolejskih nalazišta. Na priloženoj karti izrađenoj u većem mjerilu (Sl. 1) prikazane su jodne vode u Jugoslaviji u njihovom odnosu prema istovremenim obalama u mlađem miocenu (mediteran). Od tih su voda u ovoj publikaciji potanje obrađene: *Štrigova*, *Prečec*, *Bujavica*, *Paklenica*, *Caprag* i *Vukovar*, dok su po drugim autorima istražene: *Apatovac*, *Sisak*, *Slankamen*, *Novi Sad*, *Stari Bečej*, i *Prigrevica Sv. Ivan* (Tabela I na str. 175).

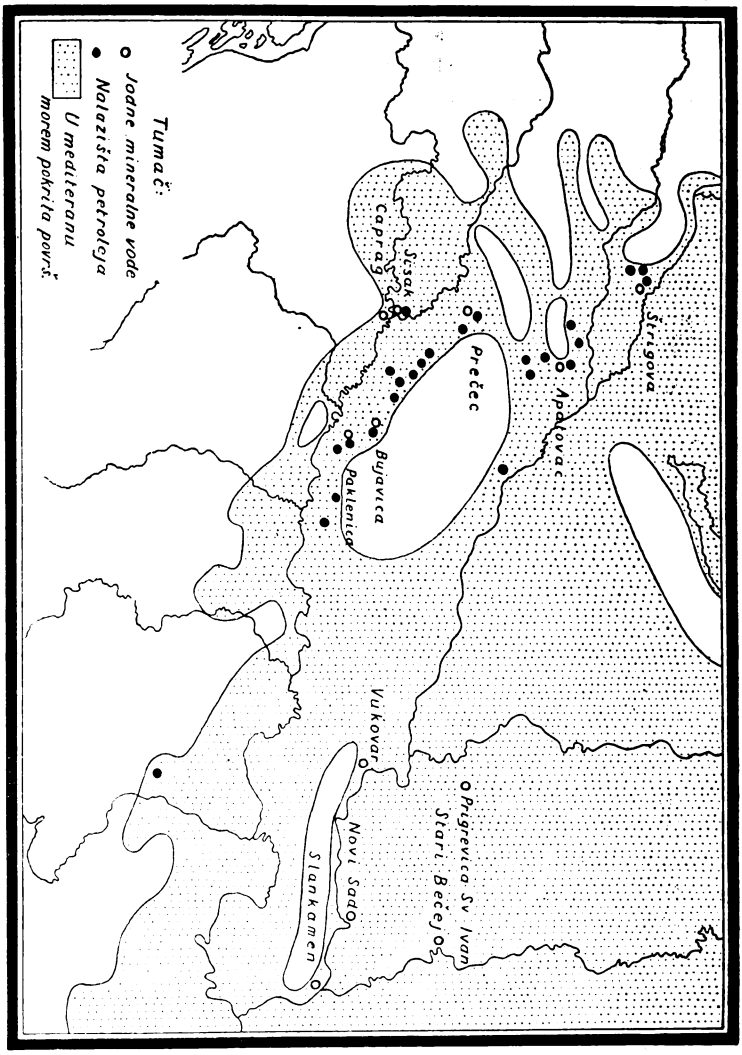
1. **Štrigova.** Vrelo leži na 46°29′42″ sjev. širine i 16°21′28″ ist. dužine od Greenwicha (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5457).

---

[50]) H. v. Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. 3. A. Braunschweig 1912. Str. 167. [51]) Economic Geology, **15**, 81 (1920). [52]) E. Blumer, Die Erdöllagerstätten, 1922. Str. 245. [53]) Priroda, **23**, 47 (1932).

Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid-hipsometrom iznaša 230 m.

Kod bušenja na petrolej naišlo se u dubini od 700—800 m. na mineraliziranu vodu sa temperaturom od 33° C, koja sama isti- če na površinu. Kako mineralna voda nije izolirana, postoji mogućnost, da dolazi iz raznih slojeva, ali glavna količina dolazi iz dubine od ca 450 m. Voda se upotrebljava za kupanje, a neko se vrijeme razašiljala u bocama pod imenom: „Međumursko



Sl. 1. Jodne vode u Jugoslaviji.

jodno vrelo Selnica Sv. Martin na Muri". Kad sam 14. jula 1930. bio na vrelu, zatekao sam sljedeće stanje: Na proplanku uz rub šume blizu potoka Jurovčaka nalazi se bazen ograđen drvetom 4.90 m dug, 3.10 m. širok i 1 m. dubok. Na južnoj strani bazena izlazi kroz željeznu zaštitnu cijev bušotine voda u količini od 1470 hl vode u 24 sata. Temperatura vode u cijevi mjerena 14. jula 1930. iznašala je 33,4° C. Kasnije podignuto je nad izvorom kupalište sa dva bazena i sa kadama.

Voda je bistra, bez boje i mirisa, ukusa slanog, reakcije alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je g. 1922. Sastav vode prikazuje Analiza A. (na str. 166).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizuje sastav: **natrij, hidrokarbonat.** Ukupna koncentracija N/1000 = **230,6**; Na 107,1; HCO_3 83,0; Cl 32,3. Reakcija: alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji voda spada među *natronove vode* tipa 6,32 (115,3) $N_{71,9}S_{21,0}$ ι.

2. **Prečec**. Vrelo leži na 45°45′35″ sjev. širine i 16°21′8″ ist. dužine od Greenwicha. Visina nad morem 101 m. (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5657).

Uprava nadbiskupskog dobra u Prečcu izbušila je g. 1913. bušotinu u cilju dobivanja pitke vode do dubine od 202 m. Voda dolazi iz tri vodonosna sloja iz dubine od 179—190 m u količini od 1728 hl vode u 24 sata i istječe sama iz zaštitne cijevi bušotine zajedno sa plinom, koji upaljen gori[54]). Prva nepotpuna analiza vode izvršena je u kr. zem. bakteriološkom zavodu u Zagrebu g. 1913. Isparni preostatak iznašao je 2.037 g u litri[55]). Voda upotrebljava se za piće i za gospodarske potrebe. Kad sam 3. jula 1923. obišao vrelo, davalo je ono 562 hl vode u 24 sata, a temperatura vode mjerena na izlivu izašala je 19,6°C.

Voda je ponešto mutna od sitnog pijeska, koji sobom nosi, bez boje, vrlo slabog mirisa, ukusa slabo slanog, reakcije neutralne (lakmus). Voda za analizu uzeta je 2. jula 1923. Sastav vode prikazuje analiza B. (na str. 167).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizuje sastav: **natrij, hlorid.** Ukupna koncentracija N/1000 = **77,9**; Na 33,3; Cl 32,0; HCO_3 6,8. Reakcija: neutralna. Po *Kenett*-ovoj klasifikaciji voda spada među *slane vode* tipa

$$2,44\ (39,0)\ S_{\varepsilon 2,1}\ (k_{7,5}\ m_{6,7})\ \iota.$$

---

[54]) Vijesti geol. povjer. za Kr. Hrvat. i Slav., 3/4, 153 (1914). [55]) Ibid. Str. 160.

ANALIZA A.

Štrigova.

Spec. težina: 1.0070 (kod 0°/0° C); Temperatura: 33,4° C.

1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 39.01
				K 1.18
Natrija ($Na^{\cdot}$)	2.464	107.1	107.1	NH_4 0.35
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.07442	1.903	1.903	Ca 0.98
Amonija ($NH_4^{\cdot}$)	0.02219	1.230	1.230	Mg 0 38
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.06165	1.539	3.077	Cl 18.15
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0 02392	0.984	1.967	Br 0.01
			115.3	I 0.03
				CO_3 39.40
Aniona:				SiO_2 0.46
				Al_2O_3 0.03
Hlora (Cl')	1.146	32.33	32.33	Fe_2O_3 0.02
Broma (Br')	0.000857	0.014	0.014	
Joda (I')	0.00182	0.011	0.011	100.00
Hidrokarbonata (HCO_3')	5.061	82.95	82.95	
			115.3	
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kremičnog oksida (SiO_2)	0 02891	0.479		Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.00203	0.020		6.315
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.00126	0.008		
Ukupno:	8.888	228.6		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	6.315			
Isparni preostatak:	6.123			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	8.135			
Nađeno analizom:	7.851			

ANALIZA B.

Prečec.

Spec. težina: 1.00161 (kod 0°/0° C); Temperatura: 19,6 C.

1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 34.35
				K 0.25
Natrija ($Na^{\cdot}$)	0.7654	33 28	33.28	Ca 2.62
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.005554	0.142	0.142	Mg 1.43
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.05845	1.459	2.917	Cl 50.91
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.0 178	1.307	2.618	Br 0.28
			38.95	I 0.14
				SO_4 0.22
Aniona:				CO_3 9.09
				SiO_2 0.67
Hlora (Cl')	1.134	31.99	31.99	Al_2O_3 0.02
Broma (Br')	0.00630	0.079	0.079	Fe_2O_3 0.02
Joda (I')	0.00312	0.025	0.025	
Sulfata (SO_4'')	0.005003	0.052	0.104	100.00
Hidrokarbonata (HCO_3')	0.4121	6.754	6.754	
			38.95	
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kremičnog oksida (SiO_2)	0.01482	0.246		Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.000350	0.003		
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.000465	0.003		2.228
Ukupno:	2.437	75.34		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	2.228			
Isparni preostatak:	2.262			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	2.748			
Nađeno analizom:	2.744			

3. **Bujavica.** Vrelo leži na 45°26′12″ sjev. širine i 17°2′4″ ist. dužine od Greenwicha. (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5858). Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid-hipsometrom iznaša 125 m. Prema podacima *V. Winde* i *Gustavson*-a postoje u Bujavici dva horizonta, koji daju vodu:

1. U dubini od 23,6—24,8 m. Bušotina na petrolej br. 1 dala je isprva vodu iz tog horizonta. Ta je voda prema istraživanjima *V. Njegovana* sadržavala 0,35 g hlor-jona u litri. Ručna bušotina kod strojarnice nad bušotinom br. 2 dala je vodu iz istog horizonta, pa je prema istraživanjima *V. Njegovana* sadržavala 0,38 g hlor-jona u litri.

2. U dubini od 217—220 m nalazi se horizont jače mineralizirane vode, koja prema istraživanjima *V. Njegovana* sadržaje 8,47 g hlor-jona u litri. *V. Winda* mjerio joj je temperaturu i našao 34°C[56]). Bušotina br. 1 kadšto je izbacuje zajedno sa muljem i petrolejem. Prema istraživanjima *Gustavson*-a nalazio bi se međutim taj horizont ispod horizonta, koji daje petrolej, a nalazi se u dubini od 437—443 m. Kako se međutim bušenje vršilo ispiranjem, dosta je teško odrediti tačno horizonte.

Ja sam istražio vodu iz arteškog bunara, koji daje vodu za piće, dubok je 24 m, a dobiva vodu iz prvog vodonosnog horizonta. Voda istječe sama iz zaštitne cijevi bušotine zajedno sa plinom, koji upaljen gori. Kad sam 25. juna 1923. ispitivao vodu, davao je bunar 864 hl vode u 24 sata, ali mu količina vode nije konstantna. Temperatura vode mjerena istoga dana na izlivu iznašala je 12,8°C.

Voda je bistra, bez boje, jasnog mirisa po sumpornom vodiku, ukusa je slabo slanog, reakcije slabo alkalične (lakmus). Sa sobom nosi voda nešto tinjčevog pijeska. Voda za analizu uzeta je 25. juna 1923. Sastav vode prikazuje Analiza C. (na str. 169).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav **natrij, hlorid.** Ukupna koncentracija N/1000=**35,2**; Na 15,2; Cl 10,3; HCO_3 7,3. Reakcija: slabo alkalična. Po *Kenett*-ovoj klasifikaciji voda spada među *slane vode* tipa

$$1{,}25\ (17{,}6)\ \mathbf{S}_{58{,}4}\ \mathbf{n}_{27{,}8}\ (k_{7{,}7})\ \iota.$$

4. **Paklenica.** Vrelo leži na 45°20′42″ sjev. širine i 17°2′14″ ist. dužine od Greenwicha. Visina nad morem 175 m. (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5858).

[56]) The Petroleum Times, 7, 660 (1922).

ANALIZA C.

Bujavica.

Spec. težina: 1.00098 (kod 0°/0° C); Temperatura: 12,8° C.

1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 34.25
				K 0.95
Natrija ($N^{\cdot}$)	0.3489	15.17	15.17	Ca 2.65
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.009649	0.247	0.247	Mg 0.99
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.02699	0.674	1.348	Cl 35.73
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.01012	0.416	0.832	I 0.07
			17.60	SO_4 0.07
				CO_3 21.54
				SiO_2 3.59
Aniona:				Al_2O_3 0.14
				Fe_2O_3 0.02
Hlora (Cl')	0.3640	10.27	10.27	
Joda (I')	0.000708	0.006	0.006	100.00
Sulfata (SO_4'')	0.000732	0.008	0.016	
Hidrokarbonata (HCO_3')	0.4462	7.313	7.313	
			17.60	
Koloidalno otopljenih oksida:				Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Kremičnog oksida (SiO_2)	0.03661	0.607		1.019
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.00142	0.014		
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.00025	0.002		
Ukupno:	1.246	34.73		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	1.019			
Isparni preostatak:	1.062			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	1.279			
Nađeno analizom:	1.312			

Istočno od Novske u gornjem kraju doline potoka Paklenice poznato je već od davnine nalazište guste zemne smole (pakline), od koje je čitava dolina dobila ime. I sada cijedi se paklina iz bituminoznih slojeva u jednu otvorenu četverouglatu jamu 1,5×1,5 m površine i ca 5 m duboku i skuplja se u njoj nad slojem vode. U neposrednoj okolini bušene su g. 1922. tri bušotine na petrolej, od kojih je bušotina br. 2 naročito zanimljiva. Bušotina prolazi miocenske lapore, u kojima naizmjence dolaze slojevi bituminoznog pijeska različite debljine. Jedan je od njih naročito bogat na bitumenu, a debeo je otprilike pola metra. U dubini od 70 m naišlo se na mineralnu vodu, koju sam istražio. Ispod tog vodonosnog sloja nalazi se u većoj dubini drugi vodonosni sloj sa slatkom vodom, koja tek nešto zaudara na sumporni vodik.

Voda je bistra, bez boje i mirisa, ukusa slanog, reakcije alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je g. 1922. Sastav vode prikazuje Analiza D. (na str. 171).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizuje sastav: **natrij, hlorid.** Ukupna koncentracija N/1000=**145,9;** Na 67,3; Cl 47,5; HCO_3 25,4. Reakcija: alkalična. Po *Kenett*-ovoj klasifikaciji voda spada među *slane vode* tipa

$$4{,}89\ (73{,}0)\ \mathbf{S}_{65{,}1}\ \mathbf{n}_{27{,}2}\ \iota.$$

Istočno od doline potoka Paklenice nalazi se dolina potoka Voćarice (Duboka dolina). U njoj na više mjesta izlazi paklina u malim količinama. Na jednom se mjestu nalazi izvor neistražene jodne vode.

5. **Caprag.** Vrelo leži na 45°28′21″ sjev. širine i 16°23′3″ ist. dužine od Greenwicha. Visina nad morem 98 m. (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5857).

Anglo-jugoslavensko petrolejsko d. d. izbušilo je g. 1927. bušotinu na terenu svoje rafinerije u Capragu u cilju dobivanja pitke vode do dubine od 53 m. Temperatura vode mjerena 2. augusta 1927. iznosila je 14°C.

Voda je bistra, bez boje i mirisa, ukusa slanog, reakcije alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je 2. augusta 1927. Sastav vode prikazuje Analiza E. (na str. 172).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizuje sastav: **natrij, hidrokarbonat.** Ukupna koncentracija N/1000=**71,4;** Na 26,6; HCO_3 18,7; Cl 16, 9. Reakcija: alkalična.

ANALIZA D.

Paklenica.

Spec. težina: 1.00341 (kod 0°/0° C).

1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 38.18
				K 0.10
Natrija ($Na^{\cdot}$)	1.549	67.34	67.34	NH_4 0.51
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.004132	0.106	0.106	Ca 0.56
Amonija ($NH_4^{\cdot}$)	0.02076	1.151	1.151	Mg 0.31
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.02256	1.126	2.252	Cl 41.51
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.01275	1.049	2.098	Br 0.03
				I 0.13
			72.95	CO_3 17.58
Aniona:				SiO_2 0.59
				Al_2O_3 0.14
Hlora (Cl')	1.684	47.49	47.49	Fe_2O_3 0.36
Broma (Br')	0.00125	0.016	0.016	
Joda (I')	0.00531	0.042	0.042	100.00
Hidrokarbonata (HCO_3')	1.550	25.40	25.49	
			72.95	
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kremičnog oksida (SiO_2)	0.02399	0.398		Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.00585	0 057		4.106
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.01461	0.092		
Ukupno:	4.894	144.3		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	4.106			
Isparni preostatak:	4.002			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	4.977			
Nađeno analizom:	4.871			

ANALIZA E.

Caprag.

Spec. težina: 1.00182 (kod 0°/0° C); Temperatura 14° C.

1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 31.41
Natrija ($Na^{\cdot}$)	0.6122	26.62	26.62	K 0.50
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.009686	0.248	0.248	Ca 4.68
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.09126	2.277	4.554	Mg 2.68
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.05231	2.151	4.302	Cl 30.76
			35.72	Br 0.26
Aniona:				I 0.08
Hlora (Cl')	0.5997	16.91	16.91	SO_4 0.18
Broma (Br')	0.00510	0.064	0.064	CO_3 28.71
Joda (I')	0.00148	0.012	0.012	SiO_2 0.62
Sulfata (SO_4'')	0.003538	0.037	0.074	Al_2O_3 0.05
Hidrokarbonata (HCO_3')	1.139	18.66	18.66	Fe_2O_3 0.07
			35.72	100.00
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kremičnog oksida (SiO_2)	0.01211	0.200		Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.000885	0.009		1.950
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.001426	0.009		
Ukupno:	2.529	67.20		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	1.950			
Isparni preostatak:	2.001			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	2.496			
Nađeno analizom:	2.454			

Po *Kenett*-ovoj klasifikaciji voda spada među *slane vode* tipa 2,53 (35,7) $S_{47,3}$ $n_{27,2}$ $k_{12,8}$ $m_{12,0}$ [1].

6. **Vukovar.** Vrelo leži na 45°21'5" sjev. širine i 19°0'23" ist. dužine od Greenwicha. Visina nad morem 116 m (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5862).

G. M. Tićak izbušio je u dvorištu svoje kuće bušotinu u cilju dobivanja pitke vode do dubine od 128 m. Voda istječe sama iz zaštitne cijevi bušotine zajedno sa plinom, koji upaljen gori. Kad sam 6. aprila 1930. obišao vrelo, davalo je ono 208,22 hl vode u 24 sata, a temperatura vode mjerena na izlivu iznašala je 17,1° C.

Analiza plina dala je sljedeće rezultate: Spec. težina (uzduh = 1) 0,7155, metan 43,26%, ugljikov dvokis 6,23%, dušik 50,51%.

Voda je bistra, bez boje i mirisa, ukusa slabo lužnato-slanog, iz vode dižu se mjehurići plinova, reakcije slabo alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je 6. aprila 1930. Sastav vode prikazuje Analiza F. (na str. 174).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav: **natrij, hidrokarbonat.** Ukupna koncentracija N/1000=**33,5**; Na 14,1; HCO_3 11,3; Cl 5,4. Reakcija: slabo alkalična. Po *Kenett*-ovoj klasifikaciji voda spada među *natronove vode* tipa 1,33 (16,8) $N_{67,4}$ $s_{16,7}$ $m_{10,0}$ ($k_{5,7}$) [1].

1. Apatovac. Analiza Prof. E. Ludwiga iz g. 1881. Vrelo daje 280 hl vode u 24 sata. Temperatura vode 12° C. (Mineralog. und petrograph. Mitteil. (2), **4**, 519 (1882); Jahresb. f. Chemie, **1881**, 1447.

2. Sisak. Bušotina br. 19, duboka 181,40 m. Vrelo daje 86,40 hl. vode u 24 sata. Temperatura vode 13,9° C. Analiza O. Hackl-a iz g. 1929. (Originalna analiza u rukopisu).

3. Sisak. (Vidi 2). Analiza Drž. hem. laboratorije u Beogradu iz g. 1929. (Originalna analiza u rukopisu).

4. Sisak. (Vidi 2). Analiza Prof. F. Hanaman-a iz g. 1929. (Originalna analiza u rukopisu).

5. Sisak. (Vidi 2). Analiza Drž. poljopr.-kem pokusnog zavoda u Beču iz g. 1929. (Originalna analiza u rukopisu).

6. Sisak. (Vidi 2). Analiza Ing. N. Stipetića. (Ing. I. Stipetić—Dr. I. Stipčić, Sisačka mineralna voda. Str. 7).

7. Slankamen. Analiza Prof. S. Bošnjakovića iz g. 1899. Temperatura vode 19,20° C. (Glasnik hrvatskog naravoslovnoga društva, **12**, II, 91 (1901).

8. Slankamen. Analiza Prof. M. T. Leka. Temperatura vode 18,75° C. (Ljekovito kupalilo „Slanjača" u St. Slankamenu. Zemun 1909. Str. 15).

9. Novi Sad. Arteški bunar dubok 193,33 m. Analiza Prof. Vilmoša Hanko-a iz g. 1914. Temperatura vode 24° C. (Prof. M. T. Leko, Prof. A. Ščerba-

ANALIZA F.

Vukovar.

Spec. težina: 1.00116 (kod 0°/0° C); Temperatura: 17.1° C.

1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 33.12
Natrija ($Na^{\cdot}$)	0 3243	14.10	14.10	K 0.15
Kalija ($K^{\cdot}$)	0.001505	0.038	0.038	Ca 1.97
Kalcija ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0.01933	0.482	0.964	Mg 2.07
Magnezija ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0.02030	0.835	1.670	Cl 19.60
			16.77	Br 0.19
				I 0.04
Aniona:				SO_4 0.15
				CO_3 34.63
Hlora (Cl')	0.1919	5.412	5.4 2	SiO_2 1.41
Broma (Br')	0.001835	0.023	0.023	Al_2O_3 0.05
Joda (I')	0.000408	0.003	0.003	Fe_2O_3 0.02
Sulfata (SO_4'')	0.001454	0.015	0.030	Org. tvar 6.60
Hidrokarbonata (HCO_3')	0.6895	11.30	11.30	100.00
			16.77	
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kremičnog oksida (SiO_2)	0.01379	0.229		
Aluminijevog oksida (Al_2O_3)	0.000491	0.005		Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Željeznog oksida (Fe_2O_3)	0.000185	0.001		
Organske tvari	0.0646			0.9762
Ukupno:	1.330	32.44		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	0.9792			
Isparni preostatak:	0.9762			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	1.186			
Nađeno analizom:	1.189			

Tabela I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na	37.79	34.68	31.42	34.87	32.84	34.85	30.12	29.12	35.30	33.19	37.98	38.23
K	0.16	0.43	1.66		0.02	0.38	5.43	2.94	0.85	0.99		0.50
Li										0.03		
NH_4		0.78	1.02	0.85		0.70	0.24	0.29	0.08	0.12	0.28	0.29
Ca	1.01	1.66	5.24	1.66	1.50	1.71	2.65	2.65	2.35	2.50	0.54	0.75
Mg	1.23	1.67	0.52	1.63	4.18	1.65	1.26	1.36	0.57	2.15	0.56	
Sr							0.01					
Ba		0.01					0.03					
Mn					0.04				0.02	0.03		
Cl	29.90	39.73	40.07	39.33	42.88	40.05	55.61	53.08	29.40	25.33	41.83	40.66
Br	0.11	0.16				0.18						
I	0.03	0.16	0.15	0.16	0.03	0.17	0.01	0.01	0.14	0.16	0.06	0.09
F		0.01										
SO_4		0.12			0.04	0.09	0.03		0.69	0.42	0.24	
S_2O_3		0.05										
CO_3	28.63	19.64	18,54	20.07	17.28	19.53	3.99	4.86	27.11	32.00	17.22	18.96
NO_3		0.06										
PO_4	0.01	0.01			0.02		0.04					
B_4O_7		0.07										
SiO_2	1.10	0.66	1.28	1.29	0.94	0.53	0,54	0.61	2.70	2.69	0.67	0.39
Al_2O_3	0.01	0.06	0.09	} 0.14	0.01	0.08	0.02	0.03			0.08	} 0.13
Fe_2O_3	0.02	0.04	0.01		0.22	0.08	0.02	0.05	0.79	0.39	0.54	
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Salinitet (u 1000 dijelova vode)	6.987	2.321	2.413	2.371	2.168	2.284	7.405	7.212	1.087	1.306	3.939	3.866

kov i Dr. H. M. Joksimović, Lekovite vode i klimatska mesta u Kraljevini SHS. Beograd 1922. Str. 2).

10. Stari Bečej. Bušotina br. 2. duboka 300 m. Analiza Bele Spiegel-a iz g. 1911. Temperatura vode 21,0° C. (Originalna analiza u rukopisu).

11. Prigrevica Sv. Ivan. Arteški bunar dubok 312 m. Analiza Prof. Vilmoša Hanko-a iz g. 1914. Temperatura vode 25° C. (Originalna analiza u rukopisu).

12. Prigrevica Sv. Ivan. (Vidi 11). Analiza Prof. M. T. Leka iz g. 1927. (Originalna analiza u rukopisu).

Iz izvedenih analiza možemo zaključiti, da se u svim slučajevima radi o tipičnim jodnim vodama, koje prate nalazišta petroleja: Vode, koje se odlikuju s jedne strane sadržajem na jodu i bromu, a s druge strane otsutnošću sulfata. Omjer joda i broma približuje se omjeru 1:1. Vode te sadržaju često tragove sumpornog vodika. Po tipičnim izvorima jodne vode u Iwonicz-u u Poljskoj postavio je *H. v. Höfer* te vode u posebnu grupu i nazvao ih vodama Iwonicz-tipa. Istražene vode sastoje se u glavnom iz otopine natrijevog hlorida i natrijevog hidrokarbonata. Omjer tih sastojina variira između 16,7—82,1% za natrijev hlorid, a između 3,1—71,9% za natrijev hidrokarbonat, ali se sadržaj na potonjem u većini slučajeva kreće oko 27—28%. Kod jodnih voda slabije koncentracije (Prečec, Bujavica, Caprag, Vukovar) ulaze u karakteristiku i hidrokarbonati kalcija i magnezija, ali njihova količina nikad ne premašuje 12,8% za kalcijev hidrokarbonat i 12,0% za magnezijev hidrokarbonat.

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 2 decembra 1934.

ABSTRACT

Chemical investigation of iodine mineral waters in Jugoslavia.

by

Stanko Miholić.

Iodine mineral waters occurring in petroleum bearing strata in Jugoslavia have been investigated and six analyses from different places given. The investigated mineral waters represent typical oil-field waters (Iwonicz type according to *H. Höfer*). The geographic location of the different samples shows a close-

correspondence with the old coast line (tortonien), where the deposits were formed, thus substantiating the views of *J. Carll, V. F. Jones* and *E. Blumer.* In spite of the abundance of iodine waters and occurrence of natural gas in many places, the prospects for the development of an oil-industry in Jugoslavia are not encouraging owing to the fact that petroleum bearing strata consist mainly of very fine material (silt and clay), which does not yield its petroleum to drilling operations. Exceptions to this rule are few and insignificant.

O mineralnim vodama Strumičke Banje.

od

Dezidera Keniga.

Strumička Banja, (banja u selu Banjskom kod Strumice), nalazi se na podnožju Belasice (Dervišane) planine, a udaljena je od Strumice za 10 kilometara ka jugoistoku, nedaleko (oko 20 kilometara) od bugarske i grčke granice. Selo je nazvano Banjsko zbog toga, jer se tu nalaze mineralni izvori, čija se voda koristi za ovdašnju lekovitu banju. Iz Strumice vodi slabo uređen kolski put do banje. Položaj banje je veoma lep. Do banje se spušta gusta šuma Belasice, koja daje prijatan hlad i svež vazduh. Banja i okolina su pune romantike i prirodnih lepota.

Bilo je od naročitog interesa, da se mineralni izvori Strumičke Banje podvrgnu svestranom ispitivanju, pošto o njima uopšte nije bilo nikakvih podataka, te se do sada ništa nije znalo o hemiskom sastavu i karakteru ove vode.

Iz tog razloga izvršio sam terenski pregled ovih izvora, kao i fizičku i hemisku analizu vode glavnih izvora.

Izvori mineralne vode nalaze se na istočnoj strani sela Banjsko. Na srazmerno malom prostoru ređaju se svi izvori jedan do drugog, te ih ima preko 20. Prema iskazu meštana svi su ovi izvori presahli za vreme poslednjeg zemljotresa, a posle dva meseca ponova su proradili i to sa još većom količinom vode.

Po svojoj temperaturi voda svih ovih mineralnih izvora je hipertermalna. Voda glavnog izvora Parilo ima među svima ovim izvorima najvišu temperaturu i to 72,8° C., te spada među najtoplije vode Jugoslavije u opšte. Meštani za 7 minuta skuvaju jaja u ovoj od prirode vanredno toploj vodi. Temperatura voda ostalih mineralnih izvora kreće se od 47,2 do 70° C.

Što se tiče kapaciteta, treba napomenuti, da su ovi izvori

veoma bogati na vodi. To važi naročito za glavni izvor t. zv. Parilo, čiji je kapacitet neverovatno velik. Ogromna količina vruće vode izbija elementarnom silom iz ovog izvora, te se zbog svoje velike mase i visoke temperature pored lečenja koristi i za druge svrhe. Drugi glavni izvor t. zv. Salandža ima takođe dosta veliku količinu vode. Ostali izvori su manjeg kapaciteta.

U neposrednoj blizini izvora, i na mestima, gde voda otiče, sakupio se isparni ostatak bele—mestimično i mrke—boje i slanog ukusa.

Pored ovih termalnih izvora ima u Banjskom još i izvora hladne brdske vode, koja se koristi kao obična pijaća voda, kao i za rashlađivanje prevruće mineralne vode, a u svrhu kupanja. Ova voda je veoma meka, odlična za piće i osvežavajuća.

Napominje se još, da na putu iz Strumice za Banjsko, u selu Monospitovu ima jedan arteski bunar, bušen i uređen od strane Higijenskog Zavoda u Skoplju, čiju vodu, i ako miriše na sumporovodonik i nije dovoljno hladna, meštani upotrebljavaju za piće, pošto pijaća voda u tom selu ne postoji.

U Banjskom ima dva kupatila sa po jednim cementiranim bazenom. Oba kupatila su sagrađena još u rimsko doba. Za vreme rata su jako oštečena. Posle rata su renovirana. Sad je naročito veće kupatilo Parilo u upoređenju sa kupatilima okolnih banja srazmerno uređenije, ali ipak dosta primitivno. Drugo manje kupatilo (Salandža) je slabije uređeno.

U veće kupatilo, koje se nalazi neposredno do uprave i hotela banje, dovodi se mineralna voda zidanim kanalom iz glavnog izvora Parilo. Pošto je voda ovog izvora suviše vruća (72,8°C), to se ista pre ulaza u bazen, da bi se mogla upotrebiti za kupanje, rashlađuje na primitivan način do željene temperature dodavanjem obične hladne vode, koja se dovodi iz hladnog bunara. Usled ovog mešanja koncentracija mineralne vode znatno se smanjuje, što dakako nepovoljno utiče na njenu lekovitu vrednost. Da bi se sačuvao prvobitni sastav ove vode, a time i njeno dejstvo, trebalo bi temperaturu iste snižavati na racionalniji način, pomoću podesnog hladnjaka (uređaja za hlađenje), kakav se na primer upotrebljava kod destilacije (sistem cevi u kojima bi stalno cirkulisala hladna voda).

U udaljenosti od 200 metara nalazi se drugo manje kupatilo, u koje se voda dovodi iz dvaju manjih izvora, koji su nazvani zajedničkim imenom Salandža. Pošto je temperatura ove

vode umerenija (kod izvora oko 50° C, a u bazenu 44° C), koristi se ona za kupanje bez ikakvog hlađenja, te je u tom pogledu podesnija od vode izvora Parilo.

Prema iskazu meštana, voda mineralnih izvora koristi se za lečenje reume, stomačnih i ženskih bolesti. Voda glavnih izvora Parila i Salandže upotrebljava se za kupanje, a neke vode se piju.

Sem lečenja ova voda ima još jednu interesantnu primenu. Seljaci koristeći prirodnu toplotu vode, upotrebljavaju istu za grejanje tla (tople leje) na veoma originalan i interesantan način, radi ubrzanja rasta i sazrevanja raznih baštovanskih biljaka. U tu svrhu iskopali su kanale u međusobnom rastojanju od 1 metra. Dubina kanala iznosi 80 cm, a širina 50 cm. Kanale seljaci odozgo zatvaraju pletenim ljesama, na koje meću zemlju, spremljenu za baštovanstvo, i onda seju u lejama nad kanalima povrće. Topla mineralna voda, koja teče kanalima, isparava se i zagreva zemlju nad ljesama. Ovim veštačkim grejanjem omogučava se klijanje povrća za mesec i po dana ranije nego obično. Postoji čitava mreža ovakvih kanala (podzemnih cevi), kojima se sprovodi topla mineralna voda, te se tako na celoj teritoriji greje zemlja. Zahvaljujući ovom veštačkom grejanju tla, sazrevaju ovde svake godine baštovanske biljke mnogo pre sezone, a ranije, nego u ma kom drugom mestu Jugoslavije. Svake godine grašak, boranija, paprika, krastavci i paradajs prvi odlaze na naše pijace u Beograd, Skoplje, Niš, Zagreb itd. iz Banjskog. Seljacima ovog kraja donosi ovo baštovanstvo dobar prihod, pošto oni svoje produkte mogu pre sezone prodati po znatno višoj ceni. Svi su ovi radovi dosta primitivni, a kada bi se malo racionalnije obrađivala zemlja, bio bi prihod nesrazmerno veći.

Tako je mineralna voda Strumičke Banje od velike koristi i u poljoprivrednom pogledu.

Rezultati izvršenih analiza su sledeći:

I. Izvor Parilo.

Parilo je najjači izvor Strumičke Banje. Nalazi se oko 100 m. udaljen od glavne zgrade (kupatila) banje. Iz njega izbija ogromna količina vruće vode, čiji se jedan deo podzemnim kanalom odvodi za gore pomenuto veće kupatilo, a drugi deo za baštovanstvo. Kod izvora se skupio crveni talog kao isparni osta-

tak vode, a na drugim mestima, gde ova voda protiče, uhvatio se sloj crveno-smeđe, mestimično bele mase. Voda pri ulazu u kupatilo, kao što je rečeno, meša se sa hladnom vodom, kako bi se njena temperatura snizila do onog stepena, kakav se iziskuje pri kupanju, ali ovim se smanjuje koncentracija, odnosno lekovito dejstvo vode izvora Parilo.

Voda je na izvoru potpuno bistra, bezbojna, bez naročitog ukusa i mirisa.

Temperatura: vode na izvoru 72,8° C; vazduha 19,0° C.

Kapacitet: ogroman, zbog neuređenosti izvora nije mogao biti određen.

Voda praktički nije radioaktivna.

Reakcija na fenolftalein — kisela, na metiloranž — alkalna.

Izvor je primitivno uređen. Dan merenja 13. IV. 1934.

1 litar vode sadrži:

Katjona:	miligrama	milimola	milivala
Natrijum ($Na^{\cdot}$)	214,7	9,335	9,335
Kalijum ($K^{\cdot}$)	5,2	0,133	0,133
Kalcijum ($Ca^{\cdot\cdot}$)	94,6	2,358	4,716
Magnezijum ($Mg^{\cdot\cdot}$)	3,1	0,1266	0,253
Gvožđe $Fe^{\cdot\cdot}$)	0,4	0,007	0,014
Aluminijum ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	3,6	0,133	0,399
			14,850
Anjona:			
Hlor (Cl')	24,9	0,700	0,700
Nitrat (NO_3')	0,2	0,003	0,003
Sulfat (SO_4'')	570,7	5,940	11,880
Hidrokarbonat (HCO_3')	138,3	2 267	2,267
	1055,7	21,003	14,850
m-kremična kiselina (H_2SiO_3)	86,8	1,112	
	1142,5	22,115	
Isparni ostatak	1108,0		
Ostatak pri žarenju	1045,4		

Na rastvorenim gasovima voda je veoma siromašna.

Zaključak. Kako količina isparnog ostatka iznosi preko 1000 mg., a karakteristični su sastojci sulfat (SO_4'') anjon i natrijum ($Na^{\cdot}$) kation, to voda izvora Parilo prema klasifikaciji stručne literature spada u grupu lekovitih mineralnih voda („mineralne vode u užem smislu"), u podgrupu sulfatnih (gorkih) voda, u klasu gorkih voda, a u podklasu gorkih saliničnih voda.

Pored toga voda se odlikuje ogromnim kapacitetom i vanredno visokom temperaturom. Prema dosada poznatim podacima ova voda ima posle sumporovitog izvora Vranjske Banje (82°C) najvišu temperaturu u Jugoslaviji.

Prema stručnoj literaturi ovakva voda ima određeno fiziološko dejstvo.

II. Izvor Salandža.

U rastojanju od oko 200 m. od Parila nalazi se po kapacitetu drugi najjači izvor, zvan Salandža. Ovim skupnim imenom označena su zapravo 2 susedna manja izvora, čija se voda sjedinjuje u jedan zajednički kanal, kojim se dovodi u kupatilo. Voda ovog izvora ima nižu temperaturu (oko 50° C) od vode izvora Parilo i zato se ista može upotrebiti za kupanje bez hlađenja. Kod izvora i na mestu, gde voda otiče, skupio se beli talog slanog ukusa, kao isparni ostatak vode.

Voda je na izvoru potpuno bistra, bezbojna, bez naročitog ukusa i mirisa.

Temperatura: vode na gornjem izvoru 47,2° C, na donjem 52,0° C, vazduha 19,0° C.

Zbog neuređenosti izvora njegov kapacitet nije mogao biti određen.

Reakcija na fenolftalein — kisela, na metiloranž—alkalična.

Izvori su sasvim neuređeni. Dan merenja—13. IV. 1934.

1 litar vode sadrži :

Katjona:	miligrama	milimola	milivala
Natrijum ($Na^{\cdot}$)	173,1	6,626	7,526
Kalijum ($K^{\cdot}$)	4.9	0,125	0,125
Kalcijum ($Ca^{\cdot\cdot}$)	75,8	1,825	3,750
Magnezijum ($Mg^{\cdot\cdot}$)	3,1	0,126	0,252
Gvožđe ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,3	0,0054	0,011
Aluminijum ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	2,9	0,107	0,321
			11,985
Anjona:			
Hlor (Cl')	16,3	0,460	0,460
Nitrat (NO_3')	0,4	0,006	0,006
Sulfat (SO_4'')	442,9	4,610	9,220
Hidrokarbonat (HCO_3')	138,5	2,299	2,299
	858,2	1[illegible],189	11,985
m-kremićna kiselina (H_2SiO_3)	87,9	1,126	
	946,1	17,315	
Isparni ostatak	913,3		

Zaključak. Iako voda izvora Salandža ima nešto manje ispranog ostatka od 1000 mg., ona se takođe, na osnovu svoga hemiskog sastava, karaktera i temperature,—kao i voda Parila, na koju potpuno liči, — može ubrajati u red gorkih saliničnih hipertermi.

III. Izvor Golub.

U rastojanju od oko 100 m. od glavnog kupatila, oko 50 m. od izvora Parilo, na putu za Salandžu nalazi se manji izvor, zvani Golub. Meštani ovu vodu piju radi lečenja stomačnih bolesti.

Voda je na izvoru potpuno bistra, bezbojna, bez naročitog ukusa i mirisa.

Temperatura: vode na izvoru 70,0° C, vazduha 19,0° C.

Kapacitet: malen, odrediće se naknadno.

Reakcija na fenolftalein — kisela, na metiloranž — alkalna.

Izvor je primitivno uređen. Dan merenja — 13. IV. 1934.

Zaključak. I ako analiza vode izvora Golub još nije potpuno dovršena, ipak se može zaključiti, da je ova voda po svemu slična vodama glavnih izvora Parilo i Salandža. Analiza ove vode je u toku.

IV. Slani izvor.

U rastojanju od oko 120 m. od glavnog kupatila, 80 m. od izvora Parilo, u blizini izvora Golub nalazi se Slani izvor. I kod ovog izvora skupio se crveni, mestimično beo talog slanog ukusa, kao isparni ostatak vode.

Voda se upotrebljava za piće, u svrhu lečenja stomaka.

Temperatura: vode na izvoru 66,8°C, vazduha 19,0° C.

Kapacitet: malen, odrediće se naknadno.

Reakcija na fenolftalein — kisela, na metiloranž — alkalna.

Detaljne analize vode iz izvora Golub i Slanog su u toku, te će se rezultati publikovati naknadno.

Iz gore izloženoga vidi se, da ovi mineralni izvori predstavljaju dragoceno prirodno bogatstvo. Prema rezultatima do sada izvršenih analiza, vode svih ovih izvora su po svom hemiskom sastavu okarakterisane predominantnim sadržajem sulfatnih i natrijevih jona, usled čega one spadaju u red gorkih saliničnih voda. Koliko mi je poznato iz stručne literature, u Južnoj Srbiji, koja inače obiluje u mineralnim izvorima, ne postoji ni jedna

druga voda ove vrste, a verovatno bi se retko našla i u ostalim krajevima Jugoslavije. Ova okolnost svakako u velikoj meri diže vrednost vode Strumičke Banje. Kako su gorke vode obično hladne, a vode Strumičke Banje su hipertermalne, to ih ovo retko svojstvo čini još dragocenijim.

Prema podacima stručne literature gorke vode imaju određeno fiziološko dejstvo, one se upotrebljavaju poglavito za piće kao sredstvo za čišćenje ili za odvlačenje krvi od plemenitih organa na creva. Od mineralnih voda Strumičke Banje, pošto iste spadaju u kategoriju pomenutih gorkih voda, mogu se očekivati slična dejstva. Kao hiperterme, mineralne vode Strumičke Banje imaju još širu primenu, jer se koriste pored pijenja i za kupanje. Prema izkazu meštana, kao što je već rečeno, mineralne vode Strumičke Banje sad se koriste za lečenje stomačnih, reumatičnih i ženskih bolesti. U ostalom biće pozvat specijalista lekar balneolog, da na osnovu izvršenih analiza tačno precizira indikacije ovih voda.

Što se tiče uređenosti Strumičke Banje, ona se sad nalazi u stanju koje ni izdaleka ne zadovoljava zahteve, koji se postavljaju jednoj lekovitoj banji. Prvi nedostatak je, da banja nema lekara. Voda se sad koristi bez ikakve stručne medicinske kontrole, te se tako mogu desiti i štetni uticaji u slučajevima, za koje je ova voda kontraindicirana. Ovo zlo — upotreba mineralnih voda bez ikakvog uputstva odnosno kontrole, — česta je pojava u Južnoj Srbiji, i trebalo bi je radikalno ukloniti. Drugi nedostatak je neuređenost banje. Postojeći hotel je sasvim primitivan, te ne pruža posetiocima dovoljno udobnosti. Hrana se u banji ne može dobiti. Kupatila takođe nisu propisno uređena. U banji nema parka, niti kakvih razonoda. Saobračajne prilike su veoma slabe. Iz Strumice vodi svega jedan slabo uređen kolski put za banju. Pored toga je ovaj kraj jako malaričan. Zato je broj posetioca veoma ograničen. Banju koriste većinom seljaci iz okoline. Eksploatacija je minimalna.

Međutim Strumička Banja, koja se odlikuje tolikim bogatstvom svoje lekovite vode i prirodnom lepotom, predestinirana je, da se tu udesi moderna banja, koja bi odgovarala higijenskim propisima i bar skromnijim kulturnim zahtevima sadašnjice. Strumička Banja zbilja zaslužuje pažnju nadležnih, kako bi se u interesu narodnog zdravlja omogućila njena što potpunija eksploatacija i koristilo lekovito dejstvo njenih izvora za najšire slojeve naroda.

Izvod.

U Strumičkoj Banji ima preko 20 izvora mineralnih voda. Voda ovih izvora je hipertermalna. Njena temperatura se kreće od 47,2 do 72,8°C.

„Parilo" je najjači izvor Strumičke Banje. Iz njega izbija ogromna količina vruće vode. Njena temperatura iznosi 72,8°C. Ona je u Jugoslaviji, posle vode sumporovitog izvora Vranjske Banje, najtoplija.

„Salandža" je skupni naziv dvaju susednih izvora. Temperatura vode jednog izvora je 47,2°C, a drugog 52,0°C.

Izvršena je detaljna analiza vode iz ovih izvora. Pokazala se pretežna količina SO_4'' i $Na^{\cdot}$. Prema tome su vode Strumičke Banje gorke salinične hiperterme. Sem ove vode ne postoji u Južnoj Srbiji, koja inače obiluje u mineralnim izvorima, ni jedna druga voda ove vrste.

Mineralne vode Strumičke Banje koriste se za lečenje stomačnih, reumatičnih i ženskih bolesti putem kupanja i pijenja.

Banja je slabo uređena, te se vode upotrebljavaju bez ikakve stručne kontrole. Eksploatacija je minimalna.

Obzirom na veliko bogatstvo lekovite vode i prirodne lepote, Strumička Banja zaslužuje, da nadležni od nje naprave jednu modernu banju, koja bi odgovarala propisima higijene.

Hemisko odelenje Higijenskog Zavoda u Skoplju.

Zusammenfassung.

Über die Mineralwässern von Strumička Banja

von

Dezider Kenig.

Da über die Mineralwasserquellen der Strumička Banja, respektiv über die Zusammensetzung und Karakter dieser Wässer bisher nichts bekannt war, wurden die Wässer der Hauptquellen „Parilo" und „Salandža" analysiert. Die Untersuchung der anderen Quellen, sowie „Golub", „Slani Izvor" u. s. w. ist im Gange.

Strumička Banja (das Bad im Dorfe Banjsko bei Strumica) hat über 20 Mineralwasserquellen.

Der Temperatur nach ist das Wasser aller diesen Quellen hypertermal. Die Temperatur variiert von 47.2—72.8°C.

„Parilo" ist die stärkste Quelle der Strumička Banja. Aus ihr quillt eine enorme Masse heissen Wassers. Die Temperatur des Wassers ist nach der Temperatur der Schwefelquelle Vranjska Banja die höchste in Jugoslavien. Nach der Temperatur und der überwiegenden Menge SO_4''- und $Na^{\cdot}$ - Ionen ist dieses Wasser hypertermales, salinisches Bitterwasser. Man gebraucht es zum Baden.

„Salandža" besteht aus zwei nahen Quellen. Die Temperatur des Wassers der einen Quelle ist 47.2°C, der anderen 52,0°C. Ihrer Zusammensetzung nach sind diese Wässer dem Wasser „Parilo" ähnlich.

Ausser diesen Wässern kommt in Südserbien, welches an Mineralwässern sehr reich ist, kein anderes dieser Art vor.

Die Mineralwässer der Strumička Banja werden gegenwärtig zum Heilen von Magenkrankheiten, Rheuma und Frauenkrankheiten durch Baden und Trinken, gebraucht.

Mit Rücksicht auf den Reichtum an heilkräftigen Wässern und Naturschönheiten, verdient Strumička Banja, als ein moderner Kurort nach allen Vorschriften der Hygiene eingerichtet zu werden.

Chemische Abteilung des Hygienischen Instituts in Skoplje.

Primljeno 22 januara 1935.

Специфична тежина нитроцелулозног барута као критеријум његове хемиске стабилности за време његовог лагеровања.

од
Олге Друецке.

Специфична тежина барута је, као што је познато, једна од његових физичких особина која има велики значај у балистичком погледу. Промена балистичке стабилности барута зависи од његове порозности и садржаја испарљивих желатинских састојака, којих има више код нитроцелулозних него код нитроглицеринских барута. Специфична тежина доброг барута, који треба да има велику моћ експанзије, мора бити доста висока. То се постиже помоћу густе желатинске масе, из које се припрема барут. Али то не може увек да се постигне у фабрикацији барута. Нитроглицерински барути пошто не садрже у свом саставу растварача, могу бити са великом густином. Маса нитроцелулозног барута израђена из смеше етера и алкохола узимајући нитроцелулозу спец. теж. 1,66 [1]) има густину 1,60. Разлика између спец. теж. нитроцелулозе и нитроцелулозног барута одговара запремини шупљика које су делом испуњене растварачем, а делом мехурићима ваздуха. Према томе маса нитроцелулозног барута је порозне структуре. Садржај ваздуха може да се одреди, ако се барут спремљен за употребу потопи у парафинско уље и стави у вакуум. После извесног времена излазиће из течности ваздушни мехурићи. Из 100 гр. пушчаног барута добије се око 4—8 ссм ваздуха.

Ако се деси да се при фабрикацији барута не добије барут одређене густине, значи да су испарили растварачи пре него што се стисла желатинска маса барута, код које се обим мора смањивати истом брзином којом иде процес испаравања

[1]) Brunswig, Das Rauchlose Pulver, стр. 200.

растварача. Према томе растварачи са различитим брзинама испаравања дају баруту различиту густину. Те разлике у спец. теж. су врло мале.

Количина ваздуха не може тако лако да се смањи. Али ипак порозност нитроцелулозног барута има једну своју добру особину, која има велики практични значај. Због увећане површине која може бити једновремено изложена утицају топлотних зракова, постиже се брзо паљење барута.

Барут, осим хемиске стабилности мора бити и балистички стабилан т. ј. да врло мало мења своју физичку стабилност.

Физичке особине барута мењају се са хемиским саставом барута [2]). Нас интересује веза између спец. теж. барута и његове хемиске стабилности. За баруте одређеног састава свака држава има своје норме; за бездимне баруте на пр. спец. теж. је дата у овој табели[3]):

	Пушчани барут 1,3×1,3×0,3	Ловачки барут		Топовски барут 8×8×2	Маневарс и барут 1,3×1,2
		за куршум 1,5×1,5×0,2	за сачму d = 0,9		
специфична тежина	1,58	1,58	1,83	1,62	1,62

При фабрикацији барута тражи се да се добије барут са што већом спец. густином. У нормама означене су минималне спец. густине, које мора да има један барут да би се могао применити у балистичке сврхе. Према старим руским нормама за нитроцелулозни барут ова мин. дозвољена граница дата је у овој табели:

	Дебљина		
	0,50–0,85	0,95 - 1,08	1,24—1,45
Минимална дозвољена спец. тежина нитроцелулозног барута	1,59	1,58	1,54

[2]) Kast u. Metz, Chem. Untersuch. d. Spreng- u. Zündstoffe (1931), стр. 327. [3]) Brunswig, Das Rauchlose Pulver, стр. 310.

Ослањајући се на ове норме испитивала сам спец. теж. различитих француских и америчких нитроцелулозних барута. Претходно сам одстранила влагу, јер се количина влаге према количини ваздушне влаге мења по коефицијенту [4]):

Влага из ваздуха	83%	80%	75%	66%	63%	55%
Влага барута	1,91%	2,00%	1,97%	1,67%	1,57%	1,37%
Коефицијент: влага из ваздуха / влага барута	43	40	38	40	40	40

Добијени резултати при одређивању спец. теж. неког нитроцелулозног барута, који је мање или више лагеровао, дали су карактеристичну слику у погледу хемиске стабилности у зависности од његове спец. теж. На тај начин пружа нам се могућност за брзо одређивање стања и хемиске стабилности старих барута. За одређивање спец. теж. служила сам се са *Mohr-Westphal*-овом вагом [5]). За одређивање спец. теж. појединих зрна топовског барута направила сам малу корпицу од жице која не рђа тако да сам могла одређивати спец. теж. барутних зрна која су се почела кварити. Спец. теж. оваквих зрна нагло се смањивала као што показује следећа табела:

	Зрна добра на изглед	Сумњива зрна	Зрна са јасним знацима распадања
Специфична тежина	1,51	1,46	1,32

Испитивање је вршено са америчким нитроцелулозним барутом, а такође и са три врсте француских барута. Испитивање на хемиску стабилност вршено је: помоћу *Abel-Test*-а, немачке пробе загревања на 130°, помоћу метил-виолет хартије, грејањем на 65° у току од 150 часова. Барути који су до-

[4]) Brunswig, Das Rauchlose Pulver, стр. 307. [5]) Ztschr. f. analyt. Chem. **83**, 363 (1931).

бро издржали сва наведена испитивања, означени су као стабилни, док њихова спец. теж. одговара потребном минимуму нормираном за одређене дебљине, на пр.: 1,59 према дебљини 0,50—0,85; 1,58 према дебљини 0,95—1,08 и 1,54 према дебљини 1,24—1,45. Изузетно спец. теж. може да буде мања за 0,01. У сваком случају ово снижење налази се у границама прорачунатог снижења спец. теж. која одговара садржају лако испарљивих састојака.

Табела 1.

Барут нитроцелулозни (француc.) дебљине 0,50—0,85 м/м. Минимална специфична тежина према руским нормама: 1,59.

Нађена специф. теж. d	1,64	1,63	1,62	1,59	1,58	1.57	1,56	1,55	1,31
Стање барута према обичним испитивањима са загревањем:	Стабилно				Лабилно				Нестабилно

Табела 2.

Барут нитроцелулозни (француc.) дебљине 0,95—1,08 м/м. Минимална специфична тежина према руским нормама: 1,58.

Нађена специфична тежина d	1,59	1,58	1,57
Стање брута према обичним испитивањима са загревањем:	Стабилно		Лабилно

Табела 3.

Барут нитроцелулозни (француc.) дебљине 1,24—1,45 м/м. Минимална специфична тежина према руским нормама: 1,54.

Нађена специф. теж. d	1,55	1,53	1,47	1,46	1,39
Стање барута према обичним испитивањима са загревањем:	Стабилно		Лабилно		Нестабилно

Ако барут не издржи макар једно од наведених испитивања и не задовољи услове дате нормама, означен је као лабилан, јер се налази у стању промена т.ј. у почетку процеса распадања нитроцелулозе. Процес распадања нитроцелулозе може бити убрзан утицајем спољних неповољних фактора као на пр. топлоте и влаге. При распадању барута смањује се специфична тежина за око 0,1 што одговара садржају целокупне количине испарљивих састојака нитроцелулозног барута. За различите врсте барута специфична тежина варира између 1,6—1,5 што одговара губитку од 0,024—0,0867. Обично у баруту желатинираном етер-алкохолом количина растварача је мања од 1%[6]). Према томе средње снижење специфичне тежине нитроцелулозног барута је око 0,016. Има података да један барут који је иначе добар, губи 1% од своје тежине у току 20 година на температури од 15°C[7]).

У табели бр. 4 дати су податци добијени одређивањем специфичне тежине а исто тако и податци добијени израчунавањем специфичне тежине према садржају влаге и лако испарљивих састојака, као и податци о стабилности барута одређени помоћу обичних испитивања. Одређивање специфичне тежине нитроглицеринског барута може нам у толико користити у колико је почело издвајање нитроглицерина.

При добијању свих врста барута одређује им се специфична тежина која ће служити као еталон при доцнијем одређивању специфичне тежине лагерованог барута, при чему снижење не сме прећи одређену норму, која одговара садржају лако испарљивих састојака и хемиској стабилности.

Извод.

Одређивање специфичне тежине нитроцелулозног барута који је дуго лагеровао, пружа брзо средство за појам о његовој хемиској стабилности на обичној температури.

---

[6]) Brunswig, Das Rauchlose Pulver, стр. 206. [7]) Pascal, Explosifs, Poudres, Gaz de combat, стр. 109.

Табела 4.

ВРСТЕ БАРУТА	Нађена спец. тежина*)			Губитак спец. тежине	Норма минималне спец. теж. према дебљини барута	Количина влаге и лако-испар. састојака	Губитак спец. теж. израчунат према колич. влаге + лако испарљив. саст.	Стање хем. стаб. барута одређено према обичним испит. са загревањем
	барут узет у обичном стању	после загревања на 65° C у току 150 час.	после одвајања лако-испарљ. састој. загрев. на 95° (у току 6 ч.)					
франц. нитроцел. дебљине: 1,24—1,45 мм.	1,55	1,55	1,548	0,002	1,54	1,35%	0,0209	Стабил.
исто	1,47	1,41	1,396	0,074	„	1,78%	0,0261	Лабилно
франц. нитроцел. дебљине: 0,95—1,08 мм.	1,55	1,55	1,48	0,07	1,58	1,94%	0,030	
франц. нитроцел. дебљине: 0,50—0.85 мм.	1,59	1,59	1,556	0,034	1,59	1,47%	0,023	

*) Одређивања спец. теж. вршена су на потпуно сувом баруту.

Zusammenfassung.

Spezifisches Gewicht und chemische Stabilität des Nitrocellulosenpulvers

von
Olga Druecka.

Eine parallele Bestimmung der chemischen Stabilität und des spezifischen Gewichtes eines Nitrocellulosenpulvers zeigt uns, dass beide Eigenschaften sich symbat ändern.

Da das Nitrocellulosepulver während seiner Lagerung infolge der Wärme und Feuchtigkeit seine chemische Stabilität ändert, kann diese Veränderung mittels des spezifischen Gewichtes bestimmt werden.

Примљено 20 децембра 1934.

О методама за одређивање садржаја хумуса

од

Виктора Бајдалакова.

У својој дефиницији хумуса *S. Odén*[1]) између осталог каже, да су хумусне материје бојадисане супстанце неодређеног хемиског састава. Покушаји одређивања хемиског састава хумуса дали су до сада само делимичне резултате. Тако је успело класифицирати цео низ саставних једињења хумуса и проучити њихове особине. Тачан састав многих од ових једињења и њихове структурне формуле нису још тачно познате.

Осим тога, хумус нема строго стандардни састав. Има различитих врста хумуса, које су у зависности од услова њиховог постанка (порекла, врста хумификатора, типа земљишта, спољних утицаја и мн. др.).

Ипак, како је хумус један од најважнијих фактора саставних делова земљишта, појавиле су се потребе, да његова целокупна количина у земљишту буде одређена. У хемиским лабораторијама примењују се сада неке индиректне и условне методе за одређивање садржаја хумуса. Резултати ових метода дају могућност за упоређивање и оцену земљишта. Ово донекле задовољава постојеће потребе. Потребно је још напоменути, да се у ствари наша одређивања хумуса односе поглавито на резервни хумус, јер активни део стално се налази у динамичном стању[2]).

Постојеће методе заснивају се на одређивању најглавнијег састојка хумусне материја — угљеника. Садржај ху-

---

[1]) А. Стебут, Наука о познавању земљишта 1927. Стр. 180.

[2]) A. Stebut, Lehrbuch der allgemeinen Bodenkunde, 1930, S. 146.

муса израчунава се из нађене количине угљеника путем множења са емпиричким коефицијентом, који се израчунава из просечног садржаја угљеника у хумусу.

Узима се, да хумус просечно садржи 58% угљеника. Треба напоменути, да је овај број врло приближан, јер хумус, као компликована и разноврсна смеша, нема сталног садржаја угљеника. Изгледа чак, да овај број (58%) не одговара тачно ни просеку, јер у лабораторијуму вештачки спремљене хуминове киселине садрже до 64% угљеника[3]).

Дакле при одређивању хумуса у ствари се одређује садржај угљеника хумуса. У вези са начином одређивања угљеника у земљишту, постојеће методе можемо поделити у две групе.

У првој групи угљеник се претвара помоћу сагоревања или оксидације у угљен-диоксид; одређује се количина добијеног угљен-диоксида, и из те количине израчунава се садржај хумуса, помоћу множења нађене количине угљен-диоксида са специалним коефицијентом. Овај коефицијент је једнак 0,471, а израчунава се из условног садржаја угљеника у хумусу (58%).

Друга група метода оснива се такође на оксидацији угљеника хумуса. И овде се претпоставља, да приликом оксидације хумуса сав угљеник прелази у угљен-диоксид. Само се не одређује количина овог продукта који се добија после оксидације, него редукциона моћ угљеника хумуса. Ова редукциона способност одређује се титриметријски.

При израчунавању узима се исти коефицијент 0,471, дакле у основи ставља се иста претпоставка, да хумус просечно садржи 58% угљеника. Израчунавање фактора за одређивање хумуса за поједине оксидационе растворе не претставља тешкоћу. Искоришћава се формула:

$$\frac{44}{4} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{V}{100} \cdot 0{,}471 \text{ гр.}$$

у којој n означава нормалитет раствора, а V количину потрошених кубних сантиметара раствора. Помоћу ове формуле, за 0,1n — раствора калијумперманганата пронађено је, да

---

[3]) А. Столгане, Агрохимический анализ 1926. Стр. 141.

1 см.^{3} потрошеног раствора одговара 0,000 5181 грама хумуса.

Пошто приликом примене свих метода употребљавамо коефицијент 0,471, можемо теориски допустити, да резултати анализа дају могућност упоређивања добијених резултата, што приближно одговара постављеном задатку. Ту би се могло само приметити, да у стварности одређујемо не количину хумуса, него садржај угљеника хумуса у земљишту. Поставља се још и то питање — да ли сав угљеник приликом примене ових метода сагорева, и да ли увек сагорева потпуно до угљен-диоксида?

Из моје праксе опазио сам, да резултати примене различитих метода одређивања хумуса на истом угледу земљишта често дају недопуштене разлике, иако се паралелне пробе за поједине методе добро слажу. Због тога сам поставио себи задатак у овом раду, да испитам неколико метода за одређивање хумуса на различитим типовима земљишта, и да упоредим добивене резултате.

Узели смо за наша испитивања четире највише употребљаване методе. Из прве групе метода узели смо методу сувог сагоревања хумуса по *Густавсону* и методу оксидације хумуса помоћу раствора дихромне киселине по *Кнопу*. Из друге групе метода узета је титриметриска метода оксидације хумуса помоћу раствора перманганата *Ишчерикова* и метода *Ролова*, која се заснива на истом принципу.

Метода Густавсона у суштини претставља модификацију класичне методе елементарног органског сагоревања по *Либигу*. Принцип ове методе: хумус земљишта јако се загрева у стакленој цеви, кроз коју се пропушта струја кисеоника или ваздуха ослобођеног од CO_2; угаљ хумуса сагорева у угљен-диоксид, који се хвата помоћу калијум-хидроксида у калијум-апарату. Одређене количине угљен-диоксида, путем множења са горе поменутим коефицијентом 0,471, дају садржај хумуса[4]).

У опису методе увек се спомиње, да у случају присуства магнезијум-карбоната, бикарбоната и карбоната алкалија у земљишту, постоји опасност, да се приликом жарења, услед разлагања поменутих једињења на CO_2 и оксиде, — изме-

---

[4]) K. K. Gedroiz, Chemische Bodenanalyse, S. 22 u. 26 (1926).

рене количине угљен-диоксида не односе само на угљеник хумуса. У поменутим случајевима не може бити употребљена ова метода.

Метода Кнопа. Принцип методе: проба земљишта загрева се са концентрисаним раствором дихромне киселине (50 грама CrO_3 на 100 грама воде); угљеник хумуса сагорева у угљен-диоксид, који се хвата помоћу калијум-апарата. Добивене количине угљен-диоксида, множењем са коефицијентом 0,471, дају количине хумуса.

У описима ове методе према разним изворима постоји једна мала, али по нашем мишљењу битна разлика. Тако *J. König*[5]) наводи, да је за оксидацију хумуса потребно узету смешу пробе земљишта са раствором дихромне киселине загревати дуже време на температури 90—95°, да би сав угљеник хумуса био до краја оксидисан у угљен-диоксид. Аутор такође додаје, да је при употреби ове методе неопходно понављање, јер се резултати често не слажу. А у уводу описа методе, *König*, даје своје мишљење, да одређивање хумуса по методи *Кнопа* уопште не даје поуздане резултате, јер увек неки делићи хумуса неће бити до краја оксидисани.

Међутим *K. Gedroiz* у опису методе *Кнопа* тражи, да се поменута смеша пробе земљишта са раствором дихромне киселине загрева до слабог кључања и кува 10—15 минута.

Пошто *J. König* примећује, да се неки делићи хумуса не оксидишу до краја, узели смо варианту ове методе по излагању *K. Gedroiz-a*, јер свакако кување даје више могућности потпуног оксидисања хумуса, него само загревање до 90—95°, како то предлаже *J. König*.

Метода *Кнопа* има ту предност, да се претходно присутни карбонати у земљишту уклањају, тако да ови не могу никако сметати при употреби калијум-апарата.

Метода Ишчерикова оснива се на оксидацији хумуса помоћу раствора калијум-перманганата одређеног нормалитета. Претпоставља се, да сва оксидациона способност раствора перманганата иде на оксидацију угљеника хумуса до угљен-диоксида. На основу потрошеног раствора калијум-

---

[5]) J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, B. I, S. 50, (1930).

перманганата израчунава се количина хумуса, искоришчавајући, као и код других метода коефицијент 0,471.

Одређена запремина децинормалног раствора калијум-перманганата кува се (слабо кључање!) 40—50 минута са одмереном пробом земљишта. После тога, обратном титрацијом се одређује количина кубних сантиметра раствора калијум-перманганата, која је потрошена за оксидацију хумуса. Множењем са коефицијентом 0,0005181 (горе смо донели извођење овог коефицијента) добијамо садржај хумуса. Метода *Ишчерикова* је врло једноставна.

Метода Ролова у ствари претставља само модификацију методе *Ишчерикова*. Разлика је у томе, да се овде раствор перманганата не кува са земљиштом, него се загрева само један сат на температури 92—94°.

Наравно, на основу овог ми можемо већ претпоставити, да оксидација хумуса приликом примене методе *Ролова* неће бити толико потпуна, као код примене методе *Ишчерикова*. Све остало је код методе *Ролова* потпуно исто као и код методе *Ишчерикова*.

Наведене методе смо применили за одређивање хумуса у пет код нас најизразитијих типова земљишта, и то: черноземy, гајњачи, црвеници, подзолу и минерално-барском земљишту. Углед чернозема је узет у околини Новог Сада са дубине 0—15 см.; углед гајњаче — из околине Београда са дубине 0—15 см.; углед црвенице — из Метохије са дубине 0—10 см.; углед подзола — из Моравске долине са дубине 0—3 см., и углед минерално-барског земљишта — из Мачве са дубине 0—20 см.

Доле наводимо резултате поменутих метода, добивене при одређивању хумуса у овим угледима земљишта. Процент хумуса је прерачунат на ваздушно суво земљиште.

Углед чернозема.

Метода Густавсона. Претходном анализом је утврђено, да дотични углед чернозема садржи 7,46% калцијум-карбоната, сасвим незнатне количине бикарбоната (0,034% HCO_3'), и да алкалних карбоната уопште не садржи. При извођењу анализа особита је пажња обраћена на то, да лађица са одме-

реном пробом чернозема не буде прекомерно загрејана, јер од сувишног жарења распао би се и карбонат.

Извршено је шест паралелних сагоревања. Иако је обраћена пажња, да при жарењу сагорева само хумус а да се при томе не распадају карбонати—добивени резултати ипак не издржавају никакву критику:

пробе	1	2	3	4	5	6
% хумуса	8,28	6,32	5,01	4,57	4,07	4,81

Према нашем искуству, методу *Густавсона* је немогуће применити на чернозему са средњим садржајем креча (7,46%), и ако он не садржи алкалних карбоната, магнезијум-карбоната и бикарбоната. Јер при обичним лабораториским радовима апсолутно је немогуће запазити и спречити дисоцијацију карбоната.

Методе *Кнопа*, *Ишчерикова* и *Ролова* дале су следеће резултате:

По Кнопу.	По Ишчерикову.	По Ролову.
I — 4,34 II — 4,30 } — 4,32%	I — 4,91 II — 5,06 } — 4,99%	I — 3,01 II — 2,86 III — 2,92 IV — 2,92 } — 2,93%

Из овог се види, да је на нашем угледу чернозема метода *Густавсона* непримењива, метода *Ишчерикова* даје највећи садржај хумуса, метода *Кнопа* даје за 0,67% мање од методе *Ишчерикова*, а код резултата добивених помоћу методе *Ролова* имамо чак мањак од 2,06% (!).

Углед гајњаче.

По Густавсону.	По Кнопу.	По Ишчерикову.	По Ролову.
I—2,68 II—2,70 } —2,69%	I—2,32 II—2,21 } — 2,27%	I—3,29 II—3,17 } — 3,23%	I—2,64 II—2,63 } — 2,64%

Применом горњих метода на углед гајњаче добили смо највише резултате помоћу методе *Ишчерикова*. Методе *Ролова* и *Густавсона* дале су исте резултате, од којих се мало разликује и резултат који је добијен по методи *Кнопа*.

Углед црвенице.

По Густавсону.	По Кнопу.	По Ишчерикову.	По Ролову.
I—2,70 II—2,76 } —2,73%	I—2,03 II—2,11 } — 2,07%	I—2,43 II—248 } — 2,46%	I—1,33 II—1,39 } — 1,36%

Код примене ових метода за одређивање хумуса у црвеници највиши резултат добили смо помоћу методе *Густавсона*. Резултати ове методе никако се не поклапају са осталим резултатима. Метода *Ролова* и овде је дала најмањи садржај хумуса, који се ни приближно не слаже са резултатима осталих метода.

Углед подзола.

По Густавсону.	По Кнопу.	По Ишчерикову.	По Ролову.
I—5,21 II—5,35 } —5,28%	I—4,34 II—4,40 } — 4,37%	I—5,22 II—5,18 } — 5,20%	I—3,37 II—3,30 } — 3,34%

У овом случају добро се поклапају резултати добивени по методи *Густавсона* и по методи *Ишчерикова*. Метода *Кнопа* даје мање резултате за око 0,90%, а метода *Ролова* даје мањак чак за око 2% (!).

Углед минерално-барског земљишта.

По Густавсону.	По Кнопу.	По Ишчерикову.	По Ролову.
I—6,18 II—6,23 } —6,21%	I—5,19 II—5,01 } — 5,10%	I—5,74 II—5,73 } — 5,74%	I—3,00 II—3,07 } — 3,04%

Резултати се никако не поклапају. Највиши резултат дала је метода *Густавсона*. Резултат добивен по методи *Ролова* двапут је мањи (!) од резултата по методи *Густавсона* (6,21% *Густавсон* и 3,04% *Ролов*).

На основу горе изложених резултата, можемо следеће примедбе ставити на поједине методе, које смо овде применили.

Метода Густавсона је неупотребљива за земљишта, која садрже карбонате. Не само присуство алкалних карбоната, магнезијум-карбоната, него и калцијум-карбоната спречава извођење анализе. Дакле, ова метода је непримењива за черноземе и друга карбонатна земљишта.

У примени на црвеницу и минерално-барско земљиште метода *Густавсона* даје веће резултате од других испитаних метода. Код подзола се резултати ове методе поклапају са резултатом по методи *Ишчерикова*. Код гајњаче метода *Густавсона* даје мање резултате од методе *Ишчерикова*.

У погледу одређивања угљеника у хумусу земљишта, метода *Густавсона* је свакако најпоузданија, јер смо сигурни, да сав угљеник потпуно и без остатка сагорева у угљен-диоксид. Разлике које смо добили при упоређивању са резултатима осталих метода свакако потичу од других узрока.

Ова метода тражи дуго време и компликовану апаратуру. Извођење анализе тражи велику пажњу. Рад у серијама је искључен.

Метода Кнопа даје увек мање резултате од методе *Густавсона* (та разлика у нашим анализама креће се од 0,42% до 1,11% хумуса). Како се и метода *Кнопа* оснива на оксидацији угљеника хумуса у угљен-диоксид, то можемо закључити, да у овом случају немамо потпуно сагоревање хумуса, иако смо применили према опису *K. Gedroiz*-а методу (кување с дихромном киселином 10—15 минута), која даје више могућности за потпуније сагоревање хумуса.

Дакле из ове констатације можемо слободно претпоставити, да метода *Кнопа* може бити искоришћена за одређивање квалитета хумуса (отпорност хумуса према оксидацији), кад упоредимо резултате ове методе са резултатима елементарног сагоревања хумуса по методи *Густавсона*.

Метода *Кнопа* захтева компликовану апаратуру и одузима много времена (нешто мање од методе *Густавсона*). Рад у серијама је искључен.

Метода Ишчерикова. Само код подзола метода *Ишчерикова* даје исти садржај хумуса као и метода *Густавсона.* Код гајњаче она даје не очекивано највећи садржај хумуса према осталим методама. Код минерално-барског земљишта и црвенице метода *Ичшерикова* даје мање резултате од методе *Густавсона*, али веће од резултата добивених по методама *Кнопа* и *Ролова.*

Упоређивање резултата анализа по методи *Ишчерикова* са резултатима анализа по осталим методама, пружа нам могућност да донесемо извесне закључке о квалитету хумуса, у погледу зависности између количине угљеника у хумусу земљишта и редукционе способности хумуса (на којој се заснива метода *Ишчерикова*).

Метода *Ишчерикова* врло је једноставна, не тражи много времена, и допушта рад у серијама.

Метода Ролова даје увек мање резултате од резултата анализа добивених помоћу свих осталих метода, које смо овде примењивали. Она даје мање резултате и од резултата анализа по методи *Ишчерикова*, иако у суштини представља само модификацију исте.

Несумниво је, да нам упоређивање резултата методе *Ролова* и *Ишчерикова* даје корисне податке о квалитету хумуса у дотичном угледу земљишта, односно о количини хумуса која се лакше оксидише. Јер јасно се види из овог упоређивања, да приликом примене методе *Ролова* никада нисмо имали потпуну оксидацију хумуса. Тако на пр., код минерално-барског земљишта метода *Ролова* даје садржај хумуса 3,04%, а метода *Ишчерикова* у истом угледу земљишта даје садржај хумуса 5,74%, што се потпуно слаже са грубом формом хумуса у минерално-барским типовима земљишта. Код гајњаче резултат испитивања на садржај хумуса по методи *Ролова* потпуно се слаже са резутатом анализе по методи *Густавсона.* Ово поклапање резултата, према нашем мишљењу, даје одређену и јасну карактеристику квалитета хумуса код гајњаче, који се већ и сам налази у стању јачег оксидационог распадања.

Метода *Ролова* такође не одузима много времена, врло је проста и допушта рад у серијама.

Очекивали смо, да ће приликом примене метода *Ишчерикова* и *Ролова* за земљишта са редукционим процесом, ове

методе бити неупотребљиве, јер ће присутна феро-једињења у таквом земљишту редуцирати раствор перманганата. Ову редукцију међутим на узетом минерално-барском земљишту нисмо приметили. Дефинитиван закључак о употреби метода *Ишчерикова* и *Ролова* за одређивање хумуса у земљишту са редукционим процесом, не можемо још донети, јер смо испитивали методе на горњем слоју земљишта, који је већ био неколико година под културом, и у којем се оксидација феро-једињења могла за ово време завршити. Тек даљим испитивањима на угледима земљишта са редукционим процесом из различитих дубина могло би се расветлити ово питање.

Извод.

Из целог овог рада видимо, да се проценти хумуса, одређени у истом угледу земљишта помоћу наведених метода, никако не поклапају и дају апсолутно недопуштене разлике, чак и за практичке сврхе. Ове су ралике за сваки тип земљишта битно различите, а често обратног смисла; те употреба резултата различитих метода за одређивање количине хумуса захтева особиту пажњу.

Из овог закључујемо, да увек мора бити, поред добијеног резултата (процента хумуса), наведена још и примењена метода. Без овакве примедбе, само означени процент хумуса у земљишту не даје могућност упоређивања, а често може довести и у заблуду.

Примећујемо, да нам за сада једино метода *Густавсона*, која се оснива на класичном елементарном сагоревању по *Либиг*-у, пружа сигурну могућност да одредимо *садржај угљеника хумуса*. Дакле, само помоћу ове метоое ми добијамо праве вредности и то само садржаја угљеника. Методе *Ишчерикова*, *Кнопа* и *Ролова* дају нам само релативне бројеве, који се оснивају на лакоћи и степену оксидације хумуса. Ове резултате можемо употребљавати само у циљу упоређивања, али и ту је потребна опрезност.

Однос између резултата добивених при одређивању хумуса на истом угледу земљишта помоћу различитих метода— даје нам најкориснији материјал за познавање квалитета хумуса дотичног земљишта. Ово се особито јасно види при

упоређивању добивених резултата при одређивању садржаја хумуса у минерално-барском земљишту, као и код гајњаче. Мишљења смо, да ће овакво искоришћавање резултата анализа бити од велике вредности, јер поред количине хумуса даће нам још и податке о његовом квалитету и стању.

Може се предпоставити, да је за практичне сврхе поред методе *Густавсона*, још донекле могућа употреба и метода *Ишчерикова* и *Кнопа* (методу *Ролова* морамо искључити) у циљу упоређивања количине хумуса у различитим земљиштима. Али само под условом, да се ово упоређивање врши са резултатима добивеним од примене једне исте методе.

Zusammenfassung.

Über die Methoden zur Bestimmung des Humusgehaltes.

von

Viktor M. Bajdalakow.

Die Anwendung verschiedener Methoden zur Humusbestimmung, bei ein und derselben Bodenprobe ergibt in den Resultaten oft unerlaubte Unterschiede, obwohl die Parallelproben einzelner Methoden gut übereinstimmen. Die Aufgabe dieser Arbeit war, einzelne Methoden zur Humusbestimmung auf verschiedenen Bodentypen zu untersuchen und die erhaltenen Resultate untereinander zu vergleichen.

Bei den Untersuchungen wurden folgende Methoden zur Humusbestimmung angewandt: die Methode nach Gustavson (Verbrennung des Humuses auf trockenem Wege); die Methode nach Knop (Oxydation des Humuses mittels Chromsäure); die Methode nach Ischtscherikow (eine massanalytische Methode der Oxydation von Humussubstanz mittels Kaliumpermanganatlösung), und ihre Modifikation nach Rollow.

Die angeführten Methoden haben wir zur Humusbestimmung an fünf, bei uns vorkommenden, ausgeprägtesten Bodentypen angewandt, und zwar: Tschernosiöm (aus der Umgebung von Novi-Sad), Gajnjatscha (aus der Umgebung von Beograd), Roterde (aus der Metohija), Podzol (aus dem Morava-Tal), und Mineralmoorboden (aus der Matschwa).

Die Resultate ergaben, dass der mittels der angeführten verschiedenen Methoden bestimmte Prozentgehalt an Humus in ein

und derselben Bodenprobe überhaupt nicht übereinstimmt und für praktische Zwecke absolut unzulässige Unterschiede gibt. Diese Unterschiede sind bei jedem Bodentyp sehr verschieden und oft entgegengesetzten Sinnes. Somit verlangt die Verwendung der Resultate, erhalten durch Anwendung verschiedener Methoden zur Humusbestimmung, besondere Vorsicht.

Aus obigen ziehen wir den Schluss, dass immer neben dem erhaltenen Resultat (Humus in Prozent) noch die angewandte Methode angeführt werden soll. Nur die Angabe des Gehaltes an Humus im Boden, ohne Anführung der Methode gibt keine Möglichkeit des Vergleiches und kann oft zu Irrtum führen.

Zur Zeit gibt uns einzig die Methode nach Gustavson, welche auf der klassischen elementaren Verbrennung nach Liebig basiert, die sichere Möglichkeit den Kohlenstoffgehalt des Humuses zu bestimmen. Wir bekommen also nur bei dieser Methode richtige Werte (bezüglich des Kohlenstoffgehaltes). Die Methoden nach Ischtscherikow, Knop und Rollow, geben uns nur relative Zahlen, welche sich auf die Leichtigkeit und Stufe der Oxydation des Humuses gründen und welche wir nur zu Vergleichszwecke verwenden können. Aber auch hier ist Vorsicht notwendig.

Das Verhältnis zwischen den mittels verschiedenen Methoden erhaltenen Resultaten derselben Bodenproben gibt uns das allernützlichste Material für die Kenntnis der Qualität des Humuses im betreffenden Boden. Dies sieht man besonders deutlich beim Vergleichen der Resultate des Humusgehaltes im Mineralmoorboden, als auch beim Gajnjatscha. Wir sind der Meinung, dass eine solche Verwertung der Analysenresultate von grossem Werte sein wird, weil man neben der Humusmenge auch noch Angaben über seine Qualität und Zustand bekommt.

Wir können voraussetzen, dass für praktische Zwecke und zur Vergleichung der Humusmenge in verschiedenen Böden, neben der Methode nach Gustavson auch die Methode nach Ischtscherikow und Knop (die Methode nach Rollow müssen wir ausschliessen) anwendbar ist. Aber nur unter der Voraussetzung, dass dieser Vergleich mit Resultaten, die durch Anwendung einer und derselben Methode erhalten wurden, gemacht wird.

Landwirtschaftliche Versuchs- und Kontrollstation, Topčider Beograd.

Примљено 10 јануара 1935.

Прилог познавању особина хумуса различитих типова земљишта

од

Виктора Бајдалакова.

У претходном раду[1]) сам утврдио, да проценти хумуса, који су одређени у истом угледу земљишта помоћу различитих метода, никако се не поклапају и дају недопуштене разлике. За сваки тип земљишта ове разлике су битно разне, а често и обратног смисла. Из тога сам извео практичне закључке:

1. Да једино метода *Густавсона* даје прави садржај угљеника хумуса у земљишту, док методе *Ишчерикова*, *Кнопа* и *Ролова* не дају апсолутне, него релативне резултате, који могу бити употребљени само у циљу упоређивања.

2. Да је увек потребно поред добијеног процентуалног садржаја хумуса, назначавати још и примењену методу.

У овом раду покушао сам применом различитих метода за одређивање хумуса које се оснивају на оксидацији хумуса, — да одредим релативну лакоћу оксидације хумуса у појединим случајевима.

Осим тога, покушао сам да приликом ових испитивања добијем и податке о релативном садржају угљеника у хумусу различитих типова и слојева земљишта.

Применио сам следеће методе за одређивање хумуса у земљишту: методу сувог сагоревања по *Густавсону*, методу сагоревања помоћу дихромне киселине по *Кнопу*, методу оксидације помоћу раствора перманганата по *Ишчерикову*, и модификацију исте по *Ролову*. Методе *Густавсона* и *Кнопа* дају нам управо садржај угљеника у земљишту, из којег се емпирички израчунава садржај хумуса. Према нашем претходном раду[2]), једино метода *Густавсона* пружа сигурност, да ће сав угљеник бити одређен, међутим по методи *Кнопа*, код грубог хумуса, често се не оксидише сав угљеник до краја. Претпоставио сам, да упоређењем резултата добивених применом обеју ових метода на истом угледу, да нам може дати

---

[1]) Гласник Хем. друштва, **5**, 197 (1934). [2]) l. c.

податке о лакоћи оксидације угљеника у хумусу дотичног угледа. Методе *Ишчерикова* и *Ролова* у ствари одређују редукциону способност земљишта, из које се израчунава емпиричким путем садржај хумуса, претпостављајући, да се сва оксидациона способност раствора перманганата троши на оксидацију угљеника хумуса до угљен-диоксида. Међутим поред угљеника перманганат несумњиво оксидише и неке друге супстанце хумуса. То упоређивање резултата добивених код примене метода *Ишчерикова* и *Ролова* са резултатима добивеним код примене методе *Густавсона*, по мојој претпоставци, могло би дати податке о релативном садржају угљеника у хумусу. А упоређивање резултата добивених применом метода *Ишчерикова* и *Ролова*, претпостављао сам, да би могло дати податке о лакоћи оксидације целог хумуса.

Методе *Густавсона*, *Кнопа*, *Ишчерикова* и *Ролова* применио сам за одређивање хумуса на угледима са разних дубина, на пет, код нас најизразитијих типова земљишта: чернозема, гајњаче, црвенице, подзола и минерално-барског земљишта. Покушај примене методе *Робинсона*, која се оснива на оксидацији хумуса помоћу водоник-супероксида, није успео (паралелне пробе нису се поклапале). Наводим доле добиве не резултате, који су израчунати на ваздушно суво земљиште.

Угледи черновема.

Угледи су узети из околине Новог Сада са дубине: I— 0—15 см., II—50 см. и III—100 см. од површине. Садржај хумуса у процентима:

Углед	Метода Густавсона.	Метода Кнопа.	Метода Ишчерикова.	Метода Ролова.	Влага
I		I-4,344 II-4,301 } 4,32	I-4,918 II-5,056 } 4,99	I-2,935 II-2,919 III-3,011 } 2,96	3,59
II	I-3,304 II-3,192 } 3,25	I-3,115 II-3,018 } 3,07	I-2,552 II-2,494 III-2,547 } 2,53	I-1,579 II-1,560 } 1,57	3,24
III	I-2,202 II-2,387 } 2,29	I-1.892 II-2,025 } 1,96	I-1,338 II-1,346 } 1,34	I-1,260 II-1,279 III-1,297 } 1,28	2.56

За слој I (горњи) метода *Густавсона* показала се као неприменљива. Пада у очи велика разлика између резултата добивених применом метода *Ишчерикова* и *Ролова* (4,99% и 2,83%), која показује, да хумус I слоја чернозема даје приличан отпор оксидацији са перманганатом. Чињеница, да је резултат по методи *Ишчерикова* већи за 0,67% од резултата по методи *Кнопа*, допушта закључак, да хумусна материја овог слоја чернозема садржи поред угљеника још осетљиве количине и других редукционих супстанца.

Код слоја II види се да је оксидациона способност хумуса приближно једнака и по методи *Густавсона* и по методи *Кнопа*. По методи *Ишчерикова* није потпуна оксидација угљеника. По методи *Ролова* оксидише се само половина хумуса овог слоја. Хумус показује велику отпорност према оксидацији са раствором перманганата.

Код слоја III смањиле су се разлике између резултата добивених при примени различитих метода. Код примене метода *Кнопа*, *Ишчерикова* и *Ролова* угљеник хумуса се не оксидише до краја. Из поклапања резултата добивених по методи *Ишчерикова* и методи *Ролова* можемо закључити, да се хумус III слоја чернозема састоји из једног дела, који се лакше оксидише (1,34—1,28%) и другог, који се оксидише врло тешко (настала је осетна разлика чак и између метода *Густавсона* и *Кнопа*).

Угледи гајњаче.

Угледи су вађени у околини Београда са дубине I — 0—15 см., II — 15—45 см., III — 45—100 см. и IV преко 100 см. од површине. Садржај хумуса у процентима:

Углед	Метода Густавсона.	Метода Кнопа.	Метода Ишчерикова.	Метода Ролова.	Влага.
I	I-2,696 II-2,677 } 2,69	I-2,315 II-2,210 } 2,27	I-3,101 II-2,809 } 2,96	I-2,644 II-2,626 } 2,64	3,66
II	I-1,187 II-1,380 III 1,321 } 1,35	I-1,210 II-1,203 } 1,21	I-0,948 II-0,929 } 0,94	I-0,974 II-0,849 III-0,874 } 0.90	3.99
III	I-0,868 II-0,915 } 0,89	I-0,784 II-0,778 } 0,78	I-0,519 II-0,528 } 0,52	I-0,551 II-0,539 } 0,55	3,87
IV	I-1,302 II-1,363 } 1,33	I-1,118 II-1,204 III-1,094 } 1,14	I-0,481 II-0,511 } 0,49	I-0,560 II-0,580 } 0,57	3,56

Хумус I слоја и код гајњаче битно се разликује од хумуса из дубљих слојева. Чињеница да је резултат добивен по методи *Ишчерикова* већи од резултата који је добивен по методи *Густавсона*, даје право претпоставци, да овај хумус садржи поред угљеника и веће количине других супстанца способних за оксидацију перманганатом, дакле хумус садржи мањи % угљеника. Упоређујући резултате добивене применом свих назначених метода закључујемо, да се хумус овог слоја гајњаче уопште лако оксидише.

Слој II садржи знатно мање количине хумуса. Разлика између резултата добивених по методама *Ишчерикова* и *Ролова*, с једне стране, и резултата добивених по методама *Густавсона* и *Кнопа*, са друге стране, показује, да се један део хумуса не оксидише помоћу раствора перманганата. Хумус је постао богатији угљеником, јер је метода *Кнопа* дала знатно већи резултат од метода *Ишчерикова* и *Ролова*.

Слој III, према добивеним резултатима, садржи још мање количине хумуса, али однос дела хумуса, који се лако оксидише, према делу хумуса, који се теже оксидише, остао је непромењљив.

У слоју IV гајњаче, количине хумуса које се лако оксидишу раствором перманганата, остају исте као и у III слоју. Али неочекивано методе *Густавсона* и *Кнопа* дају веће ре-

зултате. Ово објашњавамо специјалним условима за конзервирање хумуса у слоју 100 см. испод површине.

За гајњачу је карактеристично, да се количине и особине хумуса I слоја битно разликују од количина и особина хумуса других дубљих слојева. У осталим слојевима количине целокупног угљеника хумуса остају приближно исте. Смањиле су се са дубином само количине оног хумуса, који се лако оксидише.

Угледи црвенице.

Угледи су вађени у Метохији са дубине: I — 0—15 см., II — 10—20 см., III — 45—50 см. и IV — 80—90 см. од површине. Садржај хумуса у процентима:

Углед	Метода Густавсона.	Метода Кнопа.	Метода Ишчерикова.	Метода Ролова.	Влага.
I	I-2,704 II-2,761 } 2,73	I-2,020 II-2,099 } 2,06	I 2,427 II-2,475 } 2,45	I-1,332 II-1,391 } 1,36	3,42
II	I-2,544 II-2,367 } 2,46	I-2,337 II-2,423 } 2,38	I-1,754 II-1,723 } 1,74	I-1,178 II-1,219 } 1.20	3,43
III	I-2,360 II-2,261 } 2,31	I-2,472 II-2,273 III-2,335 } 2,36	I-1,792 II-1,723 } 1,76	I-1,230 II-1,258 } 1,24	3,32
IV	I-2,275 II-2,214 } 2,25	I-2,156 II-2,174 } 2,16	I-1,904 II-1,920 III-1,916 } 1,91	I-0,985 II-1,007 } 0,99	3, 8

Слој I и код црвенице одликује се особинама свог хумуса. Резултат добивен применом методе *Ишчерикова* је већи од резултата добивеног применом методе *Кнопа*. Ово показује, да хумус поред угљеника садржи још и осетљиве количине других супстанца, које редукују перманганат.

У слојевима II, III и IV, количине хумуса остају сталне, исто тако остаје непромењен и однос делова хумуса са различитим отпором према оксидацији. У овом хумусу налазимо три степена отпора према оксидацији, када упоредимо резултате добивене применом метода *Густавсона*, *Кнопа*, *Ишчерикова* и *Ролова*.

За хумус црвенице дакле, можемо констатовати, да се изузев I слоја, свуд налази у истој количини и са истом отпорношћу према оксидацији, т. ј. да хумус не мења своје особине са дубином.

Угледи подзола.

Угледи су вађени у Моравској долини са дубине: I — 0—3 см., II — 15—35 см., III — 35—40 см. и IV — 80—100 см. од површине. Садржај хумуса у процентима:

Углед	Метода Густавсона.	Метода Кнопа.	Метода Ишчерикова	Метода Ролова.	Влага.
I	I-5,349 II-5,210 } 5,28	I-4,333 II-4,393 } 4,36	I-5,224 II-5,152 } 5.17	I-3,374 II-3,295 } 3,34	2,77
II	I-1,622 II-1,612 III-1,649 } 1,63	I-1,538 II-1,499 } 1,52	I-1,163 II-1,092 } 1,12	I-0,989 II-0,855 III-0,891 } 0,91	2,23
III	I-0,848 II-0,918 III-1,103 } 0,96	I-0,901 II-0,922 } 0,91	I-0,611 II-0,646 } 0,63	I-0,582 II-0,571 } 0,58	4,12
IV	I-1 138 II-1,063 } 1,10	I-1,113 II-1,147 } 1,13	I-0,965 II-0,806 III-0,861 IV-0,870 } 0,87	I-0,649 II-0,625 } 0,64	6,26

Хумус I слоја подзола показао је опет специјалне особине, јер метода *Ишчерикова* даје за 1% више од резултата добивених по методи *Кнопа*. Ово објашњавамо тиме, да хумус поред угљеника садржи осетне количине других супстанца, које редукују перманганат. Велике разлике између резултата, које настају применом метода са различитим способностима оксидације указује на то, да се хумус састоји од делова са различитим отпором према оксидацији, т. ј. од делова различитих фаза хумификације.

Код слоја II пада у очи поклапање резултата добивених код примене методе *Кнопа* и методе *Густавсона* — хумус садржи угљеник, који лако сагорева. Већи део хумуса лако се оксидише раствором перманганата (методе *Ишчерикова* и *Ролова*).

Слојеви III и IV садрже исте количине хумуса, али не садрже угљеник који је отпоран према оксидацији (поклапање резултата добивених применом метода *Кнопа* и *Густавсона*). Око $^2/_8$ хумуса лако се оксидише раствором перманганата.

Хумус подзола, изузев хумуса I слоја, не садржи угљеник, који је отпоран према сагоревању и у већој количини подлеже оксидацији помоћу раствора перманганата. Количине и особине хумуса остају приближно исте на дубини од 15 см. до 100 см. од површине.

Угледи минерално-барског земљишта.

Угледи су вађени у Мачви са дубине: I — 0—20 см., II — 20—40 см., III — 40—60 см. и IV — 80—90 см. од површине. Садржај хумуса у процентима:

Углед	Метода Густавсона.	Метода Кнопа.	Метода Ишчерикова.	Метода Ролова.	Влага.
I	I-6,180 II-6,234 } 6,21	I-5,193 II 5,014 } 5.10	I-5,742 II 5,729 } 5,73	I-2,997 II-5,729 } 3,04	5,88
II	I-1,522 II-1,544 } 1,53	I-1,409 II 1,298 } 1,35	I-1,497 II-1,477 } 1,49	I 1,041 II-1,105 } 1,07	6,16
III	I-0,931 II-0,931 } 0,93	I-1,033 II-0,847 III-0,906 } 0,93	I-0,745 II-0,755 } 0,75	I-0,675 II-0,672 } 0,67	5,77
IV	I-0,601 II-0,598 } 0,60	I-0,518 II-0,560 } 0,54	I-0,450 II-0,438 III-0,456 IV-0,499 } 0,45	I-0,484 II-0,514 } 0,50	5,48

Хумус I слоја, према горњим резултатима, састоји се из делова са различитом отпорношћу према оксидацији. Метода *Ишчерикова* опет даје већи резултат од методе *Кнопа* — хумус овог слоја садржи знатне количине других супстанца које редуцирају раствор перманганата.

Количине хумуса у II слоју смањиле су се приближно за четири пута. Сав се хумус оксидише потпуно чак и са

раствором перманганата, (резултат методе *Густавсона* поклапа се са резултатом методе *Ишчерикова)*.

У слојевима III и IV количине хумуса се смањују са дубином. Сав се хумус састоји из оног дела који се лако оксидише, чак и по методи *Ролова*.

Можемо забележити, да се хумус минерално-барског земљишта, изузев I слоја, карактерише лаком способношћу оксидације.

Извод.

Код свих типова земљишта хумус I слоја састоји се из делова који се различито понашају према оксидацији. Битне разлике између резултата добивених применом методе *Кнопа* и методе *Густавсона* показују, да се угљеник хумуса I слоја свих типова земљишта не оксидише потпуно помоћу дихромне киселине, т. ј. даје јак отпор оксидацији.

Приликом одређивања хумуса у угледима I слоја добијали смо по методи *Ишчерикова* увек веће резултате него по методи *Кнопа*. Међутим знамо, да приликом примене методе *Ишчерикова* код угледа из дубљих слојева увек остају веће количине неоксидисаног угљеника него што је то случај приликом примене методе *Кнопа*. Већи резултати добивени помоћу методе *Ишчерикова* у угледима I слоја објашњавамо тиме, што се раствор перманганата редуцира још и од других редукционих супстанца хумуса. Према томе, процент угљеника у хумусу горњих слојева је много мањи, него код осталих слојева. Ово је у потпуном складу са стањем хумуса у горњем слоју, куда свакодневно долазе нови органски отпатци, који тек почињу да се хумифицирају, те су још богати другим редукционим супстанцама.

Са повећањем дубине сасвим се смањује разлика између резултата добивених применом методе *Густавсона* и методе *Кнопа*. Одакле изводимо, да се цео угљеник хумуса ових слојева лако оксидише до угљен-диоксида. Са повећањем дубине запазили смо још и опадање разлике између резултата добивених применом методе *Ролова* и методе *Ишчерикова*. Са дубином дакле, повећава се способност лаке оксидације хумуса. Изузетак чини само хумус црвенице.

Овај рад је потврдио такође закључак нашег претходног рада, да једино метода *Густавсона* пружа могућност прецизног одређивања угљеника хумуса. Како се проценат хумуса израчунава по методи *Густавсона* помоћу множења садржаја угљеника са емпиричким коефицијентом, а пошто проценат угљеника у хумусу варира доста осетно, — мишљења смо да би ради веће тачности требало и код резултата добивених применом ове методе увек назначавати у загради и стварни садржај угљеника.

Zusammenfassung.

Beitrag zur Erkennung der Eigenschaften des Humuses verschiedener Bodentypen.

von

Viktor M. Bajdalakow.

In dieser Arbeit wurde durch Anwendung verschiedener Methoden für die Humusbestimmung das Oxydationsvermögen verschiedener Bodentypen und Schichten, sowie der relative Kohlenstoffgehalt derselben, zu bestimmen versucht.

Es wurden die Methoden von Gustavson, Knop, Ischtscherikow und Rollow in fünf, bei uns vorkommenden ausgeprägtesten Bodentypen aus verschiedenen Tiefen angewandt, und zwar: Tschernosiöm, Gajnjatscha, Roterde, Podsol und Mineralmoorboden.

Die ausgeführten Analysen gaben charakteristische Angaben über den Widerstand des Humuses verschiedener Bodentypen der Oxydation gegenüber, sowie auch über die Veränderung dieser Eigenschaft mit zunehmender Tiefe. Die Vergleichung der Resultate, erhalten bei Anwendung verschiedener Methoden, ergab Angaben über die Veränderung des Kohlenstoffgehaltes des Humuses mit steigender Tiefe.

Landwirtschaftliche Versuchs- und Kontrollstation, Topčider—Beograd.

Примљено 19 јануара 1935.

Квантитативно одвајање Cr, Al и Fe и комплетна анализа хромита.

од

К. Н. Тодоровића и В. М. Митровића.

Са комплетном анализом хромита као аналитичким проблемом бавио се релативно мали број аутора[1]). Нарочите тешкоће задаје одређивање Cr, Fe и Al, јер сва три елемента — када се хром налази у облику тровалентног јона— имају сличне аналитичне особине. За њихово квантитативно одвајање постоји читав низ различитих метода, од којих ћемо поменути само неколико. *Treadwell*[2]) одваја гвожђе од хрома и алуминијума оксидацијом хроми-јона у раствору KOH са Cl или Br. *G. V. Knorre*[3]) оксидише у киселом раствору сулфата хроми-јон са пер-сулфатима, а после оксидације таложи Al и Fe амонијаком. *C. Marchal* и *J. Wiernik*[4]) оксидишу неутралисани раствор тровалентних јона са свеже спремљеним MnO_2. *O. Kassner*[5]), врши оксидацију Cr додавањем Na_2O_2 раствору соли; даљи рад сличан је *Treadwell*-овој методи. *K. K. Järvinen*[6]) испитује детаљно оксидацију хроми-јона у хромат поред гвожђа и алуминијума на разне начине и закључује: да се оксидација у алкалном раствору најбоље врши са бромом, а да је оксидација у киселом раствору непотпуна и несигурна. Даље тврди, да хидроксид гвожђа јако оклудира, што даје слабије резултате за Cr, а јаче за Fe и да је због те оклузије оксидација хроми-јона

---

[1]) Christomanos, Zeitschr. f. analyt. Ch. **17**, 249 (1878); Venator u. Etienne, Ch. Ztg. **11**, 53 (1887); Duparc u. A. Leuba, Chem. Ztg. **28**, 518—Zeitschr. f. analyt. Ch. **84**, 477 (1931); Dittler, Zeitschr. f. ang. Ch. **41**, 132 (1928).

[2]) Kurzes Lehrb. d. analyt. Ch. **92**, II T. [3]) Zeitschr. f. angew. Ch. **16**, 1097 (1903). [4]) Zeitschr. f. ang. Ch. **4**, 511 (1891). [5]) Zeitschr. f. analyt. Ch. **34**, 595 (1895). [6]) Zeitschr. f. analyt. Ch. **75**, 15 (1928).

у алкалном раствору непотпуна те се због тога мора поновити. Да би спречио оклузију *Järvinen* додаје раствору Cr, Al и Fe одређену количину фосфорне киселине, а затим оксидише хроми-јон са Br у алкалном раствору; оксидација се и у овоме случају мора поновити. У добијеном раствору одређује Cr, а у талогу Fe; у засебној проби фосфорну киселину, а у другој засебној проби збир свију оксида: $Cr_2O_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$. Алуминијум добија из разлике.

Из прегледа метода за квантитативно одвајање Cr, Al и Fe види се, да је оно скопчано са доста тешкоћа. Одвајање хрома врши се најчешће оксидацијом у алкалној средини, која не иде увек квантитативно и која је скопчана са приметном оклузијом волуминозних хидроксида Fe и Al, како је то *Järvinen*[7]) утврдио. Ово је био разлог, да се позабавимо квантитативним одвајањем Cr, Fe и Al и евентуалном применом метода одвајања на комплетну анализу хромита. У томе је циљу израђена серија анализа по методи *Treadwell*-а и *Järvinen*-а[8]).

Одвајање Cr, Al и Fe.

За испитивања су спремљени раствори: $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $FeCl_3$ и $AlCl_3$ са приближно истом концентрацијом у односу на тровалентне оксиде. Резултати по *Treadwell*-у дати су у таблици 1.

Таблица 1.

Бр. анализе	Cr_2O_3 gr.			Fe_2O_3 gr.			Al_2O_3 gr.		
	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика
1.	0,1206	0,1134	—0,0072	0,1152	0,1182	+0,0030	0,1204	0,1278	+0,0074
2.	0,1206	0,1127	- 0,0079	0,1152	0,1190	+0,0038	0,1204	0,1304	+0,0100
3.	0,0480	0,0415	—0,0065	0,1152	0,1168	+0,0016	0,0602	0,0674	+0,0072
4.	0,0603	0,0537	—0,0066	0,0460	0,0472	+0,0012	0,1204	0,1332	+0,0128

Као што се види из таблице добијају се већи резултати за Fe_2O_3 а мањи за Cr_2O_3, што долази делом од непотпуне оксидације хроми-јона, а делом од оклузије хидроксида

[7]) l. c. [8]) l. c.

гвожђа и алуминијума. После завршеног испирања хидроксида гвожђа и алуминијума испитивали смо квантитативно талоге и увек у овима доказали приметне количине хрома. *Järvinen*[9]) је приметио, да се оксидациона способност Br после кувања алкалног раствора губи, јер кувањем хипобромит прелази у бромат и бромид; због тога оксидацију треба вршити на хладно или загревањем на малом пламену.

Да би утврдили уколико ће се променити резултати по *Treadwell*-овој методи, ако се оксидација са Br понови, као што то *Järvinen* врши, оксидисани су алкални раствори два пута. Резултати су дати у таблици 2.

Таблица 2.

Бр. анализе	Cr_2O_3 gr.			Fe_2O_3 gr.			Al_2O_3 gr.		
	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика
1.	0,1196	0,1182	—0,0014	0,0576	0,0571	—0,0005	0,0480	0,0520	+0,0040
2	0,1196	0,1168	—0,0028	0,0576	0,0571	—0,0005	0,0480	0,0532	+0,0052
3.	0,1196	0,1174	—0,0022	0,0576	0,0575	—0,0001	0,0240	0,0266	+0,0026
4.	0,1196	0,1180	—0,0016	0,0460	0,0464	+0,0004	0,0120	0,0134	+0,0014

Добијени резултати из таблице 2 за Cr_2O_3 већи су и бољи од резултата у таблици 1, што долази од потпуније оксидације хрома. Резултати за Fe_2O_3 исто су тако бољи, а за Al_2O_3 и овде имамо знатно јаче резултате.

Ради одвајања Cr, Al и Fe *Järvinen* додаје амонијум-фосфат и одређује приликом анализе и P_2O_5. Како нас при анализи хромита интересује одвајање Cr, Fe и Al, а не и фосфорне киселине упростили смо *Järvinen*-ову методу. У једној проби одређен је збир оксида: $Cr_2O_3 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$, а у другој Cr и Fe у присуству амонијум-фосфата. Алуминијум је срачунат из разлике, те је на тај начин избачено одређивање P_2O_5. Таложење у циљу добијања збира оксида вршено је по методи *E. Schirm*-а[10]) са NH_4NO_2 како то препоручује *Järvinen*. Са NH_4NO_2 добија се талог хидроксида мање волуминозан од талога добијеног са амонијаком, којим се лакше цеди и боље испира. Збир оксида одређен на овај начин дат је у таблици 3.

[9]) l. c. [10]) Chem. Ztg. 1909, 876.

Таблица 3.

Бр. анализе	$Cr_2O_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$		
	узето	нађено	разлика
1.	0,3531	0,3543	−0,0008
2.	0,2262	0,2256	−0,0006
3.	0,1551	0,1542	−0,0009
4.	0,1243	0,1239	−0,0004
5.	0,1199	0,1199	−0,0004
6.	0,1251	0,1246	−0,0005

У другој проби вршена је оксидација бромом у присуству амонијум-фосфата. Хром је одређен у раствору титрисањем са $Na_2S_2O_3$, а у одвојеном талогу гвожђе по *Järvinen*-овој методи. Алуминијум је срачунат из разлике (види табелу 4).

Таблица 4.

Бр. анализе	Cr_2O_3 gr.			Fe_2O_3 gr.			Al_2O_3 gr.		
	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика
1.	0,1196	0,1180	−0,0016	0,1151	0,1145	−0,0006	0,1204	0,1115	+0,0011
2.	0,0598	0,0586	−0,0012	0,0460	0,0457	−0,0003	0.1204	0,1220	+0,0016
3.	0.0478	0,0764	−0,0014	0,1151	0,1154	+0,0003	0,0602	0,0612	+0,0010
4.	0,1196	0,1188	−0,0008	0,0230	0,0229	+0,0001	0,0120	0,0127	+0.0007
5.	0,0119	0,0114	−0,0004	0,0230	0,0226	− 0,0004	0.1204	0 1202	−0.0002
6.	0,1196	0,1192	−0,0004	0,0023	0,0025	+0,0002	0,0024	0,0026	+0,0002

Као што се види, по *Järvinen*-овој методи добијају се задовољавајући резултати, који су бољи од резултата по *Traedwell*-овој методи.

Поред тога покушали смо одвајање Cr, Fe и Al по једној комбинованој методи и то на следећи начин: ижарени оксиди добијени таложењем са NH_4NO_2 топљени су у порцеланској теглици са Na_2O_2 како је то прописано за анализу хромита[11]). После завршеног топљења раствори се истопљена маса, разложи заостали Na_2O_2 и процеди. У раствору се одреди хром са $Na_2S_2O_3$, а талог са хидроксидом гвожђа раствори се у HCl и титрише по *Zimermann-Reinchard*-у[12]). Резултати су дати у таблици 5.

[11]) Treadwell, Analyt. Ch. II, 573. [12]) Treadwell, Analyt. Ch. II, 520.

Таблица 5.

Бр. анализе	Cr_2O_3 gr.			Fe_2O_3 gr.			Al_2O_3 gr.		
	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика
1.	0,1206	0,1198	—0,0008	0,1 52	0,1162	+0,0010	0,0588	0,0602	—0,0014
2.	0,1208	0,1189	—0,0017	0,0114	0,0115	+0,0001	0,1201	0,12 4	—0,0003
3.	0,0120	0,0119	—0,0001	0,1166	0,1152	+0,0014	0,0024	0,0020	—0,0004
4.	0,0120	0,0116	—0,0004	0,0 60	0,0460	0,0000	0,1201	0,1204	+0,0003
5.	0,0480	0,0470	—0,0010	0,1152	0,1154	+0,0002	0,0120	0,0123	+0,0003

Рад по овој методи иде брзо а добијени резултати су задовољавајући.

Анализа хромита.

Према предњим резултатима, код комплетне анализе хромита, одвајање хрома, алуминијума и гвожђа може да се врши по *Järvinen*-овој и напред описаној методи. У оба случаја се, после алкалног оксидационог разлагања хромита, одвајање SiO_2 врши испаравањем са HCl; затим се одвајају хидроксиди Cr, Fe и Al са NH_4NO_2 и одвајају од раствора у коме остају, Ca и Mg Ако се ради по *Järvinen*-у, хидроксиде Cr, Fe и Al треба растворити, додати амонијум-фосфат и извршити оксидацију са Br у алкалном раствору. На тај начин одредиће се Cr и Fe а у другој засебној проби збир сва три оксида. По овој методи, као што се види, потребно је извршити два топљења и два пута издвајање SiO_2.

По другој, комбинованој методи, цела анализа хромита може да се ради из једне пробе. Хромит се истопи у сребрној тегли са Na_2O_2 и после топљења раствори у води, која је закишељена са HCl и испарава неколико пута до сува. Овде ваља приметити, да се по нашем искуству, топљењем добијена маса не сме растварати са водом без HCl, јер се у противном добијају растварањем стакла и порцелана у јако алкалној средини високи резултати за SiO_2. После издвајања SiO_2 и AgCl, који потиче од сребрне теглице у којој је вршено топљење, у добијеном раствору се таложе хидроксиди Cr, Fe и Al са NH_4NO_2, који се жаре да се одреди збир сва три оксида. Затим се поново топи са Na_2O_2 и одређује Cr и Fe на раније описани начин. Алуминијум се добија из разлике, а Ca и Mg на уобичајени начин из раствора,

који се добија после таложења. На сличан начин ради анализу хромита и *E. Dittler*[13]). Разлика је у таложењу Cr, Al и Fe коју *Dittler* врши са амонијаком, те на тај начин добија велику количину волуминозног талога, који се тешко цеди и пере (од 100% хромита, на оксиде Cr, Al и Fe обично долази 60—80%). Друга незгода *Dittler*-ове методе је узимање аликвотног дела ижарених оксида за поновно топљење. Ми смо жарење хидроксида Cr, Al и Fe вршили у отвореној порцеланској теглици до константне тежине у електричној пећи и после мерења у истој теглици топили са Na_2O_2. Овде морају само да се занемаре минималне количине гвожђа које потичу од порцеланске теглице у којима је вршено топљење, пошто Na_2O_2 ово јако нагриза. Ипак су резултати који се добијају по овој методи задовољавајући (види таблицу 5), а сама метода је проста и захтева мало времена, у поређењу са другим методама за анализу хромита. *Duparc* и *Leuba*[14]) код анализе хромита топе и хромит и добијене оксиде Cr, Fe и Al са Na_2CO_3 у платинској теглици; топљење траје дуго и обично се мора поновити, јер нарочито после првог топљења остаје још доста неразложеног хромита. Поред тога Na_2CO_3 при овом топљењу приметно делује на платинску теглицу, па се мора у добијеном раствору после топљења платина таложити, што још више компликује рад и отежава анализу по овој методи.

И ако се по другој описаној методи, где се топљење врши са Na_2O_2, за анализе хромита добијају задовољавајући резултати, покушали смо наћи методу по којој би се анализа хромита упростила. Нарочито се тежило да се избегне двострука оксидација хрома. Зато је било потребно прво наћи погодан оксидациони топитељ. Најбоље и најбрже се топи са Na_2O_2, али овај приметно нагриза теглице за топљење, а у случају одређивања хрома, алкалан раствор после топљења мора се испаравати скоро до сува, да се по *Treadwell*-у[15]) потпуно разложи Na_2O_2, а по испитивањима *Franke*-а и *Dworzak*-а[16]) да се изврши потпуно таложење гвожђа, јер заостала фери-једињења утичу на резултате приликом титрисања са $Na_2S_2O_3$ Ово упаравање алкалног раствора до сува траје

---

[13]) Zeitschr. f. angew. Ch. **41**, 142 (1928). [14]) l. c. [15]) l. c.
[16]) Zeitschr. f. angew. Ch. **39**, 642 (1926).

дуго, јер се при крају мора упаравати на воденом купатилу, што због повећане концентрације алкалног раствора утиче знатно на порцеланско и стаклено посуђе. После завршеног упаравања маса се разблажи водом и цеди. Цеђење због доста концентрисаног алкалног раствора иде споро, талог се тешко пере и увек оклудира мале количине Na_2CrO_4. Оклузија је приметна када се топи у порцеланској теглици, јер се у томе случају количина нерастворног дела, који се добија растварањем после топљења, повећава, пошто се у талогу налази и један део за време топљења разложеног порцелана. Све ово доводи до добијања мало слабијих резултата за Cr и мало јачих за гвожђе, као што се то види из таблице 5.

Из разлога који су напред изнети, није узет за топљење Na_2O_2. Од осталих познатих оксидационих топитеља добија у се добри резултати са смешом од 2 дела боракса и 3 дела натријум-калијум-карбоната. Горња смеша се прво топи у великој платинској шољи све док развијање CO_2 не престане, затим се ситни и у томе облику употребљава за топљење [17]). Комплетна анализа хромита по овој методи ради се на следећи начин: 0,3—0,5 гр. хромита топи се у сребрној тегли са Na_2O_2 и раствара у води којој је додата HCl. У овој проби одреди се SiO_2, збир оксида $Cr_2O_3+Al_2O_3+$ $+Fe_2O_3$, Ca и Mg и евентуално Mn ако га има у хромиту, на раније описани начин. У другој проби одређује се само Cr и Fe. 0,2 — 0,3 гр. хромита топи се у отвореној платинској теглици са спремљеном смешом боракса и калијум-натријум-карбоната на пуном Бунзеновом пламену. Топљење траје 2—3 часа зависно од количине хрома у хромиту. После топљења маса се раствара у топлој води, платинска теглица пажљиво опере и талог одвоји од раствора. У раствору се одреди Cr са $Na_2S_2O_3$, а талог раствори у топлој разблаженој HCl и одређује гвожђе по *Zimermann-Reinchard*-у. Алуминијум се и овде добија из разлике. У поређењу са начином рада код топљења са Na_2O_2 у овом случају није потребно испаравати до сува после топљења, а добијени талог хидроксида брзо се цеди и испира, па је и оклузија незнатна. Да би испитали тачност ове методе, израђено је неколико

---

[17]) Dittmar, Zeitschr. f. analyt. Ch. **18**, 126 (1879).

анализа и са познатим растворима Cr, Fe и Al. Хидроксиди Cr, Al и Fe добијени таложењем са NH_4NO_2 жарени су у платинској теглици до константне тежине и затим топљени са смешом боракса и калијум-натријум-карбоната. После топљења одређен је Cr у раствору, а Fe у талогу. Добијени су резултати дати у таблици 6.

Таблица 6

Бр. анализе	Cr_2O_3 gr.			Fe_2O_3 gr.			Al_2O_3 gr.		
	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика	узето	нађено	разлика
1.	0,1526	0,1523	—0,0003	0,0987	0,0992	+0,0005	0,0842	0,0848	+0,0006
2.	0,1526	0,1520	—0,0006	0,0494	0,0504	+0,0009	0,0842	0,0850	+0,0008
3.	0,1526	0,1525	—0,0001	0,0494	0,0500	+0,0006	0,0421	0,0424	+0,0003
4.	0,1526	0,1522	—0,0004	0,0494	0,0495	+0,0001	0,0421	0,0426	+0,0005

Резултати су, као што се види, бољи него они добијени по раније описаним методама за одвајање Cr, Fe и Al.

На описани начин одређени су Cr, Fe и Al код три угледа хромита (таблица 7).

Таблица 7.

хромит	анализа	Cr_2O_3 %	FeO %	Al_2O_3 %
I.	1.	28.30	10.69	5.70
	2.	28.35	10.62	5.63
	3.	28.24	10.74	5.65
II.	1.	42.87	14.30	5.44
	2.	42.97	14.18	5.50
	3.	42.91	14.33	5.39
III.	1.	46.81	14.07	7.03
	2.	46.92	14.07	7.08
	3.	46.89	13 96	7.15

Један део аналитичких одређивања извео је г. Корнелије Мирков, на чему му овом приликом захваљујемо.

Извод.

Експериментално су упоређене методе за одвајање Cr, Fe и Al и примена овог одвајања на анализу хромита. Дата је метода за комплетну анализу хромита, код које је избегнута двострука оксидација Cr_2O_3 у хромат и код које нема приметне оклузије алкалног хромата после топљења. Топљење хромита за одређивање Cr и Fe по овој методи врши се са спремљеном смешом боракса и натријум-калијум-карбоната, а после топљења није потребно испаравати добијени раствор до сува, као што је то случај код топљења са Na_2O_2.

Хемиско-Технички Завод Универзитета, Технички Факултет, Београд.

Примљено 20 фебруара 1935.

Zusammenfassung.

Die quantitative Trennung von Cr, Al, Fe und die vollständige Analyse des Chromits

von

K. N. Todorović und V. M. Mitrović.

Es wurden verschiedene Methoden für die quantitative Trennung von Cr, Al und Fe, sowie ihre Anwendung für die Chromitanalyse experimentell verglichen.

Für die vollständige Analyse der Chromite wurde eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe man die zweifache Oxydation des Cr_2O_3 zu Chromat vermeidet und bei der keine merkliche Okklusion des alkalischen Chromats nach dem Aufschliessen eintritt. Nach dieser Methode schmilzt man das zu untersuchende Chromit, zum Zwecke der Cr- und Fe-Bestimmung, mit der vorher zusammengeschmolzenen Mischung von Borax und Natrium-Kalium-Karbonat, deren Vorzug darin besteht, dass man nach Aufschliessen die erhaltene Lösung nicht bis zur trockene eindampfen muss, wie es bei der Anwendung von Na_2O_2 ist.

Beograd, Chemisch-Technisches Institut. Technische Fakultät der Universität.

Из Хемиског Друштва Кр. Југославије.

Одбор за хемиску номенклатуру и терминологију при Хемиском Друштву Кр. Југославије поднео је на седницама друштва извештај о свом досадашњем раду, који је једногласно усвојен. Умољавају се гг. чланови Друштва да се у своме раду, а нарочито у публикацијама изволе служити прихваћеним изразима и терминима.

А. Назив елемената. 1) Елементи за које постоје нарочите речи задржавају такав назив. 2) Елементи чији се називи завршавају наставком—иум, остају и код нас у том облику, само се наставак—иум изговара и пише—*ијум*. 3) Називи осталих елемената остају као што су уобичајени и код других народа са извесним изменама према духу нашег језика.

У следећој таблици наведена су имена елемената, према горњим закључцима, и то по азбучном реду њихових симбола (хемиских знакова):

Хемиски знак	Име елемента	Хемиски знак	Име елемента
Ag	сребро	Cl	хлор
Al	алуминијум	Co	кобалт
Ar	аргон	Cp	касиопеијум
As	арсен	Cr	хром
Au	злато	Cs	цезијум
B	бор	Cu	бакар
Ba	баријум	Dy	диспрозијум
Be	берилијум	Er	ербијум
Bi	бизмут	Eu	еуропијум
Br	бром	F	флуор
C	угљеник	Fe	гвожђе (жељезо)
Ca	калцијум	Ga	галијум
Cd	кадмијум	Gd	гадолинијум
Ce	церијум	Ge	германијум

H	водоник	Rb	рубидијум
He	хелијум	Re	ренијум
Hf	хафнијум	Rh	родијум
Hg	жива	Rn (Em)	радон (еманација)
Ho	холмијум	Ru	рутенијум
In	индијум	S	сумпор
Ir	иридијум	Sb	антимон
J	јод	Sc	скандијум
K	калијум	Se	селен
Kr	криптон	Si	силицијум
La	лантан	Sm	самаријум
Li	литијум	Sn	калај (коситар)
Mg	магнезијум	Sr	стронцијум
Mn	манган	Ta	тантал
Mo	молибден	Tb	тербијум
N	азот	Te	телур
Na	натријум	Th	торијум
Nb	ниобијум	Ti	титан
Nd	неодим	Tl	талијум
Ne	неон	Tu	тулијум
Ni	никал	U	уран
O	кисеоник	V	ванадијум
Os	осмијум	W	волфрам
P	фосфор	X	ксенон
Pb	олово	Y	итријум
Pd	паладијум	Yb	итербијум
Pr	празеодим	Zn	цинк
Pt	платина	Zr	цирконијум
Ra	радијум		

Б. Називи хемиских једињења. За називе хемиских једињења задржана је номинална номенклатура, без обзира да ли је име елемента народна реч или не, на пр.: сумпор-диоксид, азот-моноксид, калијум-хлорид, арсен-трисулфид, калај-тетрахлорид, и т.д.

У онима случајевима када се народни назив елемента свршава самогласником (сребро, злато, олово, жива, платин·, гвожђе) може се употребити још и генитив у називу једињења, на пр.: сребра-хлорид, олова-оксид и т.д.

Називи органских једињења граде се на исти начин као и називи неорганских, на пр.: метил-алкохол, етил-етар, ацеталдехид, пропил-бромид, етил-ацетат, монохлор-сирћетна киселина, хлор-бензол, амино-бензол, диазо-бензол и т.д. и т.д. Између појединих имена која сачињавају назив хемиског једињења треба ставити ради веће прегледности кратке цртице.

Одбор и даље наставља свој рад.

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.