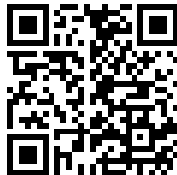


---

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

Google™ books

<http://books.google.com>



**ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА**

**Краљевине Југославије**

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

**Књига 6.**

**Година 1935.**

**БЕОГРАД  
1935**

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

„Гласник“ излази тромесечно.

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

**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.

**Редакциони одбор:**

**Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Лeko, проф. Н. Пушин,  
проф. М. Самец.**

## САДРЖАЈ 6. КЊИГЕ.

### Свеска 1.

	Стр.
Некролог: † Сима М. Лозанић . . . . .	1
Пети извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију . . . . .	2
<b>Mladen Deželić:</b> Oksidacija etioporfirina. Prilog poznavanju oksidacionih procesa porfirina . . . . .	11
<b>Matej Ferrich:</b> Odjeljivanje željeza i aluminiја od zemnoalkalnih kovina amonijakom . . . . .	27
<b>Stanko Miholić:</b> Kemijska analiza termalnog vrela u Velikoj . . . . .	51
Из Хемиског Друштва Кр. Југославије . . . . .	61
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије . . . . .	66

### Свеска 2.

<b>В. М. Мићовић:</b> † Сима М. Лозанић . . . . .	73
<b>Adolf Režek:</b> Modifikacija posudice za vrenje na spravi za mikro-ebulioskopsko određenje molekularne težine po Pregl-u . . . . .	111
<b>Adolf Režek:</b> O reakciji glioksala s dimetilhidrorezorcinom . . . . .	115
<b>Stanko Miholić:</b> Kemijska analiza termalnog vrela u Daruvaru . . . . .	121
<b>Dragutin Strohal:</b> Prerada ugušćene džibre od melase u sipko (praškasto) đubrivo u „džibramid“ . . . . .	131

### Свеска 3.

	Стр.
<b>Панта С. Тутунџић:</b> Једновремена катодна и анодна поларизација радних електрода једносмисленим струјом I. . . . .	139
<b>Сретен Шљивић и Драга Николић:</b> Фотохемиска осетљивост меркури-нитрата . . . . .	159
<b>N. A. Pušin i R. D. Živadinović:</b> О реакцији фосгена са хексаметилентетрамином . . . . .	165
<b>Stanko Miholić:</b> Хемијска анализа термалног врела у Липику . . . . .	169
<b>Adolf Režek:</b> Прилог познавању минералних вода Рогашке Слатине. IV. Дјеловање на амилазу. . . . .	179

### Свеска 4.

<b>Панта С. Тутунџић:</b> Једновремена катодна и анодна поларизација радних електрода једносмисленим струјом. II. . . . .	189
<b>Панта С. Тутунџић:</b> Електрична спроводљивост природних минералних вода. II. Минералне воде Рогашке Слатине . . . . .	205
<b>Stanko Miholić:</b> Теški метали у природним минералним водама. (Друго саопштење). . . . .	217
<b>В. М. Митровић:</b> Дестилација мрког угља из рудника „Алексинач“ . . . . .	235

---

R 6544

Поштарина плаћена у готову.

Књига 6.

1935.

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  
1935

THE JOHN CRERAR LIBRARY  
BEOGRAD  
APR 30 1954

„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једно-  
временно 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.

#### С А Д Р Ж А Ј :

	Стр.
Некролог: † Сима М. Лазанић . . . . .	1
Пети извештај Одбора за атомске тежине интерна- ционалне уније за хемију . . . . .	2
<b>Mladen Deželić:</b> Oksidacija etioporfirina. Prilog pozna- vanju oksidacionih procesa porfirina . . . . .	11
<b>Matej Ferrich:</b> Odjeljivanje željeza i aluminiја od zem- noalkalnih kovina amonijakom . . . . .	27
<b>Stanko Miholić:</b> Kemijska analiza termalnog vrela u Velikoj . . . . .	51
Из Хемиског Друштва Кр. Југославије . . . . .	61
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југо- славије . . . . .	66

#### Редакциони одбор:

Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Лeko, проф. Н. Пушин,  
проф. М. Самец.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 6.

1935.

Свеска 1.

## † Сима М. Лозанић,

Професор Универзитета у пенз., члан Српске Краљ. Академије Наука, бивши ректор и министар, почасни доживотни претседник Хемиског Друштва Кр. Југославије, и члан многих других академија и научних друштава

преминуо је 7 јула ове године у 88 години свога живота. И поред дубоке старости, он се интересовао до последњег даха свим оним што је у вези са хемијом и њеним најновијим научним тековинама.

У име Хемиског друштва чији је претседник и почасни доживотни претседник био, опростио се на погребу г. проф. А. Станојевић.

У идућем броју Гласника донећемо приказ његова живота и научног и јавног рада.

Слава му.



тријум-хлорида и сребра. Натријум-хлорид је очишћен обарањем са хлороводоником и кристализацијом. Код последње кристализације подељен је у пет фракција. Натријум-хлорид је топљен у одмереном платинском лончићу, електричној муфли из кварцног стакла и мерен. Жарење је вршено у величини случајева на ваздуху, у два случаја у азоту, а једном у смеси хлороводоника и азота. Из натријум-хлорида начињен је  $\frac{1}{5}$  п-раствор и оборен са готово еквивалентном количином  $\frac{1}{5}$  п-раствора најчишћег сребра. Коначна тачка компарације нађена је на  $0^\circ$  нефелометријски, а у неким случајевима потенциометријски. Сребра-хлорид скупљен је затим, сушен на  $300^\circ$  и мерен. Растворен сребра-хлорид одређен је нефелометријски. Губитак сребра-хлорида код жарења није одређен. Тежине су кориговане на вакуум. Просечна вредност за однос  $\text{NaCl}:\text{Ag}$  је 0.541817, а за однос  $\text{NaCl}:\text{AgCl}$  0.40779 из чега следи атомска тежина за натријум 22.994, која је вредност за 0.003 нижа од интернационалне вредности (22.997).

**Калцијум.** — *Smith* и *Tait*<sup>6)</sup> упоредили су калцијум добивен из геолошки старих минерала богатих на натријуму, а сиромашних на калцијуму са обичним калцијумом. Пегматити из *Portsoy-a* и *Rhiconich-a* у Шкотској екстрахирани су са хлороводоничном киселином. Око 30% садржаног калцијума екстрахирано је на тај начин. Добивени калцијум очишћен је обарањем као оксалат и то пет пута, претварањем у оксид, а затим у нитрат, електролизом отопљеног нитрата, пет пута поновљеном кристализацијом нитрата, три пута обарањем као карбонат, претварањем у оксид, а затим у хлорид и кристализацијом хлорида (А). Други узорак спремљен је на исти начин из заосталог раствора после треће кристализације нитрата (В). За компарацију спремљена су два узорка калцијума из морских љуштура из Фајфшира у Шкотској и из коралног кречњака са Бермуда.

Калцијум-хлорид сушен је у вакууму на ниској температури а затим топљен у атмосфери азота и хлороводоника у стакленом апарату, мерен, растворен и упоређен са чистим сребром на познат начин.

<sup>6)</sup> Proc. Roy. Soc. Edinburg, 54, 88 (1934).

Просечна вредност за однос  $\text{CaCl}_2:2 \text{ Ag}$  код коралног вречњака је 0.514418, а атомска тежина за калцијум 40.077.

Просечна вредност за однос  $\text{CaCl}_2:2 \text{ Ag}$  код морских љуштура је 0.514416, а атомска тежина за калцијум 40.076.

Просечна вредност за однос  $\text{CaCl}_2:2 \text{ Ag}$  код пегмашита из *Portsoy*-а је 0.514468, а атомска тежина за калцијум 40.087.

Просечна вредност за однос  $\text{CaCl}_2:2 \text{ Ag}$  код пегмашита из *Rhiconich*-а је 0.514490, а атомска тежина за калцијум 40.092.

Атомска тежина за обични калцијум (40.076) близу је вредности, коју су нашли *Richard* и *Hönigschmid* (40.074), али је нижа од оне, коју су нашли *Hönigschmid* и *Kempter* (40.084). Разлике у атомској тежини калцијума различитог порекла употребљене су, да се израчуна трајање  $^{41}\text{K}$ .

**Криптон.** — *Heuse* и *Otto*<sup>7)</sup> понова су одредили густоћу криптона. Гас је брижљиво очишћен прво са угрејаним калцијумом, а затим фракционаном дестилацијом. Просечна густоћа криптона је 3.743, а атомска тежина 83.66.

**Ниобијум.** — *Hönigschmid* и *Wintersberger*<sup>8)</sup> одредили су однос ниобијум-пентахлорида и сребра. Калијум-ниобијум-оксифлуорид кристалисан је фракционано из раствора закишељеног хлороводоничном киселином. Најлакше и најтеже растворљиве фракције су одбачене. Очишћени препарат претворен је у натријум-ниобат, а трагови гвожђа уклоњени са амонијум-сулфидом. Из ниобата оборена је ниобијумова киселина са сумпорастом киселином, испрана, жарена и екстрахирана са хлороводоничном киселином и водом. Овај је препарат ипак садржавао још титана и трагова цирконијума (I).

Очишћена ниобијумова киселина, коју је добио *Fetkenheuer* и која је још садржавала 0.1% тантала претворена је у калијум-ниобијум-оксифлуорид, а овај је затим фракционано кристалисан, све док није тантал потпуно уклоњен. Цирконијум је уклоњен топљењем са калијум-карбонатом и екстракцијом, а гвожђе је уклоњено као сулфид. Ниобијум је оборен затим са салицилном киселином, да се уклони титан, а талог жарењем претворен у оксид (II).

Један део узорка I ослобођен је цирконијума на исти начин као II (III).

<sup>7)</sup> Physik. Z. 35, 57 (1934).

<sup>8)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 219, 161 (1934).

Из узорака добивен је ниобијум-пентахлорид обрађивањем сулфида са хлором на  $250^{\circ}$ , а сулфид је добивен из оксида тако, да је преко ниобијум-оксида угрејаног на  $1000^{\circ}$  превођена смеша сумпорводоника и сумпор-дисулфида. Добивени ниобијум-пентахлорид дестилисан је фракционово у вакууму, а добивени узорци затопљени у стакленим цевчицама. Стаклене цевчице су одмерене, а затим разбивене у засићеном раствору оксалне киселине, која је потом закишељена азотном киселином, фрагменти стакла сакупљени и одмерени, а раствор упоређен са сребром. Тежине су кориговане на вакуум.

Просечна вредност за однос  $\text{NbCl}_5 \cdot 5 \text{Ag}$  је 0.50092, а атомска тежина за ниобијум 92.909.

Просечна вредност за атомску тежину за ниобијум 92.91 слаже се готово потпуно са налазом *Aston*-овим, да је ниобијум вероватно једноставан елемент са хемиском атомском тежином од 92.90. Ради тога узета је у табелу вредност 92.91 место старије вредности 93.3, која представља компромис из ранијих одређивања.

**Молибден.** — *Lautié*<sup>9)</sup> је одредио однос молибдена и молибден-триоксида на два начина. Нечист триоксид претворен је у испарљиви хлорхидрин грејањем у струји сувог хлороводоника. Први и последњи део је одбачен. Добивени продукт растворен је у амонијаку, раствор испарен до сувога, обрађен са азотном киселином, грејан на  $400^{\circ}$  у струји кисеоника, а добивени триоксид очишћен пет пута поновљеном сублимацијом. Узорци од око 1.5 g грејни су до константне тежине у чуну од кварца, а затим постепено до  $800^{\circ}$  у струји активаног водоника. Добивени метал је мерен у атмосфери аргона или азота.

На тај начин одређен је однос  $\text{Mo}/\text{MoO}_3$ , који износи 0.66669. Поновном оксидацијом металног молибдена добивени је однос 0.66668. Прва вредност одговара атомској тежини 96.01, ова друга атомској тежини 96.02.

**Јод, угљеник, натријум.** — *Baxter* и *Hale*<sup>10)</sup> упоређивали су неутрализацијом натријум карбонат и јод-пентоксид. Натријум-карбонат очишћен је више пута поновљеном кри-

<sup>9)</sup> *Compt. rend.* **197**, 1730 (1933).

<sup>10)</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 615.

(1934).

стализацијом, топљен у атмосфери угљен-диоксида и одмерен. Јодна киселина добивена је из очишћеног јода преко калијум- и баријум-јодата, фракционовоано кристалисана, грејањем до  $240^{\circ}$  претворена у јод-пентоксид и одмерена. Готово еквивалентне количине обеју супстанци у разређеном воденом раствору помешане су, а смеша неутрализована у атмосфери слободној од угљен-диоксида, додатком врло разређених раствора киселине или лужине. Као индикатор служила је бромтимолова плава боја. Тежине су кориговане на вакуум.

Просечна вредност за однос  $I_2O_5:Na_2CO_3$  је 3.14950, а просечне су вредности атомских тежина за јод 126.92 за угљеник 12.005, а за натријум 22.995.

**Цезијум.** — *Baxter* и *Thomas*<sup>11)</sup> наставили су са радом на анализи цезијум-хлорида. Први резултати тих истраживања садржани су у извештају одбора за 1933. Готово четири килограма цезијум-нитрата кристалисани су фракционовоано. Девет мање растворљивих фракција из последњих 17 серија, које су претстављале 80% почетног материјала испитаних спектроскопски није показивало ни трага калијума или рубидијума. Део здружене четврте и пете фракције претворен је у перхлорат и понова кристалисан (А).

Матични раствор узорка А претворен је у дихлорјодид, који је прекристалисан, преведен у хлорид и очишћен као раније (В). Узорак С добивен је из лакше растворљиве фракције цезијум-нитрата више пута поновљеном кристализацијом као перхлорат и једном кристализацијом као хлорид. Најмање растворљива фракција цезијум-нитрата очишћена је три пута поновљеном кристализацијом као перхлорат и претворена у хлорид (D).

За анализу топљен је цезијум-хлорид у чуну од платине у атмосфери азота, водоника или смеше водоника и хлороводоника, растворен, а раствор упоређен са сребром. Тежине су кориговане на вакуум.

Просечна вредност за однос  $CsCl:Ag$  је 1.56070, а за атомску тежину за цезијум 132.911, што потпуно одговара вредности Интернационалне табеле за г. 1933 (132.91).

<sup>11)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 56, 1108 (1934).

**Ретке земље.** — *Aston*<sup>12)</sup> је одредио изотопни састав и атомске тежине ретких земаља и добио следеће вредности: La 138.91, Ce 140.13, Pr 140.91, Nd 143.5, Sm 150.1, Eu 151.90, Gd 156.9, Tb 158.91, Dy 162.5, Ho 164.91, Er 167.15, Tm 166.91, Yb 173.2, Cp 174.91.

Док се у неким случајевима те вредности добро подударају са интернационалним вредностима, постоје у другим случајевима знатне разлике (неодим, самаријум, гадолинијум и ербијум). Да се те разлике протумаче присутним нечистоћама у материјалу употребљеном за анализу, требало би претпоставити врло знатну количину туђих материја. На самој методи (анализа хлорида), употребљеној у већини случајева такођер не може да лежи кривица, јер су том методом код лантана, церијума и празеодима постигнути резултати, који се потпуно подударају са физичким вредностима. Могуће да разлог разликама лежи у абнормалном саставу анализираних трихлорида (дихлориди), а могуће и у грешкама код одређивања физичке атомске тежине помоћу спектрографа маса. Због тога је Одбор мишљења, да је за сад немогуће одредити, где лежи тешкоћа и за то није изменио вредности у табели атомских тежина.

**Тантал.** — *Hönigschmid*<sup>13)</sup> је анализирао тантал-пентахлорид, очишћен сублимацијом у вакууму. Добивена атомска тежина за тантал 180.89 потпуно се подудара са вредношћу, коју је добио *Aston* и нижа је од садање вредности у Интернационалној табели. Детаљи ових испитивања објављени су прекасно, а да би могли да буду укључени у извештај за ову годину (*Hönigschmid* и *Schlee*<sup>14)</sup>).

**Олово.** — *Marble*<sup>15)</sup> је одредио атомску тежину радио-геног олова извађеног из уранове руде са Великог медвеђег језера у Канади. Олово је очишћено као сулфид, сулфат, сулфид, нитрат и хлорид и најзад дестилисано у сувом хлороводонику. Анализа хлорида дала је просечну вредност за однос  $\text{PbCl}_2:2 \text{Ag}$  1.283684, а за атомску тежину за олово 206.054.

<sup>12)</sup> Proc. Roy. Soc. 146, 46 (1934).

<sup>14)</sup> Z. anorg allg. Chem. 221, 129 (1935).  
(1934).

<sup>13)</sup> Naturwiss. 22, 463 (1934).

<sup>15)</sup> J. Amer Chem. Soc. 56, 854

Вредност, коју је нашао *Aston* из изотопног састава овог истог олова, ако се коригује, изнаша 206.08. Разлика није већа од граница грешке за спектрограф маса, али је већа од допуштених грешака за хемиску методу.

**Радијум и протактинијум.** — Два истраживања радио-активних елемената објављена су прекасно, а да би могла да уђу у овај извештај. *Hönigschmid* и *Sachtleben*<sup>16)</sup> употребивши за анализу 2,2—3,5 g радијум-бромида нашли су из односа  $\text{RaBr}_2:\text{RaCl}_2$  атомску тежину за радијум 226.05, а *Grosse*<sup>17)</sup> из односа  $2 \text{K}_2\text{PaF}_7:\text{Pa}_2\text{O}_5$  нашао је атомску тежину за протактинијум 230.6.

<sup>16)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **221**, 65 (1935).  
:56, 2501 (1934).

<sup>17)</sup> J. Amer. Chem. Soc.

## АТОМСКЕ ТЕЖИНЕ 1935.

	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	Ниобијум	Nb	41	92.91
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	<b>1.0078</b>	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	Sr	71	175.0	Фосфор	P	15	31.02
Кисеоник	O	8	<b>16.0000</b>	Хафнијум	Hf	72	178.6
Кобалт	Co	27	58.94	Хелијум	He	2	4.002
Криптон	Kr	36	83.7	Хлор	Cl	17	35.457
Ксенон	X	54	131.3	Холмијум	Ho	67	163.5
Лантан	La	57	138.92	Хром	Cr	24	52.01
Литијум	Li	3	6.940	Цезијум	Cs	55	132.91
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				

## Oksidacija etioporfirina

### Prilog poznavanju oksidacionih procesa porfirina

od

Mladena Deželića.

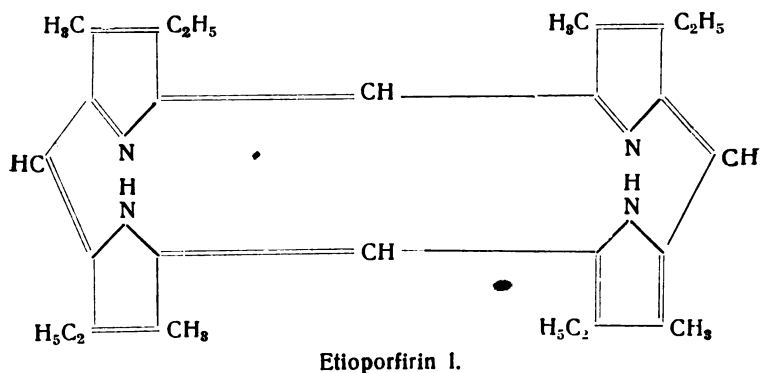
Oksidacijom porfirina, koji su dobiveni razgradnjom iz hemina i klorofila ili su priređeni sintetski, nastaju vrlo različiti produkti. Energičnom oksidacijom razgrađuje se molekula porfirina do jednostavnih pirolovih derivata *hematinske kiseline* odnosno *metil-etil-n.aleinimida*. Ako se oksidacija provodi obazrivije ili se prekine nakon stanovitog vremena, mogu se izolovati oksidacioni produkti, koji su još sačuvali porfinsku jezgru. Osobito je bilo interesantno zapažanje, da porfirini hemina sa sumpornom kiselinom i vodikovim superoksidom mijenjaju svoju crvenu boju u zelenu<sup>1)</sup>, a isto tako, da oksidacijom porfirina ozonom nastaju zelene supstancije<sup>2)</sup>. U oba je slučaja uspjele izolovati zelene obojene supstancije, koje su po svojem spektralnom habitusu potpuno slične klorofilnim derivatima. Osobito upada u oči široka apsorpciona pruga u crvenom dijelu spektra.

Procesi su oksidacije porfirina važni ne samo zbog rješavanja strukture porfinske jezgre, već i zbog pitanja kakova veza postoji između boje i konstitucije.

U ovoj su radnji izneseni neki pokušaji oksidacije *etioporfirina* sa olovnim dioksidom, olovnim tetra-acetatom, kromovom kiselinom, oleumom, jodnom kiselinom, dušičnom kiselinom te uzduhom i kisikom. Istraživanja su vršena sa *etioporfirinom I*, koji sam priredio sintetski, bromiranjem kriptopirola i reakcijom sa mravljom kiselinom po metodi *H. Fischer-Klarer*<sup>3)</sup>. Taj porfirin imade strukturnu formulu:

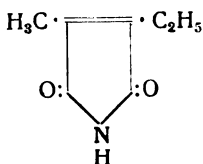
<sup>1)</sup> H. Fischer, Halbig u. Wallach, Liebigs Ann. **452**, 303 (1927).    <sup>2)</sup> H. Fischer u. Deželić, Ztschr. f. physiol. Chem. **222**, 270 (1933).    <sup>3)</sup> H. Fischer u. Klarer, Liebigs Ann. **448**, 185 (1926); **450**, 181 (1926)





Taj sam porfirin izabrao zato, jer ga prvo danas možemo lako prirediti sintetski, a drugo, što ima u  $\beta$ -položaju supstituirane samo metilne i etilne grupe, dakle je relativno jednostavne strukture, pa se moglo očekivati, da će tok reakcije biti pregledniji.

Gotovo je u svim pokušajima oksidacije zapažena u početku promjena boje iz crvene u zelenu. Ako se u tom stadiju reakcija prekinula, uspelo je u nekim slučajevima izolovati zelene produkte. Takav n.pr. produkt oksidacije etioporfirina sa sumpornom kiselinom i  $H_2O_2$ , sadržava u svom sastavu jedan atom kisika, kako su to našli *H. Fischer* i suradnici<sup>4)</sup>. Vjerovatno je u tom spoju kisik vezan na metinsku grupu u  $\alpha$ -položaju. Uopće i kod oksidacija ostalih porfirina nije se moglo primijetiti, da bi kisik stupio u  $\beta$ -položaj. To je tumačenje vjerovatno, jer energičnom oksidacijom etioporfirina, kao i spomenutog oksidacionog produkta, nastaje *metil-etil-maleinimid*. Taj je spoj redovno nastao kao konačni produkt oksidacije. On kristalizira u lijepim bezbojnim rombskim iglicama. Karakteristična je fenolsko aromatskog mirisa, koji podsjeća na jodoform. Tali se pri  $67^\circ$ . Ima strukturnu formulu:



Metil-etil-maleinimid.

Taj se miris osjeća redovno na koncu oksidacije etioporfirina sa raznim oksidansima, kada je već nastupila razgradnja porfinskog

<sup>4)</sup> loc. cit.

sistema. U tom stadiju nije teško izolovati i identificirati spomenuti spoj.

Djelovanjem ozona na porfirine veže se ozon vjerojatno na dvostruke vezove u metinskim grupama porfinske jezgre, kao što smo to u jednoj ranijoj radnji ustvrdili<sup>5)</sup>. Vrlo je vjerovatno, da je i pri ostalim oksidacijama ovo mjesto osjetljivo prema kisiku.

Zeleni spojevi, kao prvi produkti oksidacije, imaju slične apsorpcione spektre sa klorofilnim derivatima. Ova sličnost doводи do mišljenja, da je u konstituciji nastupila uslijed oksidacije neka promjena, koja te spojeve približava klorofilu. Zato nam se činilo vrijednim, da se te zelene oksidacione produkte izolira i поблиže ispita. Svakako bi trebalo ove oksidacione metode proširiti i njima ispitati sve sintetski i analitički dobivene porfirine, pa na temelju opširnijeg eksperimentalnog materijala stvoriti konačne zaključke.

Naprije sam ispitivao oksidaciju etioporfirina sa olovnim dioksidom i olovnim tetra-acetatom. Ako se oksidacija olovnim dioksidom provede u sumpornoj kiselini nastaje *metil-etil-maleinimid*<sup>6)</sup>. Ako se ali ta oksidacija provada blaže, u otopini kloroforma uz malo ledenog octa, nastaje *etio-ksanto-porfinogen*<sup>7)</sup>. Pri toj oksidaciji vezao je etioporfirin četiri atoma kisika i prešao u žuto tijelo koje lijepo kristalizira i ima sastav:  $C_{32}H_{88}N_4O_4$ . H. Fischer drži, da je u ksanto-porfinogenu nastala supstitucija kisika na četiri metinske grupe. Isti taj ksanto-spoj dobio sam kada sam oksidirao *dihlor-etioporfirin* sa  $PbO_2$  u kloroformu i ledenom octu. Dva su atoma kisika od četiri u ksantoporfino-genu labilnije vezana, pa se redukcijom sa Zn-prahom u ledenom octu stvara bezbojni dioksi-produkt<sup>7)</sup>.

U početku oksidacije etioporfirina sa olovnim dioksidom ili olovnim tetra-acetatom, nastaje lijepa zelena boja, koja ali doskora prelazi u smeđe-žutu. Iz zelene je otopine dosta teško izolovati zelenu supstanciju, jer oksidacija teče dalje do ksantospoja. Ipak nam je uspjele izolovati malo kristalizovane supstancije, koja prema elementarnoj analizi ima sastav:  $C_{88}H_{36}N_4O_6$ .

Apsorpcioni spektar ima više linija i jednu karakterističnu široku prugu pri 710—670 m $\mu$ , koju imaju svi zeleni oksidacioni

<sup>5)</sup> Isporedi: Glas. Hem. Društ. Jug. 4, 198 (1933). <sup>6)</sup> H. Fischer u. Klarer, Liebigs Ann. 450, 193 (1926). <sup>7)</sup> H. Fischer u. Treibs, Liebigs Ann. 457, 209 (1927).

produkti porfirina. Svakako bi trebalo tu reakciju ponoviti sa većim količinama ishodnog materijala i pobliže ispitati.

Interesantno je spomenuti, da etioporfirin otopljen u oleumu (dimljivoj sumpornoj kiselini) nakon nekoliko sekunda mijenja boju u modru, a nakon toga polagano u smaragdno-zelenu. Ovakvo zeleno obojena ostaje otopina dulje vremena. Konačno prelazi boja opet u crveno-ljubičastu. Razrijedi li se zelena otopina vodom, nastupa odmah promjena boje u crveno. U toj je otopini spektroskopski dokazan opet samo etioporfirin. Vjerojatno nastaje ovdje labilan spoj, moguće i supstitucija u jednoj metinskoj grupi ili u imidskoj grupi. Taj se ali spoj sa vodom hidrolitički cijepa, a raspada se i pri daljem obrađivanju u topilima, tako da nije moguće tu zelenu supstanciju izolovati. To se zapažanje slaže sa opisanim reakcijama nekih porfirina sa oleumom<sup>8)</sup>. Razne se porfirin-karbonske kiseline djelovanjem oleuma oboje zeleno, samo što ovdje kao konačni produkti nastaju rodini. Općenito, djelovanjem sredstava koja otjepljuju vodu, mogu nastati rodini kada iz karboksilne skupine i jedne susjedne metinske grupe istupi molekula vode pa nastane šesteroprsten<sup>9)</sup>.

Kromova kiselina kao jaki oksidans razgrađuje molekulu etioporfirina pa nastaje *metil-etil-maleinimid*. Oksidacija je vršena u otopini ledenog octa. Intermedijarni produkti nisu primijećeni. Isti spoj nastaje kada se oksidacija vrši sa krom-sumpornom kiselinom<sup>10)</sup>.

Oksidacija etioporfirina sa jodnom kiselinom ( $\text{HJO}_8$ ) u ledenom octu, teče znatno sporije zbog slabe topivosti  $\text{HJO}_8$ . Ovdje je moguće zamisliti, da uz proces oksidacije teče i proces jodiranja. Produkti, dobiveni pri toj oksidaciji doista su sadržavali nešto joda. Elementarnom mikroanalizom nađen je sadržaj joda 7,10%, 6,53% i 5,77%. Kako se vidi sadržaj joda varira, a osim toga je veoma nizak, jer već etioporfirin-monojodhidrat sadržava 20,94% joda, dakle je jod ovdje onečišćenje. Da se taj jod ukloni prekristalizovan je dobiveni oksidacioni produkt iz piridina, ili je otopina njegova u hloroformu mučkana sa otopinom sode. Na taj je način uspjelo odstraniti halogen, pa je nakon toga supstancija kristalizirala u lijepim tamnosmeđim ploči-

<sup>8)</sup> A. Treibs, Liebigs Ann. 506, 202 (1933). <sup>9)</sup> H. Fischer, Treibs u. Helberger, Liebigs Ann. 466, 243 (1928). H. Helberger, Disertacija „Über synthetische Rhodine und Chlorine“, München 1930. <sup>10)</sup> H. Fischer u. Schnel-ler, Liebigs Ann. 450, 190 (1926).

čama. Osušena u vakuumu pri 65° talila se pri 140°. Prema elementarnoj mikroanalizi ima sastav:  $C_{32}H_{38}N_4O_8$ . Spektar apsorpcije se izgubio. Supstancija sadržava još uvijek nešto joda, koji nije bilo moguće ukloniti. Poznato je, da porfirini uopće čvrsto drže tragove halogena. Kako su u tom spoju vezani kisikovi atomi nemože se za sada tačno ustvrditi, vjerojatno postoji tu analogija sa etio-ksanto-porfinogenom.

Kada se oksidacija etioporfirina sa jednom kiselinom provodi u otopini ledenog octa u koji se uvodilo suhi hlorovodik, dobila se krasna zelena boja. Iz te je otopine uspjelo izolovati zelenu supstanciju, koja je vjerovatno identična sa *tetrahlor-etioporfirin-dihlorhidratom*, koji su spoj ranije priredili *H. Fischer* i *Neumann*<sup>11)</sup>, kada su na otopinu etioporfirina u ledenom octu +HCl djelovali sa  $H_2O_2$ . I ovdje ispada sadržaj hlora nešto previsok (određivan po Carius-ovoj metodi) jer je nastali spoj onečišćen jodom, koji se i u ovom slučaju nemože jednostavno ukloniti prekrizacijom. Sa piridinom i alkoholom prelazi taj spoj u *tetrahloretioporfirin*, a sa samim piridinom ili sa natrijevom lužinom prelazi u *dihlor-etioporfirin*:  $C_{32}H_{36}N_4Cl_2$ .

Oksidacijom dihlor-etioporfirina sa  $PbO_2$  u kloroformu i ledenom octu dobio sam *etio-ksanto-porfinogen*. Iz ksanto-spoja može se pak lako redukcijom sa Na-amalgamom doći do etioporfirina. Ta je reakcija ponovo dokaz, da u  $\beta$ -položaju nije nastupila supstitucija. Tetrahlor-etioporfirin i dihlor-etioporfirin prelaze redukcijom sa Na-amalgamom u etioporfirin, a isto se tako obrađivanjem sa anilinom uklanja halogen i stvara etioporfirin.

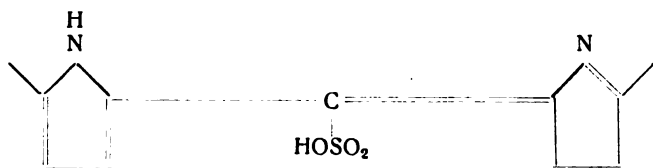
Nadalje je u ovoj radnji ispitivano kako djeluje koncentrovana dušična kiselina i dimljiva dušična kiselina na etioporfirin. Već su prije primijetili *H. Fischer* i suradnici<sup>12)</sup>, da razni porfirini sa dušičnom kiselinom stvaraju lijepo kristalizovane nitro-spojeve. Dobiveni su razni spojevi raznog sastava, pa se uvidjelo, da je nitriranje porfirina vrlo kompliciran proces. Dušična kiselina može u isto vrijeme vršiti i oksidaciju, tako da mogu nastati uz nitro- i nitroso-oksi-spojevi. Nitro-porfirini nastaju, po *H. Fischer-u*, supstitucijom na metinske grupe.

Djelovanjem koncentrovane dušične kiseline na etioporfirin dobiju se dva razna produkta, koja se po talištu znatno razlikuju, dok su u sadržaju dušika tek neznatne diference. Moguće je, da

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. 494, 232 (1932).    <sup>12)</sup> Liebigs Ann. 466, 224 (1928); 494, 227 (1932).

tu nastaje uz mono-nitro spoj i sol porfirina sa dušičnom kiselinom. Djelovanjem dimljive dušične kiseline (acidum nitricum fumans) stvara se najprije mono-nitro, pa zatim di-nitro derivat.

Ako se mono-nitro derivat etioporfirina otopi u oleumu, uklanja se nitro-grupa i zamijenjuje sumpornom kiselinom. Doista je uspjele izolovati kristalizovanu supstanciju, koja više nema povećan sadržaj dušika, a prema elementarnoj mikroanalizi dobro odgovara sastavu:  $C_{82}H_{88}N_4SO_5$ . Ako je nitro-grupa bila vezana na jednu metinsku grupu, onda je djelovanjem oleuma zamijenjena sa sulfo-grupom. To bi bilo u skladu sa teorijom koju iznaša A. Treibs<sup>18)</sup> o postanju rodina. Najprije se metinska grupa, koja se nalazi uz propionsku kiselinu, sulfurira, a sulfo-grupa reagira dalje sa karboksilnom pa nastaje ocjepljenje molekule vode, a konačno izlučivanje  $SO_2$ . Na taj se način stvara stabilan šesteroprsteni sistem *rodina*. U etioporfirinu nema karboksilne skupine, pa nemože iz tog spoja nastati niti *rodin*. U skladu sa gore rečenim bila bi struktura ovakvog sulfo-spoja:



Ima i drugo tumačenje, ako nastaju soli, da u tom slučaju sumporna kiselina zamijenjuje dušičnu, pa nastaje sulfat-etioporfirina. Svakako treba to još razbistriti.

Konačno sam pokušao oksidirati etioporfirin sa uzduhom i kisikom u raznim topilima, kao piridinu, ledenom octu, hinolinu itd., uz dodatak lužine. Tim je pokušajima dokazana stabilnost etioporfirina prema kisiku. Jedino je u hinolinu uz dodatak alkoholne KOH nastala neka promjena. U vidljivom dijelu spektra nastale su dvije pruge apsorpcije. Taj oksidacioni produkt nije bilo moguće dobiti u većim količinama. Ako se oksidacija uzduhom ili kisikom provodi u sunčanom svijetlu, gubi otopina boju i postaje sve blijeđa, dok konačno ne pređe u blijedožutu. U tom je stadiju nastala razgradnja molekule, a kao konačni produkt ove foto-oksidacije dobiven je metil-etil-maleinimid.

Zahvaljujem i na ovome mestu g. tajnom savjetniku prof. dr. Hans Fischer-u na dragocjenim uputama, koje mi je pri ovome radu s najvećom pripravnosću pružao, kao i za mikroanalize, koje su vršene u njegovom institutu.

<sup>18)</sup> Liebigs Ann. 506, 209 (1933).

## Ekperimentalni dio

### Oksidacija etioporfirina olovnim dioksidom.

0,5 g etioporfirina otopi se u 200 ccm hloroforma uz dodatak 5 ccm ledenoga octa i 1 g olovnoga dioksida. Ova se smjesa mučka oko 2 sata. Nakon toga se hloroform potpuno predestilirira, a na koncu se odstrani ledeni ocat u vakuumu. Suh se ostatak otapa i ispire acetonom, dok se više aceton ne bojadiše. Nakon toga se filtrira, da se odstrane olovne soli. Otopina se smanji na maleni volumen, doda joj se metilnog alkohola i ponovno se u vakuumu ukloni acetom. Izlučeni se kristali drugi dan otsišu i ispiru metilnim alkoholom. Uz nešto nepromijenjenog etioporfirina, kristalizira žuti oksidacioni produkt, koji prekrystalizovan iz acetona i metilnog alkohola kristalizira u lijepim velikim kristalima.

Taj spoj nema karakteristične apsorpcije u vidljivom dijelu spektra, a identičan je po svim svojstvima sa etio-ksanto-porfirinogenom.

Preostali metilni alkohol iz kojeg je odstranjen ksanto-derivat je smaragdnozelene boje. U vakuumu smanjen na maleni volumen kristalizira nešto tamno obojene supstancije, koja se otapa u eteru i metilnom alkoholu zelenom bojom. Otopina u eteru se ispire sa 5% tnom solnom kiselinom i nakon toga vodom da se ukloni kiselina, te filtrira. Veći se dio etera predestilirira, pa nakon stajanja kristalizira malo supstancije koja je nanovo prekrystalizirana iz metilnog alkohola-petrolejskog etera. Supstancija je gotovo crna, a otapa se u eteru i hloroformu zelenom bojom. Osušena u vakuumu pri 60°, ne tali se niti pri 250°.

4,415 mg supst.: 10,582 mg CO<sub>2</sub>, 2,675 mg H<sub>2</sub>O, 0,035 pepela.

3,495 mg supst.: 0,294 ccm N<sub>2</sub> (19°/712 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (574,5) Računano: C 66,87 H 6,67 N 9,75

Nadeno: „ 65,96 „ 6,82 „ 9,28

Supstancija vrlo žilavo drži topilo, kao i etio-ksanto-porfirinogen. Podvrgnuta redukciji sa Na-amalgamom u ledenom octu, te nakon toga vodom namješana, iscrpe se eterom. Eterska je otopina tri puta isprana vodom, pa je pri usporednom projiciranju spektara konstatirana potpuna identičnost sa etioporfirinom, samo je još jedna crta pri 644,8 m $\mu$  bila nova. To je po svoj

prilici novo tijelo. Promućka li se ova eterska otopina solnom kiselinom, ostaje supstancija sa apsorpcijom u crvenom dijelu spektra u eteru, dok etioporfirin prelazi u kiselinu. Odatle se može zaključiti da je gornja supstancija po svoj prilici smjesa. Radi premalene količine nije se moglo za sada provesti frakcioniranje.

Ovaj je postupak oksidacije pokušavan na razne načine. Zelenu fazu dobije se najbrže kada se 0,1 g etioporfirina otopi u 50 ccm hloroforma i 10 ccm ledenog octa, te mućka 5 minuta sa 0,5 g olovnog dioksida. U takvoj smjesi oksidacija teče vrlo brzo dalje, pa se može dokazati samo etioksanthropinogen.

### **Oksidacija etioporfirina sa kromovom kiselinom.**

10 mg etioporfirina otopi se u 20 ccm ledenog octa. Toj se otopini doda 10—20 kapi zasićene otopine kromove kiseline u ledenom octu. Mućka se tako dugo, dok se boja promijeni i nestane spektar etioporfirina. Nakon toga se filtrira, doda natrijeve lužine do neutralne reakcije i tada iscrpe eterom. Iz etera kristalizira u lijepim velikim iglicama metil-etil-maleinimid. Talište 65°.

### **Oksidacija etioporfirina sa jodnom kiselinom.**

0,4 g etioporfirina i 300 ccm ledenog octa uz dodatak 0,8 g jodne kiseline ( $HJO_3$ ) grije se na vodenoj pari uz češće miješanje (otapa se djelomično). Nakon toga se veći dio ledenog octa predestilira u vakuumu. Destilat je smeđocrven i sadržava uz HJ i elementarni J. Zaostala se otopina filtrira i filtrat ulije u mnogo vode. Pri tom ispada obilje crvenkasto-ljubičastog taloga (oko 0,3 g). Prekristalizovana iz alkohola-vode i u vakuumu pri 60° osušena supstancija, talila se pri 130°.

3,045 mg supst: 0,400 mg AgJ = 7,10% J.

Nakon češćeg prekristalizovanja iz alkohola-vode gubi supstancija nešto joda. U vakuumu pri 60° osušena talila se nejasno iznad 130°.

4,542 mg supst.: 0,485 mg AgJ = 5,77% J.

0,1 g gornje supstancije otopi se u 30 ccm kloroforma i mućka oko pola sata sa 50 ccm 2%-tne otopine sode. Nakon toga se kloroform tri puta ispere vodom (otopina je sode obojena

narančastožuto i reagira sa  $\text{AgNO}_3$  na  $\text{J}^-$ -ione). Kloroform se u vakuumu gotovo sav predestilira, a dodatkom alkohola kristalizira supstancu u tamnosmeđim pločicama. U vakuumu pri  $65^\circ$  osušena talila se pri  $140^\circ$ . Osušena je supstancija električna. *Beilstein*-reakcija pozitivna. Dobiveno je oko 60 mg supstancije.

4,655 mg supst.: 10,845 mg.  $\text{CO}_2$ , 2,75 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$  (606,3) Računano: C 63,30 H 6,32  
 Nađeno: „ 63,54 „ 6,61

Duljom oksidacijom sa jodnom kiselinom razgrađuje se molekula porfirina i kao konačni produkt nastaje metil-etil-maleinimid, koji se lako prepoznaje po karakterističnom mirisu i talištu.

### Tetrahloretio-porfinin-dihlorhidrat.

0,1 g etio-porfirina otopilo se u 30 ccm ledenog octa uz uvođenje suhog  $\text{HCl}$ . Toj se otopini dodalo 0,1 g  $\text{HJO}_3$  i muč-kalo tako dugo, dok je boja prešla u smaragdnozelenu. Uz do-datak mnogo vode ispada zeleni talog. Osušen vagao je oko 0,15 g. Iz kloroforma-etera prekrizalizovana supstancija je lijepo zelene boje. U vakuumu nad sumpornom kiselinom osušena nije se talila niti do  $350^\circ$ . Iznad  $200^\circ$  supstancija pocrni i raspada se.

3,372 mg supst.: 4,285 mg  $\text{AgCl}$   
 $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Cl}_4 \cdot 2\text{HCl}$  (691,24) Računano: Cl 30,78  
 Nađeno: „ 31,43

Sadržaj je hlora previsok, jer supstancija sadržava tragove joda, koje nije moguće ukloniti prekrizalizacijom.

### Etio-ksanto-porfinogen iz dihlor-etio-porfirina.

0,2 g dihlor-etio-porfirina otopi se u 20 ccm kloroforma i 5 ccm ledenog octa. Toj se otopini doda 1 g  $\text{PbO}_2$  i mučka oko 2 sata. Smeđa se otopina filtruje i kloroform predestilira, a nakon toga se u vakuumu predestilira ledeni ocat. Suhi se ostatak ekstrahira acetonom tako dugo, dok se još acetom bojadiše žuto, a nakon toga se filtruje, da se odstrane olovne soli. Otopini se smanji volumen na pari i doda joj se metilnog alkohola, pri tom kristalizira žuti oksidacioni produkt. Nanovo prekrizalizovana



supstancija iz metilnog alkohola kao gore, tako da se najprije otopila u malo vrućeg acetona, a dodatkom metilnog alkohola oborila, kristalizira u lijepim žutim kristalima. Sušena u vakuumu pri 150°.

3,900 mg supst.: 10,150 mg CO<sub>2</sub>, 2,00 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>32</sub>H<sub>88</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Računano: C 70,81 H 7,06  
 Nadeno: „ 70,89 „ 7,17

### Redukcija ksanto-derivata sa Na-amalgamom.

Nekoliko miligrama gornjeg oksidacionog produkta otopi se u metilnom alkoholu kojemu se doda nekoliko kapi ledenog octa. U otopinu se stavi nešto Na-amalgama (3%-tnog). Redukcijom nastane etioporfirin, koji iz otopine iskristalizira. Otopljen u kloroformu-eteru dao je potpuno isti spektar kao i uspoređena otopina etioporfirina.

### Redukcija tetrahlor-etioporfirin-dihlorhidrata sa Na-amalgamom.

U otopini metilnog alkohola i ledenog octa prelazi tetrahlor-etioporfirin reduciran sa Na-amalgamom u etioporfirin. Izlučeni se kristali ofiltriraju i isperu metilnim alkoholom, otope u kloroformu, te obore eterom. Otopina u kloroform-eteru daje potpuno identičan spektar sa etioporfirinom.

### Djelovanje dušične kiseline na etioporfirin.

*Mono-nitro-etioporfirin.* 0,3 g etioporfirina otapa se u 15 cm<sup>3</sup> dušične kiseline (d=1,4) i miješa sa staklenim štapićem 25 minuta. Veći dio supstancije izluči se pri tom kao lijepo modroljubičasta uljena masa, koja irizira i pliva na kiselini. Jedan se pak dio otopi u kiselini zeleno-smeđom bojom. Reakciona se smjesa namiješa sa vodom, a izlučena se supstancija otsiše i stavi u eksikator preko noći. Osušena supstancija nije jednolika. Jedan je dio modroljubičast, dolazi u većim komadićima, koji se mogu mehaniskim putem (pincetom) odstraniti od ostale mase, koja ispada sitnije. Ti se komadi lako mrve, teško su topivi u kloroformu, dobitak 0,12 g. Iz kloroforma-metilnog alkohola pre-

kristalizovana i u vakuumu pri 50° osušena supstancija nije se talila ni do 350°.

3,120 mg supst.: 0,392 ccm N<sub>2</sub> (18°/714 mm)  
 C<sub>8</sub>H<sub>87</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> Računano: N 13,38  
 Nađeno: „ 13,90

Spektroskopski nalaz u kloroform-eteru:

I. 627; II. jako slabo 601,0; III. 585,6.....571,9; IV. 540,9—529,5  
 533,8  
 V. 513,9—488; konac apsorpcije 441,5.  
 497,7  
 Ppema intenzivnosti: V, I, IV, III, II.

Drugi dio supstancije obojen je smeđe-zeleno, prekrystalizovan je iz kloroforma-metilnog alkohola. Dobiveno je oko 0,1 g. Dvapat iz kloroforma-metilnog alkohola prekrystalizovana i u vakuumu pri 60° osušena supstancija talila se nejasno pri 150°, a pri tom se nadimala.

3,715 mg supst.: 0,441 ccm N<sub>2</sub> (16°/713 mm).  
 C<sub>32</sub>H<sub>87</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> Računato: N 13,38  
 Nađeno: N 13,16.

Spektroskopski nalaz u kloroform-eteru potpuno identičan sa gornjom supstancijom, samo što se ovdje ne vidi linija pri 601,9 mp.

*Dinitro-etioporfirin.* 0,1 g etioporfirina stavi se u 5 ccm dimljive dušične kiseline (86% HNO<sub>3</sub>), te miješa 5 minuta staklenim štapićem dok se sve otopi, pri tom se razvija obilno NO<sub>2</sub>. Nakon toga se reakciona smješa razrijedi sa mnogo vode, pa ispadaju smeđe-maslinastozelene pahuljice, koje plivaju na vodi. Talog se otiše i u vakuum-eksikatoru osuši. Suha supstancija je žutozelene boje, otapa se lako u ledenom octu, alkoholu, eteru i acetonu. Iz otopina neće da kristalizira. U suhom stanju ima izgled laka. Dade se vrlo dobro mrviti. U vakuumu pri 60° osušena.

3,495 mg supst.: 0,461 ccm N<sub>2</sub> (17°/714 mm).  
 C<sub>82</sub>H<sub>86</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> Računano: N 14,79  
 Nađeno: N 14,60.

Spektroskopski nalaz u kloroformu:

I. vrlo slabo 637; II. 596,6—581,0; III. vrlo slabo 551,0; IV. 519,1. ....  
 587,5  
 konac apsorpcije 460.

*Mono-nitro-etioportfirin + oleum.* Po 10 mg mono-nitro-derivata namješa se sa 2 ccm svježje pripremljene otopine sumpora u 40%-tnom oleumu (1+10). Nitro-spoj se neprekidno miješa 1 minutu štapićem i odmah izlije na led. Otopina se uz dodatak natrijeva acetata dvaputa promućka eterom. Sloj se etera odijeli i filtrira. Nakon toga se eter predestilira, pa zaostaje penetrantna maziva supstanca, koja neće da kristalizira, a nema porfirinskog spektra. Preostala se kisela otopina filtrira i mućka kloroformom. Kloroform se u vakuumu smanji na maleni volumen, pa se uz dodatak etera izlučuju kristali. Osušeni u vakuumu pri 60° ne tale se niti do 350°.

3,180 mg supst.:	0,284 ccm N <sub>2</sub> (18°/713 mm),
1,310 mg supst.:	0,558 mg BaSO <sub>4</sub> .
C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	Računano: N 10,03. S 5,61
C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	Računano: N 9,74 S 5,58
	Nađeno: N 9,84 S 5,85.

#### Spektroskopski nalaz u kloroform-eteru:

I. 650,0—636,8 II. 530,2—517,5 konac apsorpcije 441,9.  
640,5 523

### Izvod.

Oksidacijom etioportfirina nastaju razni produkti već prema tome, koje se sredstvo uzimlje za oksidaciju i kako se dugo pro-vađa oksidacija.

U vezi sa ranijim radovima *H. Fischer-a* i suradnika izneseni su u ovoj radnji neki pokušaji oksidacije etioportfirina I, u raznim toplima i to sa: olovnim dioksidom i — tetracetatom, kromovom kiselinom, oleumom, jednom kiselinom, uzduhom i kisikom te dušičnom kiselinom.

Primjećeno je, da oksidacija teče zapravo u tri faze. Ako se oksidacija provodi obazrivo uz doziranje oksidansa i određeno vrijeme, moguće je pojedine produkte oksidacije izolovati. Najprije nastaje iz crvene boje portfirina zelena. U toj je fazi uspelo u nekim pokušajima izlučiti zeleno obojene supstancije, koje su po svojim spektralnim svojstvima vrlo slične klorofilnim derivatima. Sastav njihov varira tako, da je za sada teško reći nešto poblize o njihovoj konstituciji. Po svoj prilici vežu se ovdje kisikovi atomi na metinske grupe u porfinskoj jezgri.

Duljim djelovanjem nekih oksidacionih sredstava prelazi zelena boja u smeđežutu. Spektar apsorpcije izčezava. U toj fazi nastaju žuto obojene supstancije, koje je uspelo izolovati u kristalnom stanju. Pri oksidaciji etioporfirina sa olovnim dioksidom u kloroformu-ledenom octu stvara se etio-ksanto-porfinogen, kako su već našli *H. Fischer* i *Treibs* (A. 457, 209 (1927)). U tom su se spoju vezala četiri atoma kisika na etioporfirin; po svoj prilici na svaku od četiri metinskih grupa u porlinskoj jezgri vezao se po jedan atom kisika. Dva su atoma kisika od četiri labilnije vezana, pa je dobiven redukcijom sa cinkovim prahom i ledenim octom dioksi-prodakt. Redukcijom sa Na-amalgamom stvara se etioporfirin. Razlika u reakcionim sposobnostima dvostrukih vezova metinskih grupa primijetila se i pri ozonidima etioporfirina.

U trećoj fazi oksidacije nastupa razgradnja porfirinske molekule i stvara se jednostavni pirollov derivat metil-etil-maleinimid. Taj je spoj primjećen gotovo kod sviju oksidacija kao konačni produkt oksidacione razgradnje.

Ako se oksidacija vrši sa jakim oksidacionim sredstvima n.pr. sa kromovom kiselinom, nisu bili primjećeni međuprodukti, već samo konačni produkt oksidacije metil-etil-maleinimid.

Nadalje je ispitivano djelovanje dušične kiseline na etioporfirin. Sa koncentrovanom dušičnom kiselinom ( $d=1,4$ ) uspelo je prirediti dva razna produkta, koja se po talištu znatno razlikuju, dok se po sadržaju dušika neznatno razlikuju. Moguće je tu uz mono-nitro-spoj nastao i nitrat etioporfirina. Sa dimljivom dušičnom kiselinom dobiven je dinitro-etioporfirin.

Djelovanjem dušične kiseline razne koncentracije nastaju kako se vidi razni produkti. Nitriranje je vrlo komplicirani proces, jer dušična kiselina može uz nitriranje vršiti i oksidaciju, tako, da uz nitro-spojeve mogu nastati i nitrozo-oksi spojevi. Oleum (dimljiva sumporna kiselina) iz mono-nitro derivata uklanja nitro-grupu, pa se dobije derivat etioporfirina koji ima u svom sastavu sumpora. Vjerojatno se tu sulfogrupa veže na metinsku grupu namjesto nitrogrupe.

## Zusammenfassung

### Über einige Oxydationen des Ätioporphyrins

von

Mladen Deželić

Bei Oxydationen des Ätioporphyrins entstehen verschiedene Produkte, je nachdem was für ein Oxydationsmittel genommen wird, und wie lange es auf das Porphyrin einwirkt.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen von *H. Fischer* und *Mitarbeitern* sind in dieser Arbeit Oxydationen von Ätioporphyrin I in verschiedenen Lösungsmitteln versucht worden und zwar mit Bleidioxid, Bleitetraacetat, Oleum, Chromsäure, Jodsäure, Salpetersäure, Luft und Sauerstoff.

Dabei wurde beobachtet dass der Oxydationsvorgang beim Ätioporphyrin I in drei Phasen verläuft. Wenn das Oxydationsmittel vorsichtig dosiert wird und eine bestimmte Zeit einwirkt, kann man die verschiedenen Oxydationsprodukte auch isolieren. Zuerst schlägt die rote Farbe des Porphyrins in ein schönes Grün um. In einigen Fällen ist es gelungen aus dieser Phase, wenn der Prozess der Oxydation zur rechten Zeit unterbrochen wurde, die grünen Substanzen aus der Lösung in kristallisierten Zustand zu erhalten. Diese Oxydationsprodukte besitzen eine spezifische Absorption in Rot und sind nach ihren spektralen Eigenschaften den Chlorophyllderivaten ähnlich. Der Sauerstoffgehalt dieser Substanzen ist verschieden. Wahrscheinlich werden hier die Sauerstoffatome an die Doppelbindungen der Methinbrücken im Porphinkern addiert.

Durch längere Oxydation übergeht die grüne Farbe in Gelbbraun und das Absorptionsspektrum verschwindet. Aus dieser Phase konnte man einen gelben Körper, der schön kristallisiert, erhalten, wie das schon *H. Fischer* und *Treibs* bei der Oxydation von Ätioporphyrin mit Bleidioxid in Chloroform-Eisessig erhalten haben (A. 457, 209, (1927)). In dieser Verbindung, Ätioanthoporphinogen genannt, sind nach oben genannten Autoren vier Atome Sauerstoff eingetreten, wahrscheinlich ist hier auf jede Methinbrücke im Porphinkern ein Atom Sauerstoff gebunden. Zwei Atome Sauerstoff von diesen vieren sind labiler gebunden, weil durch Reduktion durch Zinkstaub in Eisessig ein Dioxyprodukt entsteht. Durch energische Reduktion mit Na-amalgam

wird Ätioporphyrin regeneriert. In den bis jetzt beschriebenen Oxydationsprodukten ist der Porphinkern noch erhalten.

In der dritten Oxydationsphase wird das Molekül des Ätioporphyrins abgebaut und es entsteht dabei ein einkerniges Pyrrolderivat Methyl-äthyl-maleinimid. Dieser Körper ist fast bei jedem oxydativen Abbau des Ätioporphyrins als Endprodukt erhalten worden. Wenn die Oxydation mit starken Oxydationsmitteln wie z. B. Chromsäure durchgeführt wird, entsteht nur Methyl-äthylmaleinimid, während die anderen Zwischenprodukte nicht zu isolieren waren.

Weiter wurde die Einwirkung von Salpetersäure auf Ätioporphyrin untersucht. Mit konz. Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) entstehen zwei verschiedene Produkte, die sich untereinander durch ihrem Stickstoffgehalt wenig unterscheiden, aber ganz verschiedene Schmelzpunkte besitzen. Hier entsteht wahrscheinlich neben einem Mono-nitroderivat auch ein salpetersaures Salz. So kann man den Unterschied der Schmelzpunkte bei ziemlich ähnlicher Zusammensetzung der Substanzen, erklären. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Mono und ein Di-nitroderivat. Die Nitrierung ist allen Anzeichen nach ein sehr komplizierter Prozess, weil die Salpetersäure gleichzeitig eine oxydierende und nitrierende Wirkung ausübt. Durch Oleum-Schwefel wird wahrscheinlich die Nitrogruppe aus dem Mono-nitroderivat durch die Sulfogruppe ersetzt.

Gegen die Einwirkung von Luft und Sauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, zeigte sich Ätioporphyrin als beständig. Wenn aber die Oxydation im Sonnenlicht durchgeführt wird, verblasst die Farbe des Porphyrins ziemlich rasch und die Substanz wird bis zum Methyl-äthyl-maleinimid abgebaut.

Iz Kr. univerzitetskog kemijskog zavoda filozofskog fakulteta u Zagrebu  
Pretstojnik prof. Dr. G. Flumiani.

Primljeno 1 juna 1935.



## Odjeljivanje željeza i aluminija od zemnoalkalnih kovina amonijakom

od

Mateja Ferricha.

Taloženje željeza i aluminija amonijakom nije uvijek potpuno, a ako se u otopini uz soli željeza i aluminija nalaze još i soli monoksida, dobivaju se za željezo i aluminij redovito pre visoki a za monokside preniski rezultati. Te nedostatke taloženja amonijakom pokušavalo se je odstraniti bilo promjenom nekih uvjeta taloženja, bilo dodavanjem slabih organskih baza, na pr. glicerina<sup>1)</sup>, tanina<sup>2)</sup>, hidroksilamina<sup>3)</sup> itd. Istovremeno se u literaturi nalazi i veliki broj propisa po kojima se željezo i aluminij ne talože amonijakom, a koji bi imali da nadomjeste jednostavno taloženje amonijakom. Te se metode mogu u glavnom podijeliti na dvije grupe: po jednim se željezo i aluminij također talože u formi hidroksida i to tako da se željezo odnosno aluminij prevede najprije u spoj s kojom drugom slabom kiselinom, koji se, uslijed hidrolize, raspadne u hidroksid i odnosnu kiselinu. Od tih propisa treba spomenuti na pr. taloženje s otopinom  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ <sup>4)</sup>,  $\text{NaNO}_2$  odn.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ <sup>5)</sup>, natrijeva nitrita i natrijeva azida<sup>6)</sup>,  $\text{KJ}$  i  $\text{KJO}_3$ <sup>7)</sup>, heksametilentetramina<sup>8)</sup>, fenilhidrazina<sup>9)</sup> itd. Po nekim se pak propisima željezo i aluminij talože

<sup>1)</sup> A. Guyard, Z. f. anal. Ch. **22**, 426 (1883). <sup>2)</sup> R. E. Divine, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 11; Z. f. anal. Ch. **44**, 710 (1905). <sup>3)</sup> Janasch i Rührli, J. f. pr. Ch. **72**, 1—13; C. **1905**, II. 706. <sup>4)</sup> G. Chancel, C. r. **46**, 987 (1862); Z. f. anal. Ch. **3**, 391 (1864); G. Leimbach, Berichte **55**, 3161 (1932). <sup>5)</sup> G. Winkopp, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 434 (1897); E. Schirm, Chem. Ztg. **1909**, 877. <sup>6)</sup> Fr. L. Hahn, Berichte **65**, 64 (1932). <sup>7)</sup> A. Stock, C. r. **130**, 175; Z. f. anal. Ch. **40**, 480 (1901). <sup>8)</sup> Prijadarajan Ray, Z. f. anal. Ch. **86**, 14—20 (1931); P. Ray i Chatopadhya, Z. f. anal. Ch. **69**, 99 (1928); C. Kollo, Bul. Soc. Chim. Romania **2**, 89 (1920). <sup>9)</sup> W. H. Hess i E. Campbell, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 776; Z. f. anal. Ch. **4**, 710.



ne u formi hidroksida nego u formi kojega drugoga spoja, na pr. fosfata<sup>10)</sup> ili spoja s o-oksihinolinom<sup>11)</sup> te konačno u formi bazičnog acetata.

Iako su neke od ovih metoda prikladne i za odjeljivanje od monoksida, ipak po jednostavnosti u izvođenju daleko zaostaju za jednostavnim taloženjem amonijakom. Radi toga se je pokušalo naći postupak, po kojemu bi se i jednostavnim taloženjem amonijakom moglo istaložiti željezo i aluminij u formi hidroksida, a da se dobiveni talog lako filtruje i ispire te da se tim postupkom može provesti odjeljivanje željeza i aluminijskih oksida od zemnoalkalnih kovina odnosno od monoksida. U prvom redu trebalo je odrediti uvjete, uz koje će taloženje željeza i aluminijskih oksida amonijakom biti potpuno, a zatim, uz koje će uvjete okluzija monoksida biti najmanja. Od faktora koji pri tome dolaze u obzir, treba u prvom redu spomenuti topivost tih hidroksida u vodi, amonijaku i amonijevim solima, aciditet, temperaturu taloženja, način i temperaturu žarenja, ispiranje i konačno strukturu dobivenih taloga.

### Topivost aluminijeva hidroksida u vodi, amonijaku i amonijevim solima

L. Blum<sup>12)</sup> drži da se aluminijev hidroksid u čistoj vodi ne otapa, dok se većina autora<sup>13)</sup> slaže u mišljenju da je topivost aluminijeva hidroksida u čistoj vodi dosta velika. Prema Jander-*u* i Rupert-*u* se u litri vode otapa toliko aluminijeva hidroksida, koliko odgovara 0,6 mg  $Al_2O_3$ . U amonijaku i amonijevim solima je topivost aluminijeva hidroksida mnogo veća nego u čistoj vodi. Jander i Rupert<sup>14)</sup> nalaze da se aluminijev hidroksid otapa u amonijaku oko 1000 puta više nego u čistoj vodi, a isto tako nalaze da 1,58% - tna otopina amonijeva klorida otapa do 8 mg  $Al_2O_3$  na 1 litru, da je dakle i topivost u otopinama amonijevih soli vrlo velika. Da je topivost aluminijeva hidroksida u otopinama amonijevih soli veća od topivosti u čistoj vodi, nalaze i

<sup>10)</sup> Barral, *Precis d'analyse quant.* II, 473 (1926); Tr vers i Perron, *Ann. Chim.* 1, 135, 298 (1924); 2, 43 (1924). <sup>11)</sup> R. Berg, *Z. f. anal. Ch.* 97, 323 (1934). <sup>12)</sup> L. Blum, *Z. f. anal. Ch.* 27, 19 (1888). <sup>13)</sup> W. Blum, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 38, 1282 (1916); H. Remy i A. Kuhlmann, *Z. f. anal. Ch.* 65, 161 (1924); Jander i Rupert, *Z. f. anorg. Ch.* 153, 253 (1926); *Z. f. anal. Ch.* 71, 133—135. <sup>14)</sup> Jander i Rupert, *Z. f. anorg. Ch.* 153, 253 (1926); *Z. f. anal. Ch.* 71, 133—135.

*Fricke* i *Meyering*<sup>15)</sup> i dr. Otapanje aluminijeva hidroksida u amonijaku opaža već *R. Fresenius*<sup>16)</sup> kao i *C. F. Cross*<sup>17)</sup> a njihove navode potvrđuju i *G. Jander* i *Weber*<sup>18)</sup>. *Jander* ujedno nalazi da se topivost aluminijeva hidroksida u amonijaku dodatkom amonijevih soli znatno smanjuje, tako da se uz dodatak dovoljne količine amonijevih soli aluminijev hidroksid ne otapa ni u 2% -tnom amonijaku. *Pariselle* i *Laude*<sup>19)</sup> također nalaze da se aluminij taloži amonijakom potpuno samo uz dodatak dovoljne količine amonijevih soli a *Rudolf Rinne*<sup>20)</sup> drži da je topivost aluminijeva hidroksida u amonijaku minimalna, pa da nije potrebno dodavanje prevelikih količina amonijevih soli. Eksperimentalno je ispitivao topivost aluminijeva hidroksida u amonijaku i *J. N. Frers*<sup>21)</sup>, pa također nalazi da se aluminijev hidroksid u amonijaku otapa, ali se uz dodatak dovoljno amonijevih soli ne otapa ni u suvišku amonijaka.

Kako se iz ovoga vidi, većina autora drži da je aluminijev hidroksid topiv u amonijaku i otopinama amonijevih soli, ali se uz dodavanje dovoljne količine amonijevih soli ne otapa ni u dosta velikom suvišku amonijaka.

Svakako, otapanje hidroksida aluminijske (i željezne) ovisi u prvom redu o koncentraciji vodikovih iona. Prema navodima *Frers-a* (l. c.) postizava topivost amfoternih hidroksida pri nekoj određenoj koncentraciji vodikovih iona svoj minimum, koji je redovito niži od topivosti u čistoj vodi. *A. Massink*<sup>22)</sup> nalazi da je topivost aluminijeva hidroksida najmanja pri izoelektričnoj tački,  $p_H = 7$  dok *G. P. Edwards* i *A. M. Bushwell*<sup>23)</sup> nalaze da minimum leži između  $p_H = 5,5$  i  $p_H = 7,8$ , praktički između  $p_H = 6$  i  $p_H = 7$ . Prema *W. Blum-u*<sup>24)</sup> počinje otapanje aluminijeva hidroksida u amonijaku istom kada koncentracija vodikovih iona padne ispod  $10^{-9}$ . Kako koncentraciju vodikovih iona može na tu vrijednost sniziti samo veliki suvišak amonijaka, a s druge

<sup>15)</sup> *Fricke* i *Meyering*, Z. f. anal. Ch. **83**, 297 (1931); *C. Reuz*, Berichte **36**, 2751—2755; *C.* **1930**, II, 823. <sup>16)</sup> *R. Fresenius*, Anleitung zur quant. Chem. Analyse, 6 Aufl. I, 160 (1875). <sup>17)</sup> *C. F. Cross*, Chem. News **39**, 161 (1879); Z. f. anal. Ch. **18**, 584 (1879). <sup>18)</sup> *G. Jander* i *B. Weber*, Z. f. anorg. Ch. **131**, 266 (1923); Z. f. anal. Ch. **65**, 80—85 (1924). <sup>19)</sup> *Pariselle* i *Laude*, C. r. **181**, 116—117; *C.* **1925**, II, 2010. <sup>20)</sup> *Rudolf Rinne*, C. **1934**, I, 3089. <sup>21)</sup> *J. N. Frers*, Z. f. anal. Ch. **95**, 117—118 (1933). <sup>22)</sup> *A. Massink*, Chem. Weekbl. **19**, 66 (1923). <sup>23)</sup> *G. P. Edwards* i *A. M. Bushwell*, Illinois State Water Surv. Bull. **22**, 57 (1925). <sup>24)</sup> *W. Blum*, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916).

strane, već i vrlo malene koncentracije amonijevih soli znatno potiskuju bazicitet amonijaka, to se uz dodatak dovoljne količine amonijevih soli može koncentracija vodikovih iona samo vrlo teško odnosno vrlo velikim suviškom amonijaka sniziti na vrijednost  $10^{-9}$ . Time je ujedno razjašnjeno, zašto se aluminijev hidroksid ne otapa ni u suvišku amonijaka ako je dodano dovoljno amonijevih soli. S mišljenjem *W. Blum-a* slažu se i *R. E. Greenfield* i *A. M. Bushwell*<sup>25)</sup>.

Prema tome je taloženje aluminija amonijakom trebalo provesti pri takovoj koncentraciji vodikovih iona, pri kojoj je topivost aluminijeva hidroksida najmanja. Pri tome treba uvažiti, da se hidroksidi željeza odnosno aluminija ne talože pri nekoj određenoj koncentraciji vodikovih iona nego u nekom određenom području vodikovih iona, drugim riječima, taloženje počinje pri nekoj određenoj vrijednosti  $p_H$  ali je dovršeno istom pri nekoj drugoj vrijednosti  $p_H$ . Mišljenja pojedinih autora u pogledu toga područja vodikovih iona prilično se slažu. *J. N. Frers*<sup>26)</sup> donša u formi tabele navode raznih autora o vrijednostima  $p_H$ , unutar kojih se taloži aluminij. Prema tim navodima, bila bi srednja vrijednost  $p_H = 3,6$  do  $p_H = 6,4$ , dok se prema *H. Britton-u*<sup>27)</sup> željezo taloži u približno istom intervalu koncentracije vodikovih iona, t. j. između  $p_H = 3$  i  $p_H = 6,6$ . Da bi se taloženje provelo uz optimalnu koncentraciju vodikovih iona, preporučaju razni autori i različite indikatore. Tako na pr. *W. Blum*<sup>28)</sup>, *Murawlev* i *Krassnowski*<sup>29)</sup>, *Fricke* i *Meyering*<sup>30)</sup>, *Biltz*<sup>31)</sup> i dr. talože aluminij uz metilno crvenilo kao indikator. *G. E. F. Lundell* i *H. B. Knowles*<sup>32)</sup> preporučaju kao indikator dibromokrezolsulfoftalein a *A. Lassieur*<sup>33)</sup> bromtimolsko modrilo, *J. N. Frers*<sup>34)</sup> pak upotrebljava fenolno crvenilo. Stariji autori, a i u nekim novijim knjigama<sup>35)</sup>, preporučaju lakmus kao indikator. Prema navodima *Frers-a*, lakmus nije prikladan kao indikator za

---

<sup>25)</sup> R. E. Greenfield i A. M. Bushwell, III. State Water Surv. Bull. **22**, 15 (1925). <sup>26)</sup> J. N. Frers, Z. f. anal. Ch. **93**, 3 (1933). <sup>27)</sup> Journ. Chem. Soc. (London) **127**, 2110 (1925). <sup>28)</sup> Scient. Papers of the Bureau of Stand. **286**, 515 (1916). <sup>29)</sup> Z. f. anal. Ch. **63**, 389 (1926). <sup>30)</sup> Z. f. anorg. Ch. **188**, 127 (1930); Z. f. anal. Ch. **83**, 297 (1931). <sup>31)</sup> Biltz, Ausführung quant. chem. Anal. **61** (1930). <sup>32)</sup> G. E. F. Lundell i H. B. Knowles, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 676 (1923). <sup>33)</sup> A. Lassieur, C. r. **182**, 384—386; **C. 1926**, **1**, 2608. <sup>34)</sup> Z. f. anal. Ch. **86**, 119—120 (1933). <sup>35)</sup> Autenrieth - Rojahn, Quant. chem. Analyse V. **41** (1931).

taloženje aluminija s razloga, što ne pokazuje dovoljno oštro optimalno područje koncentracije vodikovih iona, pa otopina može da bude i prekisela i premalo kisela. U oba se slučaja mogu, prema navodima *Frers-a*, dobiti preniski rezultati.

### Ispiranje taloga aluminijeva hidroksida.

*Treadwell*<sup>36)</sup> ispire talog aluminijeva hidroksida vrelom vodom, kojoj je dodano malo amonijeva nitrata i amonijaka. *W. Blum*<sup>37)</sup> ispire vrelom, 2% otopinom amonijeva nitrata. *Muravlev i Krassnovski*<sup>38)</sup> nalaze da se ispiranjem sa 2%-tnom otopinom amonijeva nitrata gubi dosta aluminijeva hidroksida, pa drže da tu otopinu valja prije toga neutralizovati amonijakom uz metilno crvenilo kao indikator. Isto postupa i *H. B. Knowles*<sup>39)</sup>. *Fricke i Meyering*<sup>40)</sup> smatraju da je za ispiranje taloga aluminijev hidroksida najprikladnija 0,05—0,1%-tna otopina amonijeva nitrata, koju ne treba neutralizovati amonijakom. *J. N. Frers*<sup>41)</sup> pak ispire također sa 2%-tnom otopinom amonijeva nitrata, koju neutralizira amonijakom ali uz fenolno crvenilo kao indikator.

### Taloženje željeza amonijakom.

Za samo taloženje željeza amonijakom nalaze se u literaturi isti propisi kao i za taloženje aluminija, samo što je radi boje otopina odnosno taloga teže izvesti taloženje uz indikatore.

Iako je taloženje željeza amonijakom samo po sebi spojeno s manje poteškoća nego taloženje aluminija, pogotovo što se tiče filtriranja i ispiranja taloga, a manja je i topivost u vodi, amonijaku i amonijevim solima, ipak uobičajene metode taloženja željeza amonijakom imaju nekih nedostataka: katkada se dobivaju previsoki a katkada preniski rezultati. Prema *Biltz-u*<sup>42)</sup> mogu biti tri glavna uzroka pogrešnih rezultata: nečistoća otopine amonijaka, žarenje ferihidroksida pri previsokoj temperaturi i nedovoljno ispiranje taloga. *Biltz* drži da pri taloženju u sudu

<sup>36)</sup> Treadwell, Lhrbch. d. anal. Ch. XI izd. II. 71 (1927). <sup>37)</sup> W. Blum, Scient. Papers of Bur. of Standards 286, 515 (1916). <sup>38)</sup> Muravlev i Krassnovski, Z. f. anal. Ch. 69, 389 (1926). <sup>39)</sup> Lundell i Knowles, Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 676 (1923). <sup>40)</sup> Fricke i Meyering, Z. f. anorg. Ch. 188, 127 (1930); Z. f. anal. Ch. 83, 297 (1931). <sup>41)</sup> J. N. Frers, Z. f. anal. Ch. 95, 119—120 (1933). <sup>42)</sup> H. i W. Biltz, Ausf. quant Anal. V, 58 (1931).

od nedovoljno otpornog stakla odnosno pri taloženju amonijakom koji je duže vremena stajao u staklenim posudama, može prijeći u otopinu i do 2% kremične kiseline. Isto tako i *Koninck* i *C. Meinecke*<sup>43)</sup> pripisuju previsoke rezultate kremičnoj kiselini iz stakla. *A. Tananaev*<sup>44)</sup> naprotiv drži da se previsoki rezultati za željezo smiju samo djelomično pripisati kremičnoj kiselini iz stakla. *Tananaev* je ujedno pokazao, da je u slučajevima gdje su rezultati za željezo bili i za 2% previsoki, bilo samo 0,2% kremične kiseline, da je dakle pogriješka, nastala ulaženjem kremične kiseline iz stakla, samo sekundarne naravi.

Prema *Tananaev-u* dobivaju se taloženjem željeza amonijakom redovito previsoki rezultati i to više ako se taloži iz otopine feriklorida nego iz otopine sulfata. Osim toga dobivaju se najviši rezultati polaganim taloženjem razrijeđenim amonijakom. Kod taloženja s koncentrovanim amonijakom dobivaju se također nešto previsoki rezultati, ali znatno niži od rezultata dobivenih razrijeđenim amonijakom. Kako je već spomenuto, *Tananaev* drži da se ti previsoki rezultati ne smiju pripisati kremičnoj kiselini iz stakla nego vodi koju je adsorbirao istaloženi ferihidroksid, a adsorbira je to više, što je više istaknut njegov koloidni karakter, drugim riječima, što je veća njegova površina. Žarenjem ta voda dosta teško isparuje, pa i nakon dugog i jakog žarenja ostaje jedan dio tako adsorbirane vode u talogu. Kako se osim toga, prema *Tananaev-u*, najbolji rezultati dobivaju taloženjem iz otopine nitrata, preporuča da se  $Fe_2O_3$ , dobiven žarenjem hidroksida, nakvasi koncentrovanom dušičnom kiselinom, ispari do suha i ponovo izari.

Postepeno umanjivanje težine ferihidroksida žarenjem pripisuje *Tananaev* polaganom isparivanju vode odnosno alkalija.

Da se taloženjem amonijakom dobivaju često i preniski rezultati, navodi *Biltz* (l. c.) da je tome uzrok nedovoljno ispiranje taloga, t.j. ako u talogu ferihidroksida imade adsorbiranog feriklorida, to ovaj žarenjem hlapi. Što se pak tiče otapanja ferihidroksida u vodi, amonijaku i amonijevim solima, to je, kako je već spomenuto, mnogo manje od otapanja aluminijskog hidroksida.

*Gregory Baxter* i *Robert Arnold Hubbard*<sup>45)</sup> drže da je gubitak željeza, uzrokovan otapanjem ferihidroksida u amonijaku,

<sup>43)</sup> K. C. Meinecke i L. Koninck, *Lhrbch. d. Mineralanalyse* I, 488 (1899).

<sup>44)</sup> A. Tananaev, *Z. f. anorg. Ch.* 136, 184 (1924). <sup>45)</sup> *Gregory Baxter* i *R. A. Hubbard*, *C.* 1906, I, 1807.

manji od gubitka koji nastaje nepažljivim filtriranjem. Otstranjivanje pak suvišnog amonijaka iskuhavanjem, može radi hidrolize amonijevih soli dovesti do otapanja ferihidroksida i time prouzrokovati gubitke na željezu. Prema navodima *Gmelina*<sup>46)</sup> je ferihidroksid netopiv u otopinama amonijevih soli i u suvišku amonijaka, ali neke organske primjese znatno povećavaju topivost ferihidroksida u amonijaku.

### Žarenje i vaganje aluminijeva oksida.

Svježe izareni aluminijev oksid, dobiven žarenjem aluminijeva hidroksida, redovno je dosta higroskopan, što je također jedan od uzroka netačnosti rezultata. Da se dobije nehigroskopan aluminijev oksid, potrebno je žarenje provesti kod razmjerno visoke temperature. *W. Blum*<sup>47)</sup>, *Autenrieth-Rojahn*<sup>48)</sup>, *H. i W. Biltz*<sup>49)</sup>, *Stock i Stähler*<sup>50)</sup>, *Treadwell*<sup>51)</sup> i drugi propisuju žarenje od 10–15 minuta pred puhaljkom, ohlađivanje i vaganje u pokrivenom lončiću te što brže vaganje. Da rezultati budu pouzdaniji, propisuju ti autori uvijek i ponovno žarenje i vaganje, kako bi se ponovnim, redovito brzim vaganjem, izbjegla pogreška nastala porastom težine uslijed adsorpcije vlage iz uzduha.

*H. Moissan*<sup>52)</sup> navada da se aluminijev hidroksid mora žariti pri vrlo visokoj temperaturi jer istom tada otpušta svu vodu i prelazi u nehigroskopan aluminijev oksid. *W. Miehr, P. Koch i J. Kratzert*<sup>53)</sup> navode da se istom žarenjem pri 1300° dobiva aluminijev oksid, koji ima praktički konstantnu težinu. *Fricke i Meyering*<sup>54)</sup> također nalaze da se istom žarenjem pri 1200°–1300° dobiva nehigroskopan aluminijev oksid, no kako su rentgenografskim putem ustanovili, tako dobiveni produkt nije korund nego  $\gamma$ -oksid. *Frers*<sup>55)</sup>, *Prijadaranjan Ray*<sup>56)</sup>, *W. F. Hille-*

---

<sup>46)</sup> Gmelin-s Hdbch. d. anorg. Ch. <sup>47)</sup> W. Blum. Scient. Papers Bur. Stand. **286**, 515 (1916). <sup>48)</sup> A. Autenrieth-Rojahn, Quant. chem. Analyse V. **41**, i dalje (1931). <sup>49)</sup> H. Biltz i W. Biltz, Ausf. quant. Chem. Anal. **63** (1930). <sup>50)</sup> Stock-Stähler, Prakt. quant. chem. Anal. III. **87**, (1930). <sup>51)</sup> Treadwell, Lhrbch. Anal. Ch. XI izd. II, **71** (1927). <sup>52)</sup> H. Moissan, C. r. **121**, 851 (1895). <sup>53)</sup> W. Miehr, P. Koch i J. Kratzert, Z. f. angew. Ch. **43**, 250 (1930). <sup>54)</sup> Fricke i Meyering, Z. f. anorg. Ch. **188**, 127 (1930); Z. f. Anal. Ch. **83**, 297 (1931). <sup>55)</sup> J. N. Frers, Z. f. anal. Ch. **95**, 131 (1933). <sup>56)</sup> Prijadaranjan Ray, Z. f. anal. Ch. **86**, 14–20 (1931).

*brand* i *G. F. Lundell*<sup>57)</sup>, *W. Biltz* i *H. Lenke*<sup>58)</sup>, *B. Aarnis*<sup>59)</sup> i drugi, nalaze da se nehigroskopan aluminijev oksid dobiva već žarenjem pri 1200°. *A. Budnikov* i *K. E. Krause*<sup>60)</sup> nalaze pak da aluminijev hidroksid gubi vodu i prelazi u oksid već pri nekih 750° a *E. T. Allen* i *Gottschalk*<sup>61)</sup> pokušali su da žarenjem pri 1150° dobiju nehigroskopan aluminijev oksid. Kako se iz gornjega vidi, po navodima većine autora dobiva se nehigroskopan aluminijev oksid žarenjem između 1200° i 1300°.

*J. N. Frers*<sup>62)</sup> proveo je opsežna eksperimentalna ispitivanja u pogledu higroskopiciteta svježe izarenog aluminijevog oksida i došao je do slijedećeg zaključka:

Aluminijev oksid, dobiven žarenjem pri 1200° nije sam po sebi higroskopan. Kako se međutim pri toj temperaturi odstrane i vodene pare te plinovi koji su absorbirani na površini lončića, to lončići sami postaju nakon ohlađivanja na zraku sve teži, tako da u nekim slučajevima može prirast na težini samoga lončića iznositi i do 2 mg. Ako se dakle važe odmah nakon što se lončić izvadi iz eksikatora, moguća je velika pogreška jer baš u tom kratkom vremenu najviše poraste težina lončića. Iako većina autora propisuje brzo vaganje i to odmah čim se izvadi iz eksikatora, ispravnije je, po navodima *Frers-a*, da se pričeka neko vrijeme dok se na površini lončića uspostavi adsorpciona ravnoteža. U tom se slučaju mora naravno imati aluminijev oksid koji sam po sebi nije higroskopan. Iz pokusa koje je izveo *Frers*, izlazi da lončić mora poslije žarenja stajati 1 sat u eksikatoru i 5—10 minuta kraj vage. Žarenje, ohlađivanje i vaganje mora se prema propisima *Frers-a* obaviti u nepokrivenom lončiću.

### Žarenje $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*E. Sach*<sup>63)</sup> navodi da se pri žarenju ferihidroksida mora naročito paziti na to, da se spriječi pristup reduktivnih plinova u talogu, pa lončić ne smije biti potpuno opkoljen plamenom i mora da bude tako smješten, da zrak imade dovoljno pristupa.

---

<sup>57)</sup> W. Hillebrand i Lundell, *Appl. inorg. Analysis* (1929). <sup>58)</sup> W. Biltz i A. Lenke, *Z. f. anorg. Ch.* **186**, 381 (1930). <sup>59)</sup> B. Aarnis, *N. Jhrb. Min.* **19 5**, I, 232. <sup>60)</sup> Budnikov i Krause, *C.* **1931**, II, 1839. <sup>61)</sup> Allen i Gottschalk, *Amer. Chem. Journ.* **24**, 711 (1905). <sup>62)</sup> I. c. <sup>63)</sup> E. Sach, *Z. f. anal. Ch.* **54**, 457 (1925).

*Sach* smatra da se tek intenzivnim žarenjem može potpuno odstraniti voda, pa preporuča upotrebu pihaljke.

Većina se autora <sup>64)</sup> slaže u mišljenju, da ferioksid žarenjem pri visokoj temperaturi gubi kisik, pa preporučaju žarenje na običnom plameniku. Ne slažu se u pitanju, da li je tom gubitku uzrokom sama visoka temperatura ili je pri visokoj temperaturi jače primjetljivo reduktivno djelovanje raznih plinova i primjesa. Izgleda pak, da pri temperaturi nižoj od 800° ne dolazi do redukcije.

Ako je pak željezo taloženo zajedno s aluminijem, to niti žarenjem pri visokoj temperaturi, koja je potrebna za prevođenje aluminijeva hidroksida u oksid ne bi, prema navodima *H. Warth-a* <sup>65)</sup> smjelo doći do redukcije; *Warth* nalazi da aluminijev oksid sprječava redukciju ferioksida.

Vlastita su opažanja pokazala, da se žarenjem na običnom plameniku dobivaju vrlo konstantni rezultati, koji se ne mijenjaju niti ako se nakon toga nakvasi dušičnom kiselinom i ponovo žari. Mora se paziti na to, da se spaljivanje papira izvede kod što niže temperature i što polaganije.

### Odjeljivanje seskvioksida od monoksida.

Nalaze li se u otopini uz soli željeza i aluminijska još i soli monoksida, dobivaju se uobičajenim taloženjem amonijakom za željezo i aluminij redovito previsoki a za monokside preniski rezultati. Tu pojavu, da hidroksidi željeza i aluminijska povlače za sobom soli monoksida, pripisuju neki adsorpciji <sup>66)</sup> odnosno okluziji <sup>67)</sup> ili čak stvaranju aluminata <sup>68)</sup>, a u nekim slučajevima i istovremenom taloženju monoksida.

Opsežna istraživanja odjeljivanja seskvioksida od monoksida proveo je *K. K. Järvinen* <sup>69)</sup> koji dolazi do zaključka, da do gubitaka na monoksidima dolazi uvijek kad otopina nakon taloženja reaguje lužnato, bez obzira na koji je način taloženje iz-

<sup>64)</sup> Biltz, *Ausf. quant. Analyse* V, 58 (1931); B. Aarnis, *N. Jhrb. Min.*

1925, I, 232; W. Snida, *Berichte* 18, 1130; Hempel, *Chem. Ztg.* 1894, 333, itd

<sup>65)</sup> H. Warth, *Chem. News* 841, 305 (1901). <sup>66)</sup> Treadwell, *Schweiz. Chem.*

*Ztg.* 2, 59 (1918); C. 1918, II, 663; O. Stromhålm, *Arkiv for Kemi* 2, II, 1—13

(1905); C. 1906, I, 1221. <sup>67)</sup> K. K. Järvinen, *Z. f. anal. Ch.* 66, 81 (1925);

Barković i Seifert, *Rad. Jug. Akad. Zagreb*, 241, 263—266 (1931). <sup>68)</sup> Pari-

selle i Laude, *C. r.* 181, 116—117; C. 1925, II, 2010. <sup>69)</sup> I. c.



vedeno. Ako se otopina naknadno i zakiseli, na pr. iskuhavanjem amonijaka, ne prelaze svi monoksidi opet u otopinu, pa se i tada dobivaju za seskvioksidge previsoki a za monoksidge prenisiki rezultati. Ujedno dolazi do zaključka, da amonijeve soli ne umanjuju okluziju, tako da gubitak na monoksidima znade iznositi i 10—20%. Da do okluzije odnosno adsorpcije dolazi u lužnatom ambijentu, navodi već i *W. D. Treadwell*<sup>70)</sup>, koji ujedno smatra da se pri taloženju amonijakom nikako ne mogu izbjeći barem lokalna prekoračenja tačke neutraliteta. Drugim riječima, amonijakom se, prema navodima *Treadwell*a nikako nebi moglo postići potpuno odjeljivanje seskvioksidge od monoksidge, pa niti uz dodatak većih količina amonijevih soli.

*W. Blum*<sup>71)</sup> preporuča za odjeljivanje seskvioksidge taloženje amonijakom uz metilno crvenilo odnosno rozolnu kiselinu kao indikator, a u stanovitim slučajevima i otapanje istaloženog hidroksidge te ponovo taloženje. *Blum*-ov propis odjeljivanja seskvioksidge kušali su primijeniti i *Lundell* i *Knowles*<sup>72)</sup> te u nekim slučajevima dobivaju povoljne rezultate. *A. Stock* i *A. Stähler*<sup>73)</sup> odjeljuju kalcij i magnezij od željeza i aluminiija tako, da vreloj otopini koja sadrži dovoljno amonijevih soli, dodaju amonijaka u malom suvišku, prokuhaju i odmah filtruju. *L. Blum*<sup>74)</sup> pak pri odjeljivanju aluminiija od kalcidge opaža, da aluminijev hidroksidge, istaložen neznatnim suviškom amonijaka, adsorbira oko 0,26% kalcidge. Ako se pak poslije taloženja kuha ili ako se dodaje amonijaka u većem suvišku, ta je adsorpcija još veća. Ponovnim taloženjem dobiva *L. Blum* uvijek preniske rezultate i za aluminiij i za kalcij. *Blum*-ovo mišljenje potvrđuje i *C. Meinecke*<sup>75)</sup>, koji ujedno nalazi da se niti naknadnim iskuhavanjem amonijaka, dakle povišenjem aciditeta otopine, ne može potpuno odijeliti aluminiij od kalcidge. Da je predugo kuhanje štetno, potvrđuju i *C. Kollo* i *N. Georgian*<sup>76)</sup>. Naprotiv, *R. C. Wiley*<sup>77)</sup> drži da je otstranjivanjem amonijaka moguće odjeljivanje seskvioksidge od monoksidge, pa da u tom slučaju nije potrebno otapanje taloga i ponovno taloženje. Svakako se većina autora slaže u mišljenju.

<sup>70)</sup> I. c.    <sup>71)</sup> *W. Blum*, *Scient. Papers. Bur. Stand.* **286**, 515 (1916).

<sup>72)</sup> *Lundell* i *Knowles*, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 676 (1923).    <sup>73)</sup> *Stock*.

*Stähler*, *Prakt. quant. anorg. Analyse* **III**, 88 (1920).    <sup>74)</sup> *L. Blum*, *Z. f. anal. Ch.* **27**, 706 (1888).    <sup>75)</sup> *C. Meinecke*, *Z. f. angew. Ch.* **1888**, sv. 9.    <sup>76)</sup> *C. Kollo* i *N. Georgian*, *Bull. Soc. Chim. Romania* **6** (1924); *C.* **1925**, I. 1639.

<sup>77)</sup> *R. C. Wiley*, *Soil Sc.* **29**, 339—349 (1930); *C.* **1930**, II, 588.

da je predugo kuhanje štetno<sup>78)</sup>. A. Lassieur<sup>79)</sup> nalazi, da se magnezij može od aluminijske odijeliti amonijakom i bez dodavanja većih količina amonijevih soli, ali se u tom slučaju smije upotrebiti samo neznatan suvišak amonijaka; najbolje se rezultate postizava (po navodima Lassieura), ako se taloženje izvodi pri  $p_H=7$  uz bromtimolsko modrilo kao indikator.

Kako se iz toga vidi, odjeljivanje seskvioksida od monoksida amonijakom zadaje velikih poteškoća: ako se dodaje amonijaka ma i u neznatnom suvišku, dolazi uvijek do gubitaka na monoksidima, a ako se amonijak naknadnim kuhanjem odstrani i tako povisi aciditet otopine, nastaju gubitci ne samo monoksida nego i seskvioksida. Ako se pak taloži uz indikatore ili tako, da otopina i nakon taloženja ostane kisela, okluzija je doduše manja ali uslijed nepotpunog taloženja dolazi do gubitaka u velikoj većini slučajeva na seskvioksidima. Osim toga taloži hidroksida željeza a naročito aluminijske, dobiveni taloženjem amonijakom, vrlo teško filtruju i teško se ispiru, što također znatno utječe na konačni rezultat. Trebalo je dakle naći postupak taloženja amonijakom, kojim će se postići potpuno taloženje željeza i aluminijske i kojim će biti moguće odijeliti željezo i aluminij od soli monoksida, u ovom slučaju od soli zemnoalkalnih kovina.

Kako je već spomenuto, metode po kojima se željezo i aluminij talože u formi hidroksida ali ne amonijakom, daju u nekim slučajevima povoljnije rezultate i to s razloga, što hidrokso-sidi željeza i aluminijske, dobiveni hidrolizom, imaju povoljniju strukturu od taloga dobivenih direktnim taloženjem amonijakom. Isto tako spomenuti su i pokušaji, da se dodavanjem slabih organskih baza i taloženjem amonijakom dobiju talozi povoljnije strukture. Jednako se u literaturi nalazi i dovoljno opažanja da visoka temperatura kao i kuhanje već istaloženih hidroksida imade vrlo nepovoljan utjecaj na strukturu taloga: većina se autora slaže u mišljenju da se kuhanjem redovito gubi jedan dio aluminijske hidroksida a talog se poslije kuhanja još teže filtruje i ispire. Isto tako se dužim kuhanjem dešava da talog prolazi koloidno kroz papir za filtriranje, naročito ako se

<sup>78)</sup> J. N. Frers, Z. f. anal. Ch. 95, 117—118 (1933); Jander i Ruperti, Z. f. anorg. Ch. 153, 253 (1926); Z. f. anal. Ch. 71, 133—135; C. F. Siedener i Earl Pettijohn, Journ. Ind. Chem. 8, 35 (1916); Z. f. anal. Ch. 62, 235.

<sup>79)</sup> A. Lassieur, Ann. chim. anal. appl. 8, 97, (1926).

radi o smjesi hidroksida željeza i aluminija. *F. R. Treadwell*<sup>80)</sup> i *W. Blum*<sup>81)</sup> zagrijevaju otopine aluminijevih soli do vrijenja, dodaju amonijaka kap po kap do lužnate reakcije, ostave da se talog slegne i odmah filtruju. *E. W. Taylor*<sup>82)</sup> taloži aluminij amonijakom pri temperaturi od 60° i naknadno kuha ali *R. Sudgen*<sup>83)</sup> opovrgava *Taylor-ov* propis, što je obzirom na naknadno kuhanje i vjerojatno. *J. Barbot*<sup>84)</sup> preporuča taloženje pri 80—90° i ne kuha. *Treadwell*<sup>85)</sup> taloži željezo amonijakom pri 70° i naknadno ne kuha. Svakako se većina autora slaže u mišljenju da se kuhanjem gubi aluminijev hidroksid i da se poslije kuhanja još teže filtruje i ispire<sup>86)</sup>.

Iz svega što je do sada spomenuto, mogao bi se povući slijedeći zaključak: hidroksidi aluminija i željeza otapaju se donekle u vodi, otopinama amonijevih soli i amonijaku, ali se uz dodatak dovoljne količine amonijevih soli ne otapaju ni u dosta velikom suvišku amonijaka. Taloženje u otopini koja vrije ili naknadno kuhanje štetno je i prouzrokuje gubitke željeza i aluminija a talozi poslije kuhanja još se teže filtruju i ispiru te u nekim slučajevima prolaze koloidno kroz filter. Ti se gubitci primjećuju i ako u otopini imade dovoljno amonijevih soli i ako se naknadnim kuhanjem ne odstrani sav suvišak amonijaka. To bi značilo da su tim gubitcima uzrokom neki drugi faktori, a koji bi ujedno mogli da budu od utjecaja na strukturu taloga.

Poznato je da se gel ferihidroksida može peptizirati otopinom feriklorida a isto vrijedi i za aluminijev hidroksid. Postepenim dodavanjem amonijaka otopini feriklorida odnosno aluminijeva hlorida, stvara se hidroksid. Kako se u početku taloženja uz istaloženi hidroksid nalazi i suvišak otopine klorida željeza odnosno aluminija, može se pretpostaviti da se već istaloženi hidroksid barem djelomično otapa u suvišku još ne istaloženog hlorida i — uz stvaranje bazičnih soli — prelazi u sol. Istom kada se amonijaka doda u suvišku, prelazi stvoreni sol ponovo u gel. Kako prisuće elektrolita pospješuje prolazjenje sola u gel, razum-

<sup>80)</sup> Treadwell, Kurzes Lhrbch d. anal. Ch. (XI) II, 71 (1927). <sup>81)</sup> W. Blum Z. f. anal. Ch. 56, 206 (1917). <sup>82)</sup> W. E. Taylor, Chem. New. 103, 169; C. 1910, I, 1883. <sup>83)</sup> R. Sudgen, C. 1910, II, 663. <sup>84)</sup> J. Barbot, Bull. Soc. Chim. France 35; C. 1924, II, 2016. <sup>85)</sup> Treadwell, Lhrbch. d. anal. Ch. (XI) II, 75 (1927). <sup>86)</sup> L. Blum, Z. f. anal. Ch. 27, 19 (1888); C. Meinecke, Z. f. angew. Ch. 9 (1888); J. N. Frers, I. c.; Jander, I. c.; C. F. Siedener i Earl Pettijohn, Journ. Ind. Chem. 9, 35 (1916); Z. f. anal. Ch. 62, 235.

ljivo je, da je potrebna stanovita koncentracija amonijevih soli a isto tako je razumljivo i štetno djelovanje kuhanja. Nameće se pitanje, dali tako stvoreni sol daljnjim dodatkom amonijaka kvantitativno prelazi u gel i ne mora li se nepovoljna struktura taloga hidroksida željeza i aluminijsa — a time i prije spomenuti nedostaci metode taloženja i odjeljivanja željeza i aluminijsa od monoksida amonijakom — pripisati upravo tom stvaranju bazičnih soli.

Ako bi se postupalo obratno, t. j. ako bi se otopina  $AlCl_3$  odnosno  $FeCl_3$  lijevala u amonijak (a ne amonijak u otopinu), izbjeglo bi se djelovanju suviška aluminijsa klorida odnosno feriklorida na svježe istaloženi hidroksid, a time i predmnijevanom stvaranju bazičnih soli. Prvi tako izvedeni pokusi dali su povoljne rezultate, pa se je nastojalo na tom principu izraditi postupak, koji bi odgovarao gore stavljenim zahtjevima.

Dugotrajnim ispitivanjima pokazao se je kao najprikladniji slijedeći postupak:

75—100 ccm 5%-tne otopine amonijeva nitrata zagrije se na nekih  $80^\circ$  —  $90^\circ$  i doda toliko amonijaka, da ga i nakon dodatka otopine ferihlorida odnosno aluminijsa hlorida ostane u malom suvišku. Otopina ferihlorida odnosno aluminijsa hlorida lijeva se polagano iz pipete i uz neprestano miješanje. Dodatkom od 25 ccm otopine snizi se temperatura tekućine na nekih  $60^\circ$  —  $65^\circ$ . Čim je dodana otopina aluminijsa hlorida odnosno ferihlorida, plamen se odstrani a čaša pokrije stakalcem od sata, ostavi da stoji 20 minuta pri temperaturi od  $60^\circ$ , filtruje i ispere. Talog se ispire vrelom, 0,1—0,2%-tnom otopinom amonijeva nitrata, osuši zajedno s papirom za filtriranje, spali i žari. Ako se određuje aluminij, potrebno je žarenje od nekih 20 minuta pri  $1200^\circ$  a ako se određuje željezo, dovoljno je žarenje na običnom plameniku. Nakon žarenja ostavi da stoji jedan sat u eksikatoru a zatim 10 minuta kraj vage te važe.

Dobiveni se talog vrlo lako filtruje i ispire a nakon žarenja i stajanja u eksikatoru odnosno kraj vage, nije više higroskopan.

Stajanje od 20 minuta pri temperaturi od  $60^\circ$  potrebno je iz slijedećih razloga:

Gel hidroksida vremenom stari, t. j. kris'alizira, a starenje je to brže, što je viša temperatura. Kako međutim povišenje temperature a naročito kuhanje djeluje štetno, valjalo je naći temperaturu kod koje će se postići dosta brzo starenje gela a time i

najpovoljnija struktura, a da ne dođe do gubitaka. Temperatura od malo iznad 60° pokazala se je kao najpovoljnija jer već temperature iznad 70° prouzrokuju spomenutu koloidnu strukturu taloga. S druge strane, pri temperaturama nižima od 56° — 57° traje starenje taloga odviše dugo. Vrijeme stajanja od 20 minuta pri temperaturi od 60° dovoljno je, da se postigne povoljna struktura taloga, tako da filtriranje i ispiranje sa 400—500 ccm 0,1—0,2% tne otopine amonijeva nitrata ne traje duže od 20 minuta (ako se radi o talogu koji odgovara 0,1 g  $Al_2O_3$  odnosno  $Fe_2O_3$ ). Valja napomenuti, da se ovim postupkom taloženjem iz otopine aluminijskoga sulfata, dobiva već nakon par minuta stajanja sasvim bijeli talog, koji se ispiranjem skupi na jedva 1/2 ccm. Filtriranje i ispiranje taloga dobivenog taloženjem iz otopine aluminijskoga sulfata, ne traje duže od 10 minuta.

Za ispiranje je uzeta 0,1—0,2%-tna otopina amonijeva nitrata s razloga, što se kod te koncentracije ne treba bojati da bi došlo do otapanja taloga. Aciditet te otopine je vrlo malen a ispiranje taloga brzo i lako, pa su hidroksidi vrlo kratko vrijeme zloženi djelovanju otopine amonijeva nitrata. Osim toga se talozi hidroksida stajanjem od 20 minuta pri temperaturi od 60° tako promijene, da se dosta teško otapaju i u razrijeđenoj sonji kiseline.

T A B E L A I.

Br.	Dodano $NH_4$ — soli u gr.	Kuhano min.	$Al_2O_3$	Br.	Dodano $NH_4$ — soli u gr.	Kuhano min.	$Al_2O_3$
1	1	30	0,0789	7	2	30	0,0766
2	1	30	0,0790	8	5	—	0,0800
3	1	30	0,0764	9	5	—	0,0795
4	2	30	0,0756	10	5	—	0,0803
5	2	30	0,0775	11	5	—	0,0809
6	2	30	0,0752				
12	1	30	0,0793	20	5	—	0,0813
13	1	20	0,0796	21	5	—	0,0812
14	1	10	0,0794	22	5	—	0,0810
15	1	10	0,0789	23	5	—	0,0811
16	2	15	0,0796	24	5	—	0,0813
17	2	5	0,0800	22	5	—	0,0812
18	2	5	0,0804				
19	2	5	0,0803				

Rezultati 1—11 dobiveni su lijevanjem amonijaka u otopinu  $AlCl_3$ . Rezultati 12—25 dobiveni su lijevanjem otopine  $AlCl_3$  u amonijak, kojemu je dodano amonijeva nitrata. U primjerima 1—19 kuhano poslije taloženja. U primjerima 20—25 postupano je tačno po prije navedenom propisu. Rezultati viši od predašnjih i konstantni.

U tabeli I prikazani su neki rezultati taloženja aluminija amonijakom uobičajenim postupkom, t. j. dodavanjem amonijaka otopini aluminijeva klorida kao i vlastitim postupkom, t. j. dodavanjem otopine aluminijeva klorida amonijaku.

Isto tako izveden je niz određivanja željeza iz otopine feriklorida uobičajenim i vlastitim postupkom te manganometrijski. Rezultati su u svemu potvrdili valjanost ovoga postupka za taloženje željeza i odjeljivanje od monoksida. Obzirom na veliki broj taloženja željeza iz otopina koje sadrži i soli monoksida, a koja će biti dalje navedena, nisu ovdje navedeni rezultati kontrolnih određivanja željeza nego samo rezultati odjeljivanja željeza od zemnoalkalnih kovina.

Ovim su postupkom provedena odjeljivanja željeza i aluminija od kalcija, stroncija, barija i magnezija a rezultati su prikazani u slijedećim tabelama. U mnogo je slučajeva provedeno i odjeljivanje dodavanjem amonijaka otopini uz razne uvjete, pa su u slijedećim tabelama navedeni i neki od tih rezultata.

### **Odjeljivanje željeza od barija.**

U tabeli II prikazani su rezultati odjeljivanja željeza od barija. Rezultati 1—16 dobiveni su tako, da je otopini koja je uz  $\text{FeCl}_3$  sadržavala i  $\text{BaCl}_2$  dodano amonijeva nitrata, zagrijano do vrijenja i polagano dodavano amonijaka do lužnate reakcije te poslije toga kuhano. U primjerima 1—5 kuhano je nekoliko minuta, tako da je otopina i nakon toga ostala slabo lužnata, dok je u primjerima 6—16 suvišak amonijaka kuhanjem odstranjen, pa je tekućina reagirala slabo kiselo. Rezultati 17—26 dobiveni su po prije navedenom vlastitom postupku, t. j. lijevanjem smjese ferihlorida i barijeva klorida u razrijeđeni amonijak a poslije taloženja ostavljeno je da stoji 20 minuta pri temperaturi od  $60^\circ$ .

Valja napomenuti, da je filtriranje i ispiranje u primjerima 1—16 trajalo redovito najmanje 60—90 minuta, dok je u primjerima 16—26 filtriranje i ispiranje (ukupno oko 500 ccm tekućine) trajalo najviše 20 minuta. Talog ferihidroksida, dobiven vlastitim postupkom tamnije je boje i više zrnate strukture.

T A B E L A II.  
Odjeljivanje željeza od barija.

Br.	Uzeto Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nadeno Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± mg	Uzeto BaO	Nadeno BaO	± mg	NH <sub>4</sub> — soli na 100 ccm u g
1	0,0931	0,0926	— 5,0	0,1952	0,1920	— 3,2	2
2	0,1862	0,1976	+11,4	0,1952	0,1875	— 7,7	2,5
3	0,0372	0,0528	+11,6	0,0780	0,0673	—10,7	4
4	0,0931	0,0947	+ 1,6	0,1952	0,1920	— 3,2	2
5	0,0931	0,0950	+ 1,9	0,1952	0,1909	— 4,3	5
6	0,1862	0,1852	— 1,0	0,1952	0,1939	— 1,3	2,5
7	0,1862	0,1851	— 1,1	0,1952	0,1941	— 1,1	5
8	0,0931	0,0942	+ 1,1	0,1952	0,1936	— 1,6	1,5
9	0,0931	0,0952	+ 2,1	0,1952	0,1933	— 1,9	1,5
10	0,0931	0,0919	— 1,2	0,1952	0,1896	— 5,6	1,25
11	0,0858	0,0938	+ 8,0	0,0712	0,0681	— 3,1	2
12	0,0858	0,0928	+ 7,0	0,0712	0,0688	— 2,4	2
13	0,0931	0,0917	— 1,4	0,1952	0,1936	— 1,6	1,5
14	0,1862	0,1851	— 1,1	0,1952	0,1947	— 0,6	5
15	0,0858	0,0910	+ 5,2	0,0712	0,0675	— 3,7	2
16	0,0858	0,0922	+ 6,4	0,0712	0,0686	— 2,6	2
17	0,0858	0,0858	0,0	0,0590	0,0588	— 0,2	4
18	0,0858	0,0859	+ 0,1	0,1180	0,1176	— 0,4	7
19	0,0918	0,0918	0,0	0,0590	0,0590	0,0	5
20	0,0918	0,0917	— 0,1	0,0590	0,0591	+ 0,1	10
21	0,0918	0,0918	0,0	0,0590	0,0589	— 0,1	5
22	0,0918	0,0918	0,0	0,1180	0,1180	0,0	5
23	0,0918	0,0919	+ 0,1	0,1180	0,1180	0,1	5
24	0,0918	0,0919	+ 0,1	0,1180	0,1179	— 0,2	5
25	0,0918	0,0917	— 0,1	0,1180	0,1178	— 0,0	5
26	0,0918	0,0918	0,0	0,0590	0,0592	+ 0,2	5

### Odjeljivanje željeza od stroncija.

U tabeli IV prikazani su rezultati odjeljivanja željeza od stroncija. Rezultati 1—4 dobiveni su lijevanjem amonijaka u otopinu koja je sadržavala FeCl<sub>3</sub> i BaCl<sub>2</sub>, a rezultati 5—14 vlastitim postupkom.

U primjeru 1 kuhano je nakon taloženja ali suvišak amonijaka nije kuhanjem odstranjen; u primjerima 2, 3 i 4 je naknadnim kuhanjem suvišak amonijaka odstranjen, tako da je tekućina reagovala slabo kiselo.

Odjeljivanje železa od magnezija stavljalno je najviše poteškoća. Pokazalo se je, da se za odjeljivanje željeza od magnezija mora striktno držati prije navedenoga propisa, naročito se

TABELA III.

## Odjeljivanje aluminija od barija.

Sva taloženja izvedena lijevanjem otopine  $\text{AlCl}_3$  i  $\text{BaCl}_2$  u amonijak (po vlastitom postupku).

Br.	Uzeto $\text{Al}_2\text{O}_3$	Nadeno $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\pm$ mg	Uzeto BaO	Nadeno BaO	$\pm$ mg
1	0,0800	0,0876	-0,4	0,1466	0,1469	+0,3
2	0,0800	0,0804	+0,4	0,1466	0,1448	-1,8
3	0,0800	0,0744	-5,6	0,1466	0,1466	0,0
4	0,0800	0,0778	-2,2	0,1424	0,1424	0,0
5	0,0800	0,0801	+0,1	0,0712	0,0710	-0,2
6	0,0800	0,0801	+0,1	0,0712	0,0712	0,0
7	0,0800	0,0800	0,0	0,0712	0,0711	-0,1
8	0,0800	0,0798	-0,2	0,0712	0,0712	0,0
9	0,0800	0,0802	+0,2	0,0712	0,0710	-0,2
10	0,0800	0,0800	0,0	0,1424	0,1424	0,0
11	0,0800	0,0800	0,0	0,1424	0,1424	0,0

mora paziti na to, da temperatura poslije taloženja ne bude iznad  $60^\circ$ .

TABELA IV.

## Odjeljivanje željeza od stroncija.

Br.	Uzeto $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Nadeno $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\pm$ mg	Uzeto SrO	Nadeno SrO	$\pm$ mg
1	0,0912	0,0998	+8,6	0,1264	0,1173	-9,1
2	0,0912	0,0908	-0,4	0,1264	—	—
3	0,1824	0,1802	-2,2	0,1264	—	—
4	0,0912	0,0905	-0,7	0,2528	—	—
5	0,0912	0,0912	0,0	0,1264	0,1263	-0,1
6	0,0912	0,0 10	-0,2	0,1264	0,1262	-0,2
7	0,0912	0,0915	+0,3	0,1264	0,1261	-0,3
8	0,1824	0,1824	0,0	0,1264	0,1266	+0,2
9	0,1824	0,1824	0,0	0,1264	—	—
10	0,1824	0,1823	-0,1	0,1264	0,1264	0,0
11	0,0912	0,0913	+0,1	0,2528	0,2525	-0,3
12	0,0912	0,0912	0,0	0,2528	0,2530	+0,2
13	0,0912	0,0912	0,0	0,2528	—	—
14	0,0912	0,0911	-0,1	0,2528	0,2526	-0,2



**TABELA V.**  
**Odjeljivanje aluminija od stroncija.**

Br.	Uzeto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nadeno Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± mg	Uzeto SrO	Nadeno SrO	± mg
1*	0,0787	0,0793	+0,6	0,1264	—	—
2*	0,1574	0,1594	+2,0	0,1264	—	—
3	0,0787	0,0788	+0,1	0,1264	0,1264	0,0
4	0,0787	0,0787	0,0	0,1294	0,1264	0,0
5	0,0787	0,0786	-0,1	0,1264	—	—
6	0,0787	0,0788	+0,1	0,1264	0,1261	-0,3
7	0,1574	0,1575	+0,1	0,1264	0,1263	-0,1
8	0,1574	0,1574	0,0	0,1264	0,1265	+0,1
9	0,1574	0,1576	+0,2	0,1264	0,1262	-0,2
10	0,0787	0,0788	+0,1	0,1264	0,1265	+0,1

\* Osim 1 i 2, sve rađeno po vlastitom postupku.

**TABELA VI.**  
**Odjeljivanje željeza od kalcija.**

Sva odjeljivanja provedena vlastitim postupkom.

Br.	Uzeto Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nadeno Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± mg	Uzeto CaO	Nadeno CaO	± mg
1	0,0918	0,0918	0,0	0,0928	0,0927	-0,1
2	0,0918	0,0919	+0,1	0,0928	0,0927	-0,1
3	0,0918	0,0917	-0,1	0,0928	0,0929	+0,1
4	0,0918	0,0918	0,0	0,1856	0,1856	0,0
5	0,0918	0,0917	-0,1	0,1856	0,1855	-0,1
6	0,0918	0,0918	0,0	0,1856	0,1856	0,0

TABELA VII.

## Odjeljivanje aluminija od kalcija.

Sva odjeljivanja provedena vlastitim postupkom.

Br.	Uzeto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nadeno Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± mg	Uzeto CaO	Nadeno CaO	± mg
1	0,0800	0,0800	—	0,0928	0,0927	—0,1
2*	0,0800	0,0788	—1,2	0,0928	0,0919	—0,9
3	0,0800	0,0798	—0,2	0,0928	0,0928	0,0
4	0,1600	0,1600	0,0	0,0928	0,0928	0,0
5	0,1600	0,1600	0,0	0,0928	0,0927	—0,1
6	0,1600	0,1600	0,0	0,0928	0,0929	+0,1
7	0,1600	0,1602	+0,2	0,1856	0,1857	+0,1

\*) U primjeru 2 je nakon taloženja prokuhano 2 minute; opaža se dosta veliki gubitak na aluminiju i kalciju.

TABELA VIII.

## Odjeljivanje željeza od magnezija.

Sva odjeljivanja izvedena po vlastitom postupku.

Br.	Uzeto Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nadeno Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± mg	Uzeto MgO	Nadeno MgO	± mg
1	0,0918	0,0914	—0,4	0,0984	0,0983	—0,1
2	0,0918	0,0918	0,0	0,0984	0,0983	—0,1
3	0,0918	0,0918	0,0	0,0984	0,0984	0,0
4	0,1836	0,1837	+0,1	0,0984	0,0975	—0,9
5	0,1836	0,1836	0,0	0,0984	0,0974	—1,0
6	0,1836	0,1842	+0,6	0,0984	0,0979	—0,5
7	0,0918	0,0922	+0,4	0,1968	0,1907	—6,1
8	0,0918	0,0918	0,0	0,1968	0,1966	—0,2
9	0,0918	0,0920	+0,2	0,1968	0,1968	0,0
10	0,1836	0,1836	0,0	0,0984	0,0984	0,0
11	0,1836	0,1836	0,0	0,0984	—	—
12	0,1836	0,1836	0,0	0,0984	0,0984	0,0
13	0,1836	0,1836	0,0	0,0984	0,0984	0,0
14	0,0918	0,0918	0,0	0,0984	0,0986	0,0
15	0,0918	0,0918	0,0	0,0984	0,0983	0,0
16	0,0918	0,0918	0,0	0,1968	—	—
17	0,0918	0,0918	0,0	0,1968	0,1969	+0,1

T A B E L A IX.  
Odjeljivanje aluminija od magnezija.

Br.	Uzeto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nadženo Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± mg	Uzeto MgO	Nadženo MgO	± mg
1*	0,0812	0,1012	+20,0	0,0984	0,0708	-27,6
2*	0,0812	0,1052	+24,0	0,0984	0,0667	-31,7
3*	0,1624	0,1978	+35,4	0,0984	—	—
4*	0,0812	0,0821	+ 0,9	0,0984	—	—
5*	0,0812	0,0850	+ 3,8	0,0984	0,0861	-12,3
6	0,0812	0,0812	0,0	0,0984	0,0980	- 0,4
7	0,0812	0,0812	0,0	0,0984	0,0983	- 0,1
8	0,0812	0,0812	0,0	0,0984	0,0985	+ 0,1
9	0,0812	0,0813	+ 0,1	0,0984	0,0982	- 0,2
10	0,0812	0,9814	+ 0,2	0,1968	0,1964	- 0,4
11	0,0812	0,0811	- 0,1	0,1968	0,1965	- 0,3
12	0,0812	0,0812	0,0	0,1968	0,1966	- 0,2
13	0,0812	0,0812	0,0	0,0984	0,0984	0,0
14	0,1624	0,1625	+ 0,1	0,0984	—	=
15	0,1624	0,1624	0,0	0,0984	—	—
16	0,1624	0,1626	+ 0,2	0,0984	—	—
17	0,1624	0,1624	0,0	0,0984	0,0983	- 0,1
18	0,1624	0,1621	- 0,3	0,0984	0,0984	0,0
19	0,1624	0,1623	- 0,1	0,0984	0,0986	+ 0,2

\*) Rezultati 1 — 5 dobiveni su lijevanjem amonijaka u smjesu aluminijeva hlorida. Ostali su rezultati dobiveni vlastitim postupkom. I ovdje se je pokazalo potrebnim striktno održavanje naprijed navedenog propisa, pogotovo što se tiče temperature taloženja i stajanja.

### Zaključak.

Taloženje željeza i aluminija amonijakom nije uvijek potpuno, a ako se u otopini uz Fe<sup>+++</sup> i Al<sup>+++</sup> nalaze još i soli monoksida, dobivaju se za Fe<sup>+++</sup> i Al<sup>+++</sup> redovito previsoki a za monoksido prenisiki rezultati.

Brojna istraživanja koja se nalaze u literaturi, pokazala su slijedeće:

1) Ako je otopina nakon taloženja alkalična, dolazi redovito do okluzije odnosno adsorpcije monoksida, pa se za seskvioksido dobivaju previsoki a za monoksido prenisiki rezultati; monoksido ne prelaze u otopinu niti ako se nakon taloženja otopina naknadno zakiseli, na pr. iskuhavanjem amonijaka.

2) Ako se taloženje seskvioksida provodi u slabo kiselom ambijentu, tako da tekućina i nakon taloženja ostane slabo kisel, nije isključen gubitak monoksida ali redovito dolazi do gubitka na seskvioksidima. Jednako može doći do gubitka na seskvioksidima ako se tekućina naknadno, na pr. iskuhavanjem suviška amonijaka, zakiseli, a da se time ujedno ne sprječava gubitak na monoksidima.

3) Hidroksidi željeza i aluminijski otapaju se djelomično u vodi, otopinama amonijevih soli i amonijaku, ali ako otopina sadrži dovoljno amonijevih soli ne otapaju se ni u dosta velikom suvišku amonijaka.

Zadatak ove radnje bio je, da se nađe postupak taloženja amonijakom, kojim bi se moglo provesti određivanje i odjeljivanje željeza i aluminijski od zemnoalkalnih kovina. Izrađivanju ovoga zadatka pošlo se je s pretpostavkom, da je spomenutim nedostacima uzrok u prvom redu struktura taloga hidroksida aluminijski i željeza, pa se je pokušalo naći uvjete, uz koje će se taloženjem amonijakom dobiti najpovoljnija struktura.

Uzrok spomenutim nedostacima mogao bi među ostalim da bude i u peptiziranju svježeg istaloženog hidroksida još ne istaloženom otopinom aluminijski klorida odnosno feriklorida. Time se stvaraju bazične soli koje prelaze u otopinu i istom daljnjim dodatkom amonijaka prelaze očet u gel. Ako te bazične soli uzrokuju spomenutu nepovoljnu strukturu hidroksida, moralo bi se postupkom, kojim se sprečava stvaranje tih bazičnih soli, dobiti talog koji imade povoljniju strukturu, t.j. koji se lakše filtruje i ispiru i koji ne povlači za sobom soli monoksida.

Da se spriječi djelovanje otopine  $\text{AlCl}_3$  odnosno  $\text{FeCl}_3$  na hidroksid, stvoren u početku taloženja, moguće je tako da se pri taloženju ne lijeva amonijak u otopinu nego obratno, t.j. otopina u amonijak. Izvedeni su pokusi dali povoljne rezultate, pa je izrađen slijedeći

### Postupak:

5 g amonijeva nitrata otopi se u nekih 75 ccm vode, zagrije na  $80-90^\circ$  i doda amonijaka, koliko je potrebno da ga i nakon taloženja ostane u malom suvišku. Nakon toga dodaje se u tankom mlazu (iz pipete) i uz neprestano miješanje otopina, u kojoj se želi odrediti monokside odnosno odijeliti ih od seskvi-

oksida. Čaša se nakon toga pokrije stakalcem od sata i ostavi da stoji 20 minuta pri temperaturi od  $60^{\circ}$ , tekućina se odlije kroz filter a talog 2—3 puta dekanira, prenese na filter i ispire vreloom 0,2—0,3%-tnom otopinom amonijeva nitrata, dok filterat više ne daje reakcije na kloride. Nakon toga se zajedno s filtrom osuši kod nekih  $110^{\circ}$ , filter spali i žari. Ako se radi samo o određivanju željeza, dovoljno je žarenje na jačem plameniku, ako se pak radi o određivanju aluminijsa odnosno smjese aluminijsa i željeza, mora se žariti najmanje 20 minuta pri nekih  $1200^{\circ}$ , nakon žarenja ostaviti jedan sat u eksikatoru i 20 minuta kraj vage (u nepokrivenom lončiću) i vagati.

Da se izbjegne prevelikom suvišku amonijaka, dobro je da se pokusnim taloženjem odredi potrebna količina amonijaka.

Ako se uz soli željeza i aluminijsa nalaze u otopini i soli zemnoalkalnih kovina, mora se za odjeljivanje upotrebljavati samo svježe destilovani amonijak, koji ne sadrži  $\text{CO}_2$  ili  $\text{SiO}_2$ .

Ovim su postupkom provedena odjeljivanja željeza i aluminijsa od kalcija, barija i magnezija a rezultati su navedeni u tabelama II—IX.

Kako se iz tih tabela vidi, ovim je postupkom bez poteškoća moguće odjeljivanje željeza i aluminijsa od zemnoalkalnih kovina.

Kr. univ. kemijski zavod fil. fakulteta u Zagrebu. Pretstojnik: Dr. G. Flumiani.

Primljeno 24 juna 1935.

## Zusammenfassung

### Trennung des Eisens und Aluminiums von Erdalkalimetallen mit Ammoniak

von

Matej Ferrich

Das Eisen und Aluminium werden aus ihren Lösungen durch Ammoniak als Hydroxyde nicht immer quantitativ gefällt und der dabei entstehende Niederschlag lässt sich nur schwer filtrieren und auswaschen. Enthält die Lösung neben Aluminium auch Mo-

noxydsalze, so erhält man für das Eisen und Aluminium immer zu hohe und für Monoxyde zu niedrige Resultate. Diese Schwierigkeiten scheinen u. a. durch die basischen Salze bedingt zu sein, die durch die Einwirkung des noch in der Lösung befindlichen Salzes auf das schon gefällte Hydroxyd entstehen. Durch Eingiessen der Aluminiumchloridlösung bezw. der Eisenchloridlösung in Ammoniak, schien es möglich, die Bildung der erwähnten basischen Salze zu vermeiden. In dieser Richtung wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu einem einfachen, weiter unten beschriebenen Verfahren führten. Das Verfahren gibt befriedigende Resultate und ist zur Bestimmung und Trennung des Eisens und Aluminiums von Monoxydsalzen sehr gut verwendbar.

Man verfährt wie folgt:

Eine Lösung von 5 g Ammoniumnitrat in 75 ccm Wasser wird auf  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}$  erwärmt und mit einigen ccm Ammoniak versetzt\*). Der heissen Lösung wird die Eisenchlorid- bezw. Aluminiumchloridlösung in dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren zugesetzt. Nachdem der Niederschlag bei  $60^{\circ}$  etwa 20 Minuten gestanden ist, wird die Flüssigkeit durch den Filter gegossen, der Niederschlag 2—3 mal dekantiert und dann auf dem Filter mit einer heissen, 0,2—0,3%-igen Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, sodann getrocknet, samt Filter verbrannt und geblüht. Hat man nur  $\text{Al(OH)}_3$  oder einen Gemisch von  $\text{Fe(OH)}_3$  und  $\text{Al(OH)}_3$ , zu glühen, so wird der Niederschlag mindestens 20 Minuten bei einer Temperatur von  $1200^{\circ}$  geblüht, der Tiegel mindestens eine Stunde im Exsiccator und 10 Minuten neben der Waage stehen gelassen und abgewogen. Handelt es sich nur um  $\text{Fe(OH)}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , so genügt das Glühen von 10—15 Minuten auf einem guten Bunsenbrenner.

Sind neben Eisen und Aluminium auch Monoxyde, namentlich Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum vorhanden, so wird die Trennung mit frisch destilliertem Ammoniak vorgenommen. Die so gefällten Hydroxyde lassen sich leicht filtrieren und auswaschen; bei 400—500 ccm Waschflüssigkeit sind dafür höchstens 20—25 Minuten erforderlich. So wurden die Trennungen

---

\*) Um einen grossen Ammoniaküberschuss zu vermeiden, ermittelt man in einem Vorversuch die nötige Ammoniak-Menge durch allmähliche Zugabe desselben zu der  $\text{AlCl}_3$ - bzw.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung bis zu einem geringen Überschusse.

des Aluminiums bzw. des Eisens von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium durchgeführt.

Wie es aus den Tabellen II—IX ersichtlich ist, gibt die Methode befriedigende Resultate. Die Bestimmungen wurden mit Lösungen von reinem Aluminium- und Eisenchlorid und Baryum-, Calcium-, Strontium- und Magnesiumchlorid vorgenommen. Zur Bestimmung wurden je 25 ccm der Lösung verwendet.

Kgl. Chem. Institut d. phil. Fakultät d. Universität Zagreb.

## Kemijska analiza termalnog vrela u Velikoj

od

Stanka Miholića.

O tektonskim odnosima nesuvislih gorskih masa, koje se prostiru istočno od arhajskog masiva Zagrebačka gora - Samoborska gora u hrvatsko-slavonskom međurječju (Moslavačka gora, zapadno-slavonsko gorje i Fruška gora) postoje različita mišljenja. Po jednim bile bi te gore nastavak južnih vapnenih Alpa. *F. v. Hauer*<sup>1)</sup> smatra ih jugoistočnim ogrankom srednje zone istočnih Alpa, koje preko Banatskog gorja čini vezu sa Karpaticima zapadne Sedmogradске. Uz ovaj *Hauer*-ov nazor pristao je iz početka u svojim djelima i *E. Suess*, budući da je i on smatrao hrvatsko-slavonsko gorje zrakama one lepeze, u kojoj se spuštaju pojedine grane istočnih Alpa prema panonskoj nizini. U novije doba zastupa *F. Koch*<sup>2)</sup> to mišljenje. Po njemu ovo gorje sačinjava unutarnju zonu istočno-alpskog ogranka, omeđenu na sjeveru i jugu rasjedima, koji ju dijele s jedne strane od bosanskih masiva (Motajica), a s druge strane od panonske arhajske mase. Pri tom on ipak ističe<sup>3)</sup>, da u petrografskom pogledu ne postoji bitna razlika između zapadno-slavonskog gorja i nedaleke Moslavačke gore s jedne strane i gora, koje leže južno od Save (Motajica i Prozara) s druge strane, s kojima su genetički vrlo srodne. Alpski karakter hrvatsko-slavonskog gorja naglašava i *V. Laskarev*<sup>4)</sup>, koji tvrdi, da Zagrebačka gora, Moslavačka gora, zapadno-slavonsko gorje i Fruška gora sačinjavaju granu istočnih Alpa i pretpostavlja uz to dalekosežne (30 km i

<sup>1)</sup> F. v. Hauer, Die Geologie und ihre Anwendung auf die Kenntniss der Bodenbeschaffenheit der österr.-ungar. Monarchie, 1875, Str. 182.

<sup>2)</sup> Cvijićeva spomenica, Str. 2. (Separat).

<sup>3)</sup> Glasnik hrvat. prirod. društva, 31, 236 (1919). <sup>4)</sup> Глас Срп. краљ. акад. CXLI, 103 (1931).



više) šarijaže u tom području, koje su se zbile prije gornjeg oli-gocena. Kasnije je ta grana istočnih Alpa raskomadana rasjedi-ma, a djelomice i potonula (Moslavačka gora).

Drugo mišljenje zastupa *E. v. Mojsisovics*. Paveći se geolo-gijom Bosne i Hercegovine došao je do zaključka, da hrvatsko-slavonsko gorje nije dio istočnih Alpa, nego ostatak jednog starog masiva (orientalno kopno), u sastav kojeg je ušlo i sjeverno-bosansko gorje, kao i južno-ugarski otočni skupovi (Pe-čujsko i Banatsko gorje). Uz taj nazor pristao je i *R. Hoernes*, pa kasnije i sam *E. Suess*. Istraživanja *D. Gorjanovića* još su jače utvrdila genetičku vezu hrvatsko-slavonskog i sjeverno-bo-sanskog gorja. I *J. Zujović*<sup>5)</sup> smatra vjerojatni im, da su pome-nute gore zaostali timori starijeg masiva raskomadnog rasjedi-ma, koji je djelomice potonuo.

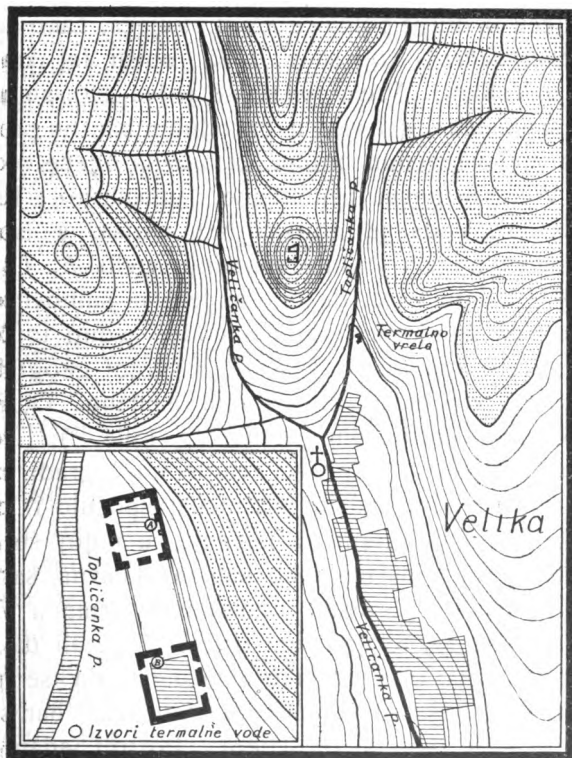
Kod proučavanja tektonike zapadno-slavonskog gorja znatno-oteščava rad činjenica, da izmedju arhajskih te starih paleozoj-skih jako metamorfoziranih slojeva i diskordantnih gotovo hori-zontalnih miocenskih naslaga manjka često sav mlađji paleozoik i mezozoik. Zbog toga učinjen je pokušaj, da se pomoću geoke-mijske metode ispitivanjem metalizacije mineralnih voda unese-nešto svjetla u to pitanje.

Prema današnjem stanju nauke možemo za sada u Evropi razlikovati pet perioda pojačane tektonske i vulkanske d elatno-sti i stvaranja gorja, koje su međusobno odijeljene periodama relativnog mira i progresivne denudacije. Svakoju orogenoj fazi odgovara određena i karakteristična metalizacija rudišta i mine-ralnih voda, koje kroz ta rudišta protječu. Te orogene faze jesu: 1.) starija arhajska (laurentinska) faza (U), 2.) mlađa arhajska (huronska) faza (Ni, Co), 3.) kaledonska faza (Cu), 4.) variscička faza (Sn) i 5.) alpinska faza (Zn, Pb).

Imajući tu pravilnost u vidu započeto je izučavanje mine-ralnih voda zapadno-slavonskog gorja, koje je sastavljeno iz niza gora (Psunj, Ravna gora, Crni vrh, Papuk, Krndija, Požeška gora i Dilj-gora), koje genetski čine cjelinu, a okružuju požešku kotlinu. Te planine dosižu naročito na sjevero-zapadnoj strani znatnu visinu i raseg. Geološki izgrađene su te planine iz ar-hajskog gnajsa i eruptivnog kamenja, a prati ih naročito sa vanj-ske strane niz mineralnih vrela: *Lipik, Daruvar, Valpovačke Top-*

<sup>5)</sup> J. Жујовић, Општа геологија, 1923, str. 296.

*Lice i Breznica Djakovačka. S unutrašnje strane javlja se samo Velika na sjevernoj strani požeškog polja, a na podnožju Papuka. Požeška je dolina potonula u isto vrijeme, kad su kod Požege provalili augit-andeziti, a to se zbilo vjerojatno u gornjem miocenu<sup>6)</sup>. Pri tom nastao je na južnom podnožju Papuka rasjed, na kome se javlja terma kod Velike. Na sjevernom rubu Moslavačke gore, Papuka i Krndije teče takodjer rasjed, koji obilježavaju pojave diabaz-porfirita kod Samarice, andezita kod Voćina i kremenog bazalta kod Lončarskog visa<sup>7)</sup>.*



Sl. 1. Termalno vrelo u Velikoj.

Glavna karta: Mjerilo 1 : 20.000. Izohipse na 10 m. Teren iznad 400 m. označen je tamnije.

Sporedna karta: Mjerilo 1 : 500. Izohipse na 1 m. Teren iznad 300 m. označen je tamnije.

(Topografska snimka autorova).

<sup>6)</sup> Glasnik hrvat. prirod. društva, **31**, 232 (1919).    <sup>7)</sup> Ibid., **31**, 236 (1919).

Terma u Velikoj leži na  $45^{\circ} 28' 6''$  sjev. širine i  $17^{\circ} 39' 40''$  ist. dužine od Greenwicha (Cf. specijalnu kartu 1: 75.000 br. 5859). Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid-hipsometrom iznaša 296 m. Vrelo izvire na granici srednje-triadičkog vapnenca i staropaleozojskih šarenih filita, a smješteno je na sjevernoj strani mjesta na podnožju strmog obronka Topličkog vrha (464 m) na lijevoj strani potoka Toličanke. (Vidi Sl. 1).

Imade tragova, da su toplice kod Velike bile u upotrebi još za turskoga gospodstva<sup>8)</sup>. Među ostalim govori za to i činjenica, da se vrelo spominje pod imenom Ilidža. Prvi sigurni podaci potječu iz druge polovice XVIII. stoljeća. Tako daju *M. Piller* i *L. Mitterpacher*<sup>9)</sup> koji su g. 1782. obišli taj kraj detaljan opis vrela u Velikoj: „Vrelo nalazi se jedva sto stopa od franjevačkog samostana, a izvire u prirodnom bazenu promjera oko deset stopa pod vapnenim brdom. Iz bazena otječe voda u obližnji potok. Vrelo je posve neuredjeno i nenatkrivo. Temperatura vode iznaša  $29^{\circ}$ . Voda je gotovo bez mirisa, a isparena neostavlja nikakva traga“. Poslije spominju vrelo: *E. J. Koch*<sup>10)</sup> i *A. v. Härdtl*<sup>11)</sup>, koji kaže, da mjesto leži u šumovitom planinskom kraju i da u mjestu postoji navodno jedno toplo vrelo sa kupalištem. Vrelo spominje i *V. Klaić* u svojoj geografiji<sup>12)</sup> pod imenom Ilidže i veli za nj, da još nije ispitano. Opširnije opisano je vrelo u „Liječničkom vjesniku“ g. 1894.<sup>13)</sup>: „Do nedavna bila je kupelj smještena u posve neuglednoj zgradi, u kojoj je samo jedan bazen bio. Sadašnji vlasnici gospoštije i kupelji veličke dadoše sagraditi zgradu za kupanje, u kojoj se nalaze tri bazena, a osim toga još nekoliko kabina. Glavna sastojina veličke vode je alaun“. *F. Koch*<sup>14)</sup> navodi za termu u Velikoj, da sadržaje alaun, da joj temperatura iznosi  $27^{\circ}\text{C}$ , ali da nije konstantna, jer je kaptaža izvora tako zapuštena, da se površinska voda djelomice miješa sa termalnom. Službena banjska knjiga iz g. 1922.<sup>15)</sup> kaže o termi u Velikoj: „Postoji jedan obilan iz-

<sup>8)</sup> J. Kempf, Požega, 1910, Str. 8.    <sup>9)</sup> M. Piller - L. Mitterpacher, Iter per Poseganam Sclavoniae provinciam, 1783, Str. 78.    <sup>10)</sup> E. J. Koch, Die Mineralquellen des gesam. österr. Kaiserstaates. 2. izdanje. 1845, Str. 424.    <sup>11)</sup> A. v. Härdtl, Die Heilquellen und Kurorte des österr. Kaiserstaates und Ober-Italiens. 1862, Str. 429.    <sup>12)</sup> V. Klaić, Prirodni zemljopis Hrvatske, 1878, Str. 237.    <sup>13)</sup> Liječ. Vjes. 16, 171 (1894).    <sup>14)</sup> Glasnik hrvat. prirod. društva, 31, 235 (1919).    <sup>15)</sup> М. Т. Лeko—А. Шчербаков—Х. М. Јоксимовић, Лековите воде и климатска места у Кр. С.Х.С. 1922, str. 241.

vor. Temperatura nije tačno mjerena: od prilike 20°C. Kemijski sastav nepoznat. Voda je bistra, nešto slana i kisela i u ustima steže. Lječilište je u primitivnom stanju; sada je kupatilo zapušteno<sup>4</sup>.

Interesantno je, da se kroz literaturu stalno provlači tvrdnja, da termalna voda u Velikoj sadržaje alaun, premda nije nikad bila analizirana. Sadanja analiza utvrdila je, da je ta tvrdnja potpuno bez osnova.

Kad sam g. 1930. obišao termu našao sam sljedeće stanje; Postoje dva vrela, a nad svakim podignuta je zidana zgrada, koje su spojene drvenim natkritim hodnikom. U sjevernoj zgradi nalazi se zidani bazen 5.10 m dugačak (u smjeru NW-SO) i 3.35 m širok (bazen za ženske). Na istočnoj strani bazena, neposredno ispod poda prostorije izbija voda u mlazu. Bazen dubok je ca. 1.50 m. Temperatura vode mjerena dne 4. aprila 1930. iznašala je 28.0°C. Voda je bistra, bez boje, mirisa i okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je 4. marta 1930. Sastav vode prikazuje analiza A (na str. 56).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav **magnezij, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = **8,7**; Mg 2,4, Ca 1,7, HCO<sub>3</sub> 3,6. Reakcija: alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji voda spada među **magnezitne vode** tipa 0,35 (4,4) **M**<sub>56,1</sub> **k**<sub>27,3</sub> **y**<sub>11,1</sub> (S<sub>3,1</sub>).

U južnoj zgradi nalazi se zidani bazen dugačak 5 25 m a širok 4.35 m (bazen za muške). Na sjevernoj strani desno od ulaza 1/2 m ispod poda prostorije izbija jak mlaz vode (2 puta otprilike jači nego u sjevernom bazenu). Osim toga izbija voda i iz poda samog bazena iz jednog četverouglatog obzidanog okvira. Tu izbijaju i mjehurići plinova. Bazen dubok je ca 1.50 m. Temperatura vode mjerena dne 4. aprila 1930. iznašala je 27.9°C. Voda je bistra, bez boje, mirisa i okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Voda za analizu uzeta je 19. marta 1930. Sastav vode pr kazuje analiza B (na str. 57). Radioaktivitet vode određen 4. aprila 1930. iznašao je 0,699 MJ.

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav **magnezij, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = **10,6**; Mg 2,6, Ca 2,0, HCO<sub>3</sub> 4,6. Reakcija: alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji voda spada među **magnezitne vode** tipa 0,44 (5,3) **M**<sub>40,2</sub> **k**<sub>39,0</sub> **g**<sub>10,8</sub>.

## ANALIZA A.

Velika (Sjeverni bazen).

Spec. težina: 1.00044 (kod 0°/0° C); Temperatura: 28,0° C.			
1 kg vode sadržaje:			Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	
<b>Kationa:</b>			
Natrija (Na')	0.004611	0.201	0.201
Kalija (K')	0.001508	0.039	0.039
Kalcija (Ca <sup>++</sup> )	0.03351	0.836	1.672
Magnezija (Mg')	0.02967	1.220	2.440
			4.352
<b>Aniona:</b>			
Hlora (Cl')	0.004851	0.137	0.137
Sulfata (SO <sub>4</sub> '')	0.02813	0.293	0.586
Hidrokarbonata (HCO <sub>3</sub> '')	0.2214	3.629	3.629
			4.352
<b>Koloidalno otopljenih oksida:</b>			
Kretničnog oksida (SiO <sub>2</sub> )	0.02208	0.366	
Aluminijevog oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000818	0.008	
Željeznog oksida (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000783	0.005	
<b>Ukupno:</b>	<b>0.3474</b>	<b>6.734</b>	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate	0.2349		
Isparni preostatak:	0.2357		
<b>Sulfatna kontrola:</b>			
Računom:	0.3021		
Nađeno analizom:	0.3080		
			Na 1.96
			K 0.64
			Ca 14.27
			Mg 12.63
			Cl 2.07
			SO <sub>4</sub> 11.97
			CO <sub>3</sub> 46.38
			SiO <sub>2</sub> 9.40
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.35
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.33
			100.00
			Sallnitet (u 1000 dijelova vode) 0.2349

## ANALIZA B.

Velika (Južni bazen).

Spec. težina: 1.00042 (kod 0°/0° C); Temperatura: 27.9° C.

1 kg vode sadrži:

Preračunano  
u postotcima  
krute tvari

jona:	grama:	milimola:	milivala:	
<b>Kationa:</b>				Na 4.472
Natrija (Na <sup>+</sup> )	0.01318	0.5730	0.5730	K 0.5867
Kalija (K <sup>+</sup> )	0.001729	0.0442	0.0442	Ca 14.01
Kalcija (Ca <sup>++</sup> )	0.04128	1.030	2.060	Mg 10.72
Magnezija (Mg <sup>++</sup> )	0.03158	1.299	2.598	Sr 0.0737
Stroncija (Sr <sup>++</sup> )	0.0002173	0.0025	0.0050	Ba 0.0102
Barija (Ba <sup>++</sup> )	0.0000300	0.0002	0.0004	Mn 0.0094
Mangana (Mn <sup>++</sup> )	0.0000278	0.0005	0.0010	Zn 0.0155
Cinka (Zn <sup>++</sup> )	0.0000456	0.0007	0.0014	Pb 0.0184
Olova (Pb <sup>++</sup> )	0.0000542	0.0003	0.0006	Cu 0.0099
Bakra (Cu <sup>++</sup> )	0.0000293	0.0005	0.0010	Sn 0.0022
Kositra (Sn <sup>++</sup> )	0.0000064	0.0001	0.0002	Cl 0.8134
			5.285	Br 0.0007
				I 0.0006
<b>Aniona:</b>				So <sub>4</sub> 10.21
Hlora (Cl <sup>-</sup> )	0.002397	0.0676	0.0676	Co <sub>3</sub> 46.67
Broma (Br <sup>-</sup> )	0.0000020			SiO <sub>2</sub> 12.02
Joda (I <sup>-</sup> )	0.0000017			TiO <sub>2</sub> 0.0173
Sulfata (SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> )	0.03008	0.3131	0.6262	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1191
Hidrokarbonata (HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup> )	0.2801	4.591	4.591	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1310
			5.285	100.00
<b>Koloidalno otopljenih oksida:</b>				
Kreemičnog oksida (SiO <sub>2</sub> )	0.03543	0.5876		
Titanovog oksida (TiO <sub>2</sub> )	0.0000510	0.0006		
Aluminijevog oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000351	0.0034		
Željeznog oksida (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000386	0.0024		
				Salinitet (u 1000 dije- lova vode) 0,2947
<b>Ukupno:</b>	0.4370	8.517		
Hidrokarbonati preračuna- ni u karbonate:	0.2947			
Isparni preostatak:	0.2934			
<b>Sulfatna kontrola:</b>				
Računom:	0.3782			
Nađeno analizom:	0.3781			

Analize A i B pokazuju da je voda u oba vrela istog karaktera, ali nije posve identična. Postojeće se razlike vjerojatno moraju pripisati zapuštenoj i nepodesnoj kaptazi, zbog čega dolazi do miješanja sa površinskom vodom.

Poslije je kupatilo sve više propadalo, a g. 1934. zamolila je velička općina bansku upravu u Zagrebu, da se kupalište Velika briše iz popisa kupališta i da se dozvoli upotreba termalne vode u industrijske svrhe.

Iz analize B razabire se, da je termalna voda u Velikoj slabo mineralizirana, ali da je relativno jako metalizirana t.j. da sadrži relativno znatne količine teških metala (olova, cinka i bakra), koje bi mogle i farmakološki da djeluju. Farmakologija malih količina teških metala (njihovog t. zv. oligodinamskog djelovanja) još je u zametku, ali su postignuti već dosad značajni rezultati. Već je g. 1914. *R. Glenard*<sup>16)</sup> izrazio misao, da bi razni metali, koji u mineralnim vodama dolaze u malim količinama (germanij, bismut, kobalt, hrom, kositar, galij, berilij, molibden i dr.) često mogli da inadu terapeutsko djelovanje. Kasnije *K. Spiro*<sup>17)</sup> upozorio na činjenicu, da mnogi elementi, kojima dosad biokemija nije posvećivala naročitu pažnju, dolaze u životinjskom organizmu kao normalna sastojina kao na pr. bakar, cinak, kositar, arsen, fluor, brom, jod, mangan, olovo i dr. Kod nekih životinjskih vrsta dokazana je i prisutnost vanadija, stroncija, bora i selen. Po *W. Heubner* u<sup>18)</sup> su mangan i bakar za život neophodno potrebiti i to u prvom redu kao katalizatori u organizmu, dok je za cinak pitanje još neriješeno. Osim toga već su sada neki od teških metala našli i terapeutsku primjenu (bakar kod anemije, kositar kod furunkuloze, olovo kod karcinoma, vanadij kao antisifilitikum itd.). Pri tom se terapeutsko djelovanje očituje već kod vrlo malih upotrebljenih količina. *W. Pfannenstiel* i *H. J. Jusatz*<sup>19)</sup> našli su, da se nakon uzimanja nekih mineralnih voda, koje sadržaju teške metale, povećaje baktericidno djelovanje krvi, pa prema tome i imunitet organizma prema raznim infekcijama. Iz toga se vidi, da i kod termalne vode u Velikoj moramo da očekujemo specifično oligodinamsko djelovanje teških metala. Medicinskoj upotrebi vrela međutim smeta

<sup>16)</sup> La Presse Médicale, 1914, cit. po: Chem. Zentr. 1927, 1, 765.

<sup>17)</sup> Deut. Med. Wochenschr. 51, 633 (1925). <sup>18)</sup> Verh. deut. Ges. f. inn. Med. 1933, 254. <sup>19)</sup> Z. exper. Medizin, 90, 540 (1933).

mного činjenica, da vrelo nije valjano kaptirano i da poradi toga dolazi do miješanja sa površinskom vodom. Relativno niska temperatura vode (28°C) ne pogoduje upotrebi za kupelji. Tome bi se svemu moguće moglo doskočiti racionalnom kaptazom, eventualno i pomoću bušenja. Kako su za to potrebna znatna finansijska sredstva, nema dakako za sad nikakvog izgleda, da bi terma u Velikoj mogla dobiti veći balneološki značaj.

Interesantniji su rezultati, koji analiza termalne vode u Velikoj daje u pogledu tektonike Papuka. Iz analize B razabiremo da od teških metala u vodi dolaze u značajnijim količinama cink i olovo, dakle metali, koji su karakteristični za alpinsku metalizaciju. U uvodu već smo istakli, da stratigrafska istraživanja upućuju na to, da je rasjed, na kome se javlja terma u Velikoj nastao vjerovatno u gornjem miocenu. Analiza termalne vode u Velikoj daje nam sada i geokemijski argument u potkrepu te pretpostavke. Kako se pak alpinska (Zn, Pb) metalizacija ne javlja u samom užem području alpskog boranja već tamo, gdje su zbog alpskih orogenih procesa popucali stariji masivi kao na istočnoj strani francuskog centralnog plateau-a, u sjeverozapadnoj Njemačkoj i u istočnim Alpama, to nam je prisutnost cinka i olova u veličkoj termalnoj vodi jedan dokaz više u prilog pretpostavci, da je Papuk dio jednog starijeg masiva. Kako pak u vodi nalazimo i tragove variscijske (Sn) i kaledonske (Cu) metalizacije, do koje je došlo na sličan način, mogli bi zaključiti, da je Papuk dio arhajskog masiva, koji pretpostavljamo dalje na zapad u Zagrebačkoj i Samoborskoj gori, a naslućujemo ga još dalje prema zapadu u Pohoriju.

## Zusammenfassung

### Chemische Analyse des Thermalwassers in Velika

von

Stanko Miholić.

Das Thermalwasser in Velika in Slavonien, das seit dem XVIII. Jahrhundert gelegentlich als „Alaunwasser“ zu Heilzwecken gebraucht wurde, wurde zum ersten Male analysiert. Es bestehen zurzeit zwei Quellen, von den beide untersucht wurden. In der



südlicheren, ergiebigeren Quelle wurden folgende Bestandteile bestimmt: Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Mangan, Zink, Blei, Kupfer, Zinn, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrokarbonate, Kieselsäure, Titansäure, Aluminium- und Eisenoxyd. Es zeigte sich, dass die Auffassung es handle sich um ein Alaunwasser irrig war. Das Wasser zeichnet sich durch relativ geringe Mineralisation und ziemlich starke Vererzung, die dem alpinen Typus entspricht, aus. Die Radioaktivität beträgt 0,699 ME. Infolge der primitiven und verwarlosten Fassung tritt dem Mineralwasser auch Tagwasser zu, was zu Schwankungen in der Temperatur und Zusammensetzung führt.

Hemjski Institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 10 juna 1935.

## **Из Хемиског друштва Кр. Југославије.**

### **Извештај Главне Управе.**

23 јуна 1935 год. одржана је у Крушевцу Главна Годишња Скупштина Хемиског Друштва Кр. Југославије, у присуству више од 60 делегата и чланова из Београда, Скопља и Крушевца. Скупштини је претседавао г. инж. Коста Тодоровић, проф. унив. а за секретаре су изабрани гг. др. Радомир Николић и инж. Стеван Гајић.

На почетку скупштине је одана пошта успомени неумрлог Витешког Краља Александра.

Затим је г. Стеван Гајић прочитао свој реферат „Организација одбране цивилног становништва од хемиских нападах сретстава за евангуелски случај рата“. Истичући велику важност правилне организације цивилног становништва, референт предлаже оснивање већег броја инструкторских школа у којима би се из сваког краја обучавали инструктори (хемичари, лекари, апотекари и др.) за даље поучавање становника.

Г. Аца Поповић је изнео стање организације одбране у Скопљу и околини, после чега је отворена дискусија. Г. Божа Тежак износи своје мишљење по томе питању и предлаже да се одржава само једна инструкторска школа, кроз коју би пролазили сви инструктори. После дуже дискусије у којој су учествовали гг. Тома Максимовић, Стеван Гајић, Чедомир Јенић, Радмила Ивановић, Александар Леко и Светолик Дреновац, Скупштина је примила једногласно следећу резолуцију:

1. Главна Годишња Скупштина Хемиског Друштва Кр. Југославије једногласно утврђује велики значај правилне организације пасивне одбране цивилног становништва од хемиских нападах сретстава.

2. Констатује да се напори власти и других установа у томе правцу морају још повећати, да би били довољни да се један тако важан националан и стручан посао изврши са успехом, и да је неопходно потребно још активније радити на томе послу, нарочито уз сарадњу стручних лица.

3. Препоручује се Хемиском Друштву Кр. Југославије, да активно сарађује на томе послу и да покуша да као позвано стручно тело утиче на правилно извођење потребне организације.

Затим секретар Главне Управе чита годишњи извештај Главне Управе о њеном раду, који у изводу гласи:

Главна Управа Хемиског Друштва Кр. Југославије радила је нарочито на организацији самога Друштва, организацији нових секција и на увођење нових правила у живот.

Организована је нова секција у Скопљу, која има 20 редовних чланова. У току су преговори за оснивање секције Крагујевац и секције Нови Сад. Стварањем нових секција, по мишљењу Главне Управе, Друштво ће ојачати, а мање групе у склопу Друштва моћи ће да раде и да се развијају према својим локалним потребама.

Хемиско Друштво Кр. Југославије има данас 277 редовних и 2 ванредна члана, од којих 231 чланова (редовна и ванредна) припадају секцији Београд, 28 чланова секцији Крушевац-Обилићево и 20 чланова секцији Скопље.

Из извештаја благајника Главне Управе се види да је Друштво у току прошле године располагало са сумом од 10.128.—дин. Од тога се налазе код Држ. Хипотекарне Банке 8.628.—дин. на име фонда пок. др. Марка Т. Леко и 500.—дин. на име фонда пок. инж. Ђорђа Бугарског, и 1000.—дин. од чланских улога секције Београд. Трошкови Главне Управе изнели су 624. 50 дин. Према томе благајна Главне Управе располаже са сумом од 9.503. 50 дин.

После извештаја Надзорног одбора, Главна Скупштина даје једногласно разрешницу Главној Управи за рад у прошлој години.

После одмора од 5 минута приступа се бирању Главне Управе и на предлог г. Томе Максимовића, Главна Скупштина бира једногласно следећу Управу:

Претседник: инж. Коста Н. Тодоровић

Подпретседници:

др. Фран Бубановић

дипл. хем. Милан Тодоровић

Секретар: др. инж. Панта Тутунџић

Пом. секр. инж. Гојко Влајинац

Благајник: инж. Зора Марковић

Надзорни одбор:

проф. Аца Станојевић, др. Влада Седелиновић, инж. Кајетан Павлетић

Заменици чланова Надзорног одбора:

дипл. хем. Аца Поповић

дипл. хем. Павча Настић.

По завршеном избору одржао је предавање претседник Главне Управе г. инж. Коста Тодоровић „О улози хемичара у нашој земљи“. Предавач је у свом предавању изнео развој индустрије пре рата, значај хемичара и њихова улога у развоју индустрије после рата, као и значај нове царинске тарифе. Третирајући питање запослења странаца у нашој индустрији, констатује да је спрема и радна способност наших хемичара у сваком погледу задовољавајућа. На завршетку својих излагања изјављује да је Хемиско Друштво водило и да ће водити рачуна о положају и о стању својих чланова.

Г. Божа Тежак критикујући рад Хемиског Друштва поставља питање о спајању Хемиског Друштва Кр. Југославије — Београд и Југословенског

Хемиског Друштва — Загреб. После дискусије у којој учествују гг. Тома Максимовић и Коста Тодоровић, изјављује г. Тодоровић да је од стране Хемиског Друштва Кр. Југославије — Београд учињено све што је било могуће да до тог спајања дође.

По питању улога секција за потребе Главне Управе, решено је једногласно да свака секција даје Главној Управи по 20.— дин. по сваком члану, за идућу радну годину.

На основу предвиђеног годишњег прихода од 6000.— дин. утврђен је буџет Главне Управе за идућу годину од 5000.— дин.

По завршетку рада претседник захваљује делегатима и члановима и закључује Скупштину.

### Извештај секције Београд

Београдска секција Хемиског Друштва Кр. Југославије одржала је 17 априла 1935 своју редовну главну скупштину, на којој је управа секције поднела извештај о раду у 1934 год.

Секција, која је од главне управе друштва примила у дужност, да издаје друштвени часопис, издала је у прошлој години Гласник у четири свеске за 15 оригиналних научних радова експерименталног карактера 2 реферата, 3 извештаја и једном рецензијом на укупно 230 страна. Према 1933 години број се оригиналних научних радова смањио са 25 на 15, а број страница са 235 на 230.

Број чланова Београдске секције, који је прошле године износио 225, повећао се за 6 чланова, па сад износи 231.

У прошлој друштвеној години одржала је Београдска секција 4 редовне месечне седнице, на којима је одржано 5 предавања. Предавали су: проф. А. Станојевић „Изложба и конгрес за примењену хемију и технологију“; проф. др. П. Тутунџић „Електромоторно искоришћење сагорљивих материја“; проф. др. Н. Пушин „Равнотеже у бинарним системима састављеним од нитрата алкалних метала“; др. С. Михолић „Јодне воде“ и проф. др. П. Тутунџић „Једновремена катодна и анодна поларизација разних електрода“.

Београдска секција упутила је Управи града Београда представку ради реорганизације одбране цивилног становништва од напада из ваздуха.

Сем тога секција је изабрала комисију, којој је стављено у дужност, да изради дефиницију, ко се има сматрати хемичаром. Комисија је предложила следећу дефиницију, са којом се је управа секције сагласила: Хемичаром имају се сматрати сви они, који су на нашим универзитетима постигли диплому хемичара на филозофском факултету, диплому инжењера хемије или технологије или докторат из хемиске струке на филозофском или техничком факултету, даље сви они, који су на ком факултету у иностранству постигли аналогну диплому или докторат, и исту нострифицирали на једном од наших факултета.

Из извештаја благајника види се, да је од претпрошле године остало у благајни дин. 13.776.50, док је у прошлој години сакупљено дин. 11.110, што чини укупно дин. 24.886.50. Издаци у прошлој години изнели су дин.

17.319.20. На крају друштвене године остаје према томе у благајни див. 7.567.30.

На скупштини је једногласно изабрана нова управа:

Претседник: инж Душан Томић

Подпретседници:

др. Александар Леко

др. Вукић Мишовић

др. Станко Михаилић

Секретари:

др. Јелена Ђорић

инж. Велибор Митровић

Благајници:

инж. Владета Гајић

Чланови управног одбора:

др. Дејан Делић

дипл. хем. Михајло Марић

инж. Душан Исаковић

др. Момчило Мокрањац

инж. Ђорђе Николајевић

дипл. хем. Нићифор Јовановић

дипл. хем. Јован Валдман

инж. Павле Христић

инж. Марко Инђић

др. Панта Тутунџић

инж. Милутин Вукадиновић

др. Радомир Николић

инж. Миодраг Кановић

дипл. хем. Светозар Јовановић

инж. Миодраг Стајевић

др. Стеван Николић

инж. Миро Арсенијевић

Надзорни одбор:

Претседник: дипл. хем. Миша Николић

дипл. хем. Светолик Дреновац

инж. Емилија Лукић

Редакцијони одбор:

Уредник: др. Никола Пушин

Пом. уредника: др. Радивоје Живадиновић

Секретар: инж. Славко Рашајски

Чланови:

др. Фран Бубановић

др. Александар Леко

др. Макс Самец.

За делегате Београдске секције на главној скупштини друштва у Крушевцу изабрани су: др. Никола Пушин, проф. Аца Станојевић, дипл. хем. Светолик Дреновац, инж. Павле Христић, др. Александар Леко, инж. Милутин Вукадиновић, дипл. хем. Даница Станковић, др. Влада Седелиновић, инж. Миодраг Стајевић, инж. Иванка Николајевић, инж. Душан Исаковић, др. Павле Јовановић, инж. Стеван Илић, инж. Властимир Ивковић, инж. Владета Гајић, инж. Драгутин Урошевић, инж. Милена Берић, др. Радомир Николић, др. Момчило Мокрањац, инж. Миро Арсенијевић, инж. Ђорђе Николајевић, инж. Љубица Арсин, инж. Андреја Главаш.

### Извештај секције Крушевац—Обилићево.

Рад секције Крушевац—Обилићево у прошлој години кретао се у два правца:

1. Рад на сталешким питањима, за побољшање и осигурање положаја у служби и успелење колега без службе.

2. Рад на одржавању популарних предавања ван друштва намењених за ширу јавност и одржавању чисто стручних реферата у самоме друштву.

Први рад се кретао највише у смеру да осигура редовну исплату додатка на опасну службу. У том смислу чињене су разне писмене представке на меродавне факторе, све док није постигнут позитиван резултат.

Рад на одржавању предавања и стручних реферата био је следећи: Инж. Бранко Поповић одржао је два популарна предавања у Градачку (Босна), једно „О нападу са хемиским убојним сретствима“, а друго „О одбрани и практичној организацији одбране од напада са хемиским сретствима“. Оба предавања била су добро посећена. Инж. Тома Максимовић одржао је на скупштини секције Ниш У. Ј. И. и А. у Крушевцу једно предавање „О хемиским нападним сретствима“ односно о разним могућностима напада са хемиским сретствима и могућностима одбране. Инж. Грга Руконић у кругу секције је одржао два реферата „О експлозивима“, у којима ће нарочито бавио новјим експлозивима, особито пентаеритриттетранитратом као једним од најмодернијих експлозива. Дипл. хем. Милан Тодоровић одржао је такође у кругу секције два реферата „О валенци“ тумаченој на бази коваленце.

На дан 13 априла 1935 год. секција је одржала своју годишњу скупштину у једногласно изабрала нову Управу:

Претседник: инж. Тома Максимовић

Подпретседник: дипл. хем. Милан Тодоровић

Секретари:

инж. Стеван Гајић                      инж. Милија Ненадовић

Благајник: инж. Бранко Поповић

Надзорни одбор:

Претседник: инж. Живојин Цветковић

Чланови:

инж. Ђорђе Петровић                      инж. Грга Руконић

### Извештај секције Скопље.

На дан 16 априла 1935 год. одржали су хемичари из Скопља седницу на којој су решили да оснују секцију Хемиског Друштва Кр. Југославије са седиштем у Скопљу. Обавештавајући Главну Управу у Београду о стварању секције истовремено су послали и листу ново изабране управе.

Претседник: др. М. Ph. Крста М. Ставрић

Подпретседник: др. Дезидер Кениг

Секретар: дипл. хем. Радмила Ивановић

Благајник: др. Јосиф Јанчуловић

Надзорни одбор:

дипл. хем. Ђура Микиељ                      дипл. хем. Сениша Војиновић

# Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије

## Секција Београд.

1. Алтарац Силвије, др., Пантовчак 2, Загреб.
2. Анђелковић-Драгићевић, инж. Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.
3. Аранђеловић-Мишић Милица, дипл. фарм., Кр. Фердинанда 9, Београд.
4. Арсенијевић Миро, инж. Мин. трг. и инд., Милоша Великог, Београд.
5. Арсинова Љубица, инж. Хем. Лаб. Дир. Држ. Желез. Ст. Монопол 7, Београд.
6. Бајдалаков Виктор, дипл. хем., Пољопр. Станица Топчидер—Београд.
7. Бајић Даница, проф. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
8. Барух Исак, инж., Београд
9. Безуховић Даница, инж. Од. царина, Мин. финансија, Београд.
10. Белић Олга, дипл. хем. III жен. гимн. Јакшићева ул. 2/IV, Београд.
11. Бељајев Никола, инж., Маршала Пилсудског 49-а, Београд.
12. Бељајев Сергије, инж., Миљковића ул. 7, Зајечар.
13. Берић Милена, инж., Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул., Београд.
14. Бертелс Андрија, дипл. хем., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
15. Бесарић Риста, др. инж., Пољопривредни фак. Београд—Земун.
16. Биримиша Божа, инж., Дом Народног Здравља, Пећ.
17. Благојевић Богдан, инж. Студеничка 41, Београд.
18. Божовић Јован, инж., Цетињска 1, Београд.
19. Борисављевић Петар, дипл. хем., Кр. Милана 6, Београд.
20. Бошковић Наталија, инж. Од. Царина, Мин. фин. Војводе, Драгомира ул. 4, Београд.
21. Брунети Владимир, проф. Унив., Косовска 14, Београд.
22. Бубановић Фрав. проф. Унив., Медец. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
23. Будисављевић Будиша, канд. инж. Далматинска 7, Београд (ванредни члан).
24. Бујас Фрањо, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
25. Бујас-Јанковић Ставка, дипл. хем., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Жел. Ст. Монопол 7, Београд.
26. Вајић Божидар, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
27. Валдман Јован, дипл. хем. О. Х. Л., Југовића ул., 1, Београд
28. Васиљевић Коста, инж., Београдски Водовод, Београд, Беле воде.
29. Вељковић Радомир, инж., Београд, Јованова 46/1.
30. Венгер Леополд, инж. Вајфертова пивара, Београд.
31. Влајинац Гојко, инж., Крунска ул. 63, Београд.
32. Вукадиновић Милутић, инж., Х. Л. Дир. Држ. Жел., Дг. 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., Хем. Лаб. Мин. војске и морн. Београд,
37. Греговић Душав, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд
38. Греговић Олга, инж., В. Т. З. Крагујевац.
39. Громовић Ђура, инж. В. Т. З. Крагујевац.
40. Даманскиј Александар, др. Кн Милетина 49, Београд.
41. Дежелић Младен, др. Хем. Лаб. Универзитета, Штросмајеров трг 14, Загреб.
42. Делић Дејан, др., Пољопривредна Станица, Београд—Топчидер.
43. Демајо Аврам, инж. Држ. Кож. Шк., Високо-Сарајево.
44. Диздар Зденко, инж., Дубровачка ул. 4, Београд.
45. Драговић Лепосава, инж. Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
46. Дреновац Светолик, дипл. хем., Г. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
47. Дрозин Алексије, дипл. хем. суплент гимн. Подгорица.
48. Друецка Олга, дипл. хем., В. Т. З. Крагујевац.
49. Ђаја Иван, проф. Унив., др., Физиолошки Завод Унив-та, Краљев Трг. Београд.
50. Ђелинео Стеван, др. Физиол. инст. Унив-та, Београд.
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. Замечник Јурај, инж. Ср. Пољопривредна Школа, Ваљево.
57. Зега Каролина, дипл. хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
58. Златановић Јован, инж., Бела Паланка.
59. Зупанец Рада, инж., Хигијенски Завод, Бања Лука.
60. Ивановић Василије, инж., Св. Димитрија 1, Цариброд.
61. Ивковић Властимир, инж., Кн. Милетина ул. 48, Београд.
62. Игњатовић Јосип, инж., В. Т. З. Крагујевац.
63. Илић Александар, инж., Фабрика Соде, Лукавац (Босна).
64. Илић Александар, инж., Ниш.
65. Илић Јован, дипл. хем. II гимн., Сарајево.
66. Илић Милан, инж., Палата Академије Наука, Београд.
67. Илић Славко, инж., Београд.
68. Илић Стеван, дипл. хем., Косовска Митровица Тгерџа Mines Ltd. Звелан.
69. Инђић Марко, инж. Струмичка 50, Београд.
70. Исаковић Душав, инж., Х. Л. Дир. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
71. Јанчић Милош, кап. I кл. Гл. Војна Болница, Београд.
72. Јовановић Божидар, инж., Х. Л. Д. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
73. Јовановић Бора, инж., Солана Крека, Тузла
74. Јовановић Боривоје, инж., Фабрика Шећера, Београд, Чукарица.
75. Јовановић Драгољуб, проф. Ун. Инст. за Радиологију, Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
76. Јовановић Милан, инж., Курсулина ул. 31, Београд.
77. Јовановић Нићифор, дипл. хем. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог ул. Београд.
78. Јовановић Павле, др. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
79. Јовановић Светозар, дипл. хем., Хем. Инст. Унив. Краљев Трг, 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. Каповић Миодраг, инж., Г. Дир. Царина, Мин. Фин. Милоша Велик. Београд.
83. Каракушевић Ђорђе, инж. Хигијенски Завод, Нови Сад.



84. Кикић Мерица, инж., Скерлићева ул. 20, Београд.  
 85. Ковач Дезидер, инж. Инд. Уља д. д. Копривница  
 86. Ковачевић Олга, дипл. хем., Од. Царин. Мин. Фин., Војводе Драгомира 4, Београд.  
 87. Којић Слободан, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.  
 88. Колар Драгутин, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.  
 89. Конфино Самуило, инж., Кр. Петра ул. 7, Београд.  
 90. Космајенко Константин, инж.,  
 91. Костић Александар, инж., Пиротехника, Сарајево.  
 92. Кунст Бланка, инж., Дом Народног Здравља, Крагујевац.  
 93. Ладањ Дионис је, инж., Бријанова ул. 7, Београд.  
 94. Лалић Милорад, инж., Тополска ул. 5, Београд.  
 95. Лебедев Сергеје, дипл. хем., Хем. Институт Унив., Краљев. Трг. Београд.  
 96. Леко Александар, проф. Унив., Варшавска 21, Београд  
 97. Лешањ Бура, инж. Хем. Лабор., Бор.  
 98. Лиозин Владимир, дипл. хем., Истарска 30, Београд.  
 99. Лисовски Михаило инж., Кр. Милутина 39, Београд.  
 100. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг, Београд.  
 101. Лукић Емилија, дипл. хем. Општина ка Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.  
 102. Мавренчић Александар, инж, Мељска цеста 64, Марибор.  
 103. Макуц Олга, др., Гундулићева 31, Загреб.  
 104. Макуц Јосип, проф., Гундулићева 31, Загреб.  
 105. Марјановић Божијар, инж., Ковница А Д., Београд—Сењак.  
 106. Марић Михајло, дипл. хем., Катићева 4, Београд.  
 107. Марјановић Божа, инж., Солана Крека, Тузла.  
 108. Маџковић Зора, инж. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.  
 109. Матавуљ Петар, проф. Унив., Хем. Инст. Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.  
 110. Матић Радомир, инж. фабрика дувана, Ниш, Црвени Крст,  
 111. Маширевић Ђорђе, инж, фабрика хартије, Вевче, Дравска бан.  
 112. Медин-Милошевић Никосава, дипл. хем., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.  
 113. Микшић Јосип, др., Мед.-Хемиски Завод, Загреб, Шалата.  
 114. Милетић Љубомир, инж., Тиршова 5, Земун.  
 115. Милић Миленко, дипл. хем. Миодрага Давидовића 28, Београд.  
 116. Милојковић Бранко, дип. хем., Благојевић Камен, п. Кучево (Св. Варвара).  
 117. Мирков Ко велије, инж., Цара Николе 31, Нови Сад.  
 118. Митровић Велибор, инж., Кнез Данилова 15 I, Београд.  
 119. Митровић Љубиша, инж., Митровица, Герџа Mines Ltd. Звечан.  
 120. Митровић Никола, инж. Хем. Лаб. Држ. Монопола, Клемансоа ул. Београд.  
 121. Михајловић Бисенија, инж. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.  
 122. Мишовић В. М. др., Хем. Лаб р. Унив., Краљев Трг, Београд.  
 123. Михаилић Станко, др., Молерова 54, Београд.  
 124. Мишин-Лебедев Зорка, дипл. хем., Држ. Хем. Лаб., Кр љз Милутина 25, Београд.  
 125. Младеновић Милош, др., Хем. Институт, Штротсмајеров Трг, 14, Загреб  
 126. Младеновић Милутин, инж, Задарска ул. 6, Београд.  
 127. Мокрањец Момчило, др. Опш. Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.  
 128. Мундрић Глиша, др., Хем. Лаб. Упр. Монопола, Београд.  
 129. Најгебауер Виктор, инж. Поџопр. Станица, Топчидер, Београд  
 130. Николајевић Војислав, инж, Хем. Лаборатор. Команде Ваздухопловства, Петроварадин.  
 131. Николајевић Ђорђе, инж, Царице Милице 9, Београд.  
 132. Николајевић Иванка, инж., Опш. Хем. Лаб., Југовића 1. 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., Дестилација нафте, Цапраг.  
 137. Николић Мирослав, дипл. 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, Земул.  
 141. Николић Миодраг, инж., Драже Павловића ул. 5, Београд.  
 142. Нинић Никша, инж., Хем. Лабор. Г. Држав. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.  
 143. Новаковић Вукосава, дипл. хем., Хем., Лаб. Држ. Желез. Ст. Монопол 7, Београд.  
 144. Олејников Фјодор, инж., Лаб. Мин. Грађевине, Београд.  
 145. Павловић Милош, инж., Selection Trust, Косовска Митровица.  
 146. Пајевић Милан, инж., Страхинића Бана 69, Београд.  
 147. Пастељ Владимир, професор гимназије, Лесковац.  
 148. Пејчић Драгомир, инж., Маршал Пилсудски ул. 49, Београд.  
 149. Петрак Слава, инж., Кос. Митровица, Терџа Mines Ltd. Звечан.  
 150. Петровић Божидар, др. Ген. Дир. Цар. М. н. Фин., Милоша Велик. ул. Београд.  
 151. Пешић Бранко, др., Мин. Пољопривреде, Београд.  
 152. Пијтер Томислав, др. Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.  
 153. Подбрежник Фраг, др., Поенкареова ул. 25/IV, Београд.  
 154. Поповић Атанасије, инж., Београд.  
 155. Поповић Божидар, инж., Теслић, Врбаска бановина.  
 156. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд.  
 157. Поповић Петар, дипл. хем. Ср. Техн. Школа, Бранкова 30, Београд.  
 158. Прикић Брана, инж. Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син., Карабурма, Београд.  
 159. Прикић Душан, инж., Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син., Карабурма, Београд.  
 160. Протић Драгиња, инж. Упр. за Зашт. Индустр. свој. Мин. Трговине, Милоша Великог, Београд.  
 161. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.  
 162. Пујић Ангелина, дипл. хем., Ђуре Даничића 13, Београд.  
 163. Пушин Никола, професор Унив., Молерова 54, Београд.  
 164. Радековић Иван, дипл. хем., Кос. Митровица, Терџа Mines Ltd. Звечан.  
 165. Разојчић Милка, инж., Грлица 6, Сарајево.  
 166. Радојевић Оливера, инж., Карнеџијева ул., Београд.  
 167. Радоњић Љубинка, инж., Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.  
 168. Рајтер Иван, проф. д., Клаићева 11 В, Загреб.  
 169. Ракар Златко, инж., Београд.  
 170. Ранчић Правдољуб, инж., Лаб. Мин. Грађевина, Београд.  
 171. Рашајски Славко, инж., Техн. факултет, Београд.  
 172. Режек Адолф, дипл. хем., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.  
 173. Ршовска Једвига, др., Економ. Од. Дир. Држ. Жгљ., Београд.  
 174. Риковски Илија, др., Хем. Инст. Пољ. пр. факултет, Земул.  
 175. Ружичка Стеван, др., Вишеградска 7, Београд.  
 176. Савић Всеволод, инж. Кн. Михајлова 12, Г. Кон А. Д. Београд.  
 177. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.  
 178. Сјемец Макс, проф. универз. Љубљана.  
 179. Седелиновић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.  
 180. Сидоренко С., дипл. хем. Дом Народног Здравља, Нови Пазар.  
 181. Симић Душан, инж., В. Т. З. Крагујевац.  
 182. Симоновић Љубомир, дипл. хем. У. Г. Б. Мутапова 9/1, Београд.  
 183. Смиљанић Мирољуб, инж. Кр. Томислава 34, Београд.  
 184. Соколовић Адам, проф. Ср. д. Техн. Школа, Загреб.  
 185. Сонцов Сергеје, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.

186. Стајевић Миодраг, дипл. хем. Хем. Лаб. Мин. војске и морн., Београд  
 187. Стајић Војислав, инж., Загребачка ул 7, Београд.  
 188. Станковић Даница, дипл. хем., Одељ. Пореза Мин. Фин., Милоша Вел. Беог, ад.  
 189. Ставојевић Аца, проф., ул. Капетан Завишића (Предграђе Краљице Марије), Београд.  
 190. Ставојевић Јулка, дип. хем, Упр. за Зашт. Индустр. Свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.  
 191. Ставојевић Љубица, др., Капетан Мишина 13, Београд.  
 192. Стевановић Олга, инж., Страхињина Бана 82/1, Београд.  
 193. Степановић Стеван, инж.  
 194. Стефановић Душан, инж. Од. пореза Мин фин. Београд.  
 195. Стефановић Ђорђе, др, Чика Љубина ул 6/III, Београд.  
 196. Стефановић Милица, проф. Држ. Трг. Акад., Београд.  
 197. Стефановић Михајло, инж., Солана Крека—Тузла.  
 198. Стојановић Озрен, др., „Изис“, Загребачка ул., Београд.  
 199. Стојковић Синиша, проф., Рига од Фере ул. 7, Београд.  
 200. Стојшић Светолик, инж. фабр. шећера—Ђуприја.  
 201. Стрелцов Лав, инж., Фабрика „Биљана“, Прешернова 14, Београд.  
 202. Струнџалић Алекса, дипл. хем, Хем. Лаб. Царинарнице на Сави, Београд.  
 203. Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића ул. 1, Београд.  
 204. Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8, Београд.  
 205. Томић С. Душан, проф. Унив. Румунска ул. 8, Београд.  
 206. Трајш Едо, Standard Oil Co, Палата Академије Наука, Београд.  
 207. Трамер Ернест, инж., Хигијенски Завод, Сплит.  
 208. Туржански Сергије, студ. Дубровачка 42. Београд (ванредни члан).  
 209. Тутунџић Панта, др. инж., Козјачка ул. 23, Београд, Сењак.  
 210. Урошевић Драгутин, инж., Козјачка ул. 17, Београд, Сењ. к.  
 211. Феђушкин Алексеј, инж., В. Т. З. Крагујевац  
 212. Ферих Матеја, дипл. хем. Хем. Лаб. Штросмајеров Трг 14, Загреб.  
 213. Финци Соломон, инж. др., Јевремова ул. 2, Београд.  
 214. Хајдуковић Радослав, инж., Бановина, Нови Сад.  
 215. Хасанагић Омер, дипл. хем., Хем. Лаб. Царин. на Сави, Карађорђева, Београд.  
 216. Хаџиалић Сафет, инж. Пиротехника, Сарајево.  
 217. Хојман Јолан, др. Хем. Лаб. Мед. фак. Бул. Ослобођења 16, Београд.  
 218. Хоровиц Александар, др., Медводе, Дравска бановина.  
 219. Христић Павле, инж., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.  
 220. Чкоњовић Радмило, инж., Ломина ул. 57/II, Београд.  
 221. Шапкин Алексеје, инж, Водоводна ул. 20, Загреб.  
 222. Шварц Оскар, инж., Вилина Вода 39, Фаб. Асфалта, Београд.  
 223. Шенборн Адалберт, инж., Пољопр. Станица. Топчид р—Београд.  
 224. Шиђански Властимир, инж. Цељска ул. 3, Београд.  
 225. Шилев Александар, инж., Скерлићева ул 22, Београд.  
 226. Шифер Александар, др, Палата Риунионе Београд.  
 227. Шљивић-Радвановић Јелена, др., Београд.  
 228. Шљивић Сретен, др. Физ. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.  
 229. Шокорац Драгутин, инж. пуковник, Мин. Војске и Морн., Београд.  
 230. Шонда Коста, инж., Косовска ул. 5, Београд.  
 231. Шчербаков Алексеје, проф. др Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.

#### Секција Обилићево—Крушевац.

1. Андрић Дејан, инж. Крушевац
2. Бабић Миховил, инж. Крушевац.
3. Белан Антуи, инж.
4. Бешлин Стеван, инж. Крушевац.

5. Ѓајић 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. Невадовић 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. Царић Јурај, инж. Крушевац.
27. Цветковић Живојин, инж. Обилићева ул. Крушевац.
28. Цекић Александар, инж. Крушевац.

### Секција Скопље.

1. Ашер Елио, апотека „Вардар“ Скопље.
2. Благонадеждин Василије, проф. Учитељ. школе, Престољовасл. Петра 45, Скопље.
3. Војиновић Синиша, проф. Вел. медресе, Кр. Александра ул., Скопље.
4. Гаон Мојсисе, Стов. хромних руда Моис Асео, Урошевац.
5. Едвер Храп, Алатини, Радуша—Ханријево.
6. Ивановић Јаков, проф. Учитељ. школе, Скопље.
7. Ивановић Радмила, Хигијенски завод, Скопље.
8. Јавчевски Никола, Војно-Технички Завод, Скопље.
9. Јанчуловић Јосип, Полошка 13, Скопље.
10. Казанецки Никола, Општинска Амбуланта, Скопље.
11. Кениг Дезидер, др. Хигијенски Завод, Скопље.
12. Крањец Марко, Главна Царинарница, Скопље.
13. Максимовић Божидарка, Женска гимн. Принца Андреје 15, Скопље.
14. Микнељ Ђура. проф., Вучитрнска 14/II, коплје.
15. Пиртошек Фридрих, инж., Алатини, Радуша—Ханријево.
16. Поповић Александар, Главна царинарница, Скопље.
17. Ставрић Крста, Војводе Мицка ул. Апотека „Нада“, Скопље.
18. Стевановић Стега, фабр. сапуна „Аеро“, Скопље.
19. Томић Тирило, Учитељ Томина 16, Скопље.
20. Ђирковић Александар. Тргов. Академија, Скопље.



## Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу: проф. Н. Пушкин, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око  $\frac{1}{2}$  стране) и 2) *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  $\frac{1}{2}$  табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,  
„  $1\frac{1}{2}$  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, Kр. Aleksandra ul. 73, Tehn. Fakul., Beograd.

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *izvod* na domaćem jeziku (oko  $\frac{1}{2}$  strane) i 2) *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 beloј deblјoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeа, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

Svaki autor dobija besplatno 50 *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  $\frac{1}{2}$  tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.  
„  $1\frac{1}{2}$  tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

## ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лабораторије да је отворила

**одељење за целокупан лабораториски и фотографски материјал.**

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

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

### Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

Engleska-Jugoslavenska

## DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sircetnu kiselinu jestivu i tehničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, formol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja za impregniranje, čisti kreozot.

Proizvodi na pilani:

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

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

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — ул. Краљице Наталије, 88.

R6544

№ 3 с.р.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 6.

1935.

Свеска 2.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

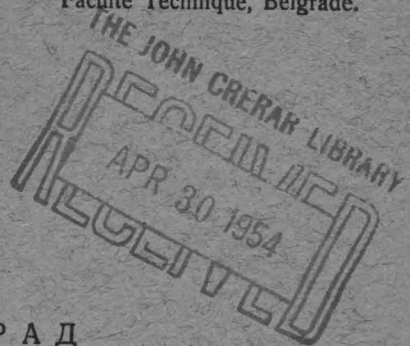
Rédacteur en chef:  
Prof. N. A. PUŠIN.

Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Rédacteur:  
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

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

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



БЕОГРАД  
1935



„Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије“ је једно-  
временно 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.

### С А Д Р Ж А Ј :

	Стр.
<b>В. М. Мићовић:</b> † Сима М. Лозанић . . . . .	73
<b>Adolf Režek:</b> Modifikacija posudice za vrenje na spravi za mikro-ebulioskopsko određenje molekularne težine po Pregl-u . . . . .	111
<b>Adolf Režek:</b> O reakciji glioksala s dimetilhidrorezor- cinom . . . . .	115
<b>Stanko Miholić:</b> Kemijska analiza termalnog vrela u Daruvaru . . . . .	121
<b>Dragutin Strohal:</b> Prerada ugušćene džibre od melase u sipko (praškasto) đubrivo u „džibramid“ . . . . .	131

### Редакциони одбор:

Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Леко, проф. Н. Пушин,  
проф. М. Семец.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 6.

1935.

Свеска 2.

## † Сима М. Лозанић.

Са Симом М. Лозанићем отишао је у гроб не само човек необичне енергије, особите творачке и радне снаге, не само научник најбољих квалитета, не само еминентан професор и наставник, већ и човек који је својим радом и у нашем јавном животу оставио дубоки траг, јер он спада у ред оних јавних радника, који су несебично и без интереса радили и много урадили на добро своје земље и на корист свога народа.

### Живот <sup>1)</sup>

Сима М. Лозанић је рођен 24 фебруара 1847 г. у Београду од родитеља Милоја и Ане. Његова породица је старином из Лозана у Сврљигу, па су зато и прозвати Лозанић када су се преселили у Параћин. Родитељи су му имали осморо деце, од којих су остала у животу троје: Сима и две сестре, а остала су умрла у раној младости — пре десете године живота. Као средњи начелник, његов отац је често премештан из места у место, тако да је он основну школу учио у Кладову, Параћину и Београду, а гимназију у Неготину, Зајечару, Београду и Крагујевцу <sup>2)</sup>. У Велику школу уписао се 1865 г. и то у Правни факултет, који је завршио 1868 г. Тада су правници слушали природне науке

<sup>1)</sup> Као извори за биографске податке служили су нам: *Доживљаји и радови проф. д-р. С. М. Лозанића*, које је он сам написао, даље: *Годишњак Српске краљ. академије*, 8, 134 (1894); 13, 254 (1899).

Сви датуми до Светског рата су по старом календару, а доцнији по новом.

<sup>2)</sup> Гимназија је у то доба трајала седам година па је затим, баш кад је он био у VI разреду, опет сведена на шест. Тако је он у школ. год. 1863/4 свршио у исто време и VI разред и гимназију (cf. „Крагујевачка гимназија“, Београд, 1935).

и хемију. Природне науке је предавао Ј. Панчић, а хемију М. Рашковић. Ове науке слушали су још и техничари. Положивши одлично испите из свих предмета, затражио је стипендију за изучавање агрикултурне хемије, али место ове науке понуђена му је педагогија. Он ту понуду прима и одлази као питомац у Цирих, али тамо не студира педагогију већ хемију.

У Цириху је провео три семестра слушајући и радећи хемију код чувеног професора и научника Ј. Вислиценуса, па затим одлази у Берлин и ту остаје пет семестара код једног од највећих хемичара тога доба, познатог и чувеног научника А. В. Хофмана. Из иностранства се вратио 1872. г. Исте године, после Рашковићеве смрти, постављен је за суплента Велике школе (7 нов.) и то за две катедре: хемије и хемиске технологије. После годину и по дана (24 јуна 1874 г.) унапређен је за професора поменутих наука у истој школи.

Године 1877 оженио се са Станком Пачић с којом је проживео у срећном браку до краја живота <sup>1)</sup>.

После оснивања Српске краљ. академије (1 нов. 1886 г.) постао је прво њен дописни (23 јан. 1888 г.), а нешто доцније прави члан (6 јан. 1890 г.), па је био и њен претседник.

Када је Ђ. Симићу поверено да образује неутралну, ванпартиску владу, он је за своје сараднике узео професоре ондашње Велике школе и то оне који су се били истакли као научници, а нису били политички опредељени или бар не политички експонирани. И од осам његових министара било је пет професора Велике школе.

С. М. Лозанић био је већ тада истакнут научник и познат по својој вредноћи и савесности, а уз то се још од раније бавио привредним проблемима. Стога му Ђ. Симић понуди Министарство народне привреде и он, напуштајући тешка срца Велику школу и своју лабораторију, прима понуду и улази у владу (12 јануара 1894 г.). Та је влада била кратка века. Њу је заменила влада С. Николајевића (23 марта исте године) у којој је С. М. Лозанић био министар иностраних послова. Ни овај кабинет се није дуго одржао. На

<sup>1)</sup> Имали су троје деце: Миљивоја Лозанића, проф. Универзитета и садашњег декана филозофског факултета, г-ђу Ану В. Маринковића и г-ђу Јелену Ц. В. Фротингам.

његово место дошао је кабинет Николе Христића (15 октобра исте године) у коме је С. М. Лозанић постао опет министар народне привреде, али ни ова влада није саставила целу годину дана, већ је отступила 23 јуна 1895 г.

Као министар на расположењу, он је остао све до 11 октобра 1897 г., када је поново ступио у неутралну владу В. Ђорђевића као министар привреде. После Ивањданског атентата на краља Милана (24 јуна 1899 г.), С. М. Лозанић је био против установљавања преког суда и како се у томе није могао сложити са својима друговима у влади, поднео је оставку 30 јула 1899 г. Од тог доба остаје као министар на расположењу све до 20 фебруара 1900 г., када је постављен за посланика у Лондону, а 6 априла 1901 г. стављен је на расположење. Још једном је за кратко време био министар иностраних послова (од 23 децембра 1902 до 23 марта 1903 г.).

У доба када је заузимао ове положаје највише чиновничко звање у земљи било је звање државног саветника. Државни саветник био је у два маха. Први пут још као активни министар постављен је за члана Државног савета 23 јуна 1895 г., а други пут, као активни посланик у Лондону, наименован је за државног саветника 12 фебруара 1901, а 6 априла исте године стављен на расположење.

Поред тога што је био неколико пута члан владе и Државног савета, он је заузимао и многе друге положаје. Тако је био претседник сталне комисије против филоксере, члан Управе фондова, одборник Београдске општине, члан Српског пољопривредног друштва и Главног савеза српских земљорадничких задруга итд. <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> С. М. Лозанић био је члан ових друштава: 1) Немачког хемиског друштва (1871); 2) Српског ученог друштва (1873); 3) Српског пољопривредног друштва (1874), почасни (1927); 4) Српског лекарског друштва, почасни (1874); 5) Српске краљ. академије, прави и бивши претседник (1890); 6) Друштва Св. Саве, утемељач (1890); 7) Друштва Панчић, добротвор (1882); 8) Чешког индустр. хемиског друштва, дописни (1893); 9) Југославенске академије знаности и умјетности, дописни (1894); 10) Главног савеза српских земљорадничких здруга, почасни (1898) и доживотни почасни претседник (1922); 11) Румунског друштва наука, почасни (1899); 12) Главног савеза занатских задруга, почасни (1900); 13) Хемиског друштва, почасни претседник (1922); 14) Удружења југославенских медицинара, почасни (1922); 15) Природословног друштва у Загребу, почасни (1923); 16) Чешке академије наука, дописни (1925); 17) Чешке академије земљоделства, почасни (1928).

Године 1905, када је Велика школа претворена у Универзитет, постављен је за редовног професора Београдског универзитета и за председника привременог универзитетског савета који је имао да изабере прве универзитетске наставнике. Он је у исто време био и први ректор Београдског универзитета.

Од тога доба он стално остаје у Универзитету, тако да је 1922 г. прославио педесетогодишњицу свога наставничког рада. На тој прослави одато му је пуно признање као научнику и јавном раднику. Њој су присуствовали Краљ и Патријарх, председник владе, председник парламента, многи министри, истакнути државници и политичари. Даље претставници обеју наших академија и наших универзитета, његови другови, пријатељи, познаници, поштоваоци и ученици.

Том приликом филозофски факултет га је изабрао за почасног доктора. Он је први од чланова Универзитета коме је та титула подарена <sup>1)</sup>. Његови другови предали су му „Споменицу“, Хемиско друштво изабрало га за почасног доживотног председника, Савез српских Земљорадничких задруга истакао је тим поводом његове заслуге за задругарство, а нешто раније изабрао га за доживотног почасног председника <sup>2)</sup>.

Пенсионисан је 1924 г., а 1927 г. прославио је осамдесетогодишњицу свога живота.

Још од 1922 г. он је почео да се повлачи из јавног живота, а после пензионисања он напушта и Универзитет. Долазио је још једино у Хемиски институт. Последњи његов научни рад је из 1929 г., затим оставља и Хемиски институт и проводи последње године свога живота код своје куће и своје породице, где и даље прати науку читајући научне часописе. Три дана пред своју смрт разговарао је о најновијим научним резултатима са тешким водоником (деуте-

<sup>1)</sup> Од вануниверзитетских лица ту су титулу пре њега добили председник чехословачке републике Т. Масарик и војвода Ж. Мишић.

<sup>2)</sup> За свој јавни и научни рад, С. М. Лозанић је одликован: 1) Сребреном медаљом за храброст (1876); 2) Борачком споменицом (1876); 3) Св. Савом III реда (1889) и I реда (1922); 4) Таковским крстом V (1876); 5) Орденом Милоша Великог III реда (1899); 6) Османлијом I реда (турски); 7) Спаситељем I реда (грчки); 8) Оранж Насау I реда, холандски (1901); 9) Румунском круном I реда (1907).

ријумом); па најзад оставља и породицу и овај свет преселивши се у вечност 7 јула ове године у 6 часова ујутру.

### Рад.

а) *Научни рад.* — Сима М. Лозанић је још као студент свратио на себе пажњу својих наставника не само по одлично положеним испитима, већ и по интересовању за науку. Зато га је Ј. Панчић, још док је био као студент, повео са собом на екскурзију у лето 1866 г. Иначе је на своје екскурзије водио само техничаре<sup>1)</sup>. Та екскурзија је трајала шест недеља и за то време су обишли западни део ондашње Србије. Сврха јој је била прикупљање природнога блага тога дела наше земље.

Колико је предано и својски радио још за време студија види се по томе, што му је Ј. Вислиценус, професор у Цириху, рекао једном приликом: „Нисам имао ђака, који је за један семестар урадио, колико сте ви урадили“<sup>2)</sup>.

У Берлину је још као ђак почео самостално да ради и објавио је прва два своја научна рада. Ускоро је морао да се врати у отаџбину, стипендија му је била истекла, те се није могао одазвати жељи Хофмановој, да и даље настави рад у његовој лабораторији<sup>3)</sup>. Али везе између њих нису престале. Тако му много доцније Хофман шаље своје дело у три свеске<sup>4)</sup> са овим натписом:

1) Од техничара су били на овој екскурзији: Н. Пашић, П. Велимировић, П. Живковић и М. Михајловић, његови школски другови. Са Н. Пашићем био је доцније заједно и у Цириху.

2) Сачувана је књига лабораториских радова које је извео за један семестар у лабораторији проф. Ј. Вислиценуса. Из ње се види, да је за то време свршио: све квалитативне анализе на сувом и мокром путу, сва титриметриска одређивања по Mohr-у и неколико гравиметриских квантитативних анализа.

3) Из тога доба сачувана је фотографија са потписима професора Хофмана и његових десет сарадника, колико их је тада било. Поред С. М. Лозанића од њих су још петорица били професори универзитета и то: E. Sell, J. W. Brühl, Willgerodt, W. O. Atwater и W. Daube, а један је отишао у индустрију — A. Schröder. За осталу тројицу нисмо могли утврдити, шта је с њима доцније било.

4) Zur Erinnerung an Vorangegangene Freunde, gesammelte Gedächtnisreden von Aug. Wilh. von Hofmann (I, II, III). Braunschweig, 1888.

Herrn Professor Sima Losanitch  
mit freundschaftlichem Gruss  
des Verfassers <sup>1)</sup>).

Тако С. М. Лозанић већ потпуно спреман и научно формиран долази у Велику школу и отпочиње свој плодан и опсежан научни рад.

Његов научни рад није из једне уске области хемије, већ се протеже на различне домене њене: органску и неорганску хемију, електрохемију, минералoшко-геолошку, агрикултурну и општу хемију. Како су неке од ових грана хемије међусобно испреплетане, то извесни радови могу бити увршћени како у једну тако и у другу област, што је наравно од споредног значаја. Поред тога, С. М. Лозанић је много времена утрошио стрпљиво аналишући и истражујући природно благо наше земље, ове земље, где је по речима Панчићевим, наша прошлост закопана и где је наша боља будућност.

Први његови радови, које смо већ споменули, из органске су хемије. Предмет првога од њих је тетранитро-дифенил <sup>2)</sup>: када се на динитро-дифенил дејствује пушљивом азотном кис. добива се тетранитро-дифенил. Исто једињење добива се када се на дифенил дејствује смесом пушљиве азотне и концентроване сумпорне киселине. При редукацији (помоћу  $\text{Am}_2\text{S}$  или  $\text{Zn} + \text{HCl}$ ) постају два једињења, вероватно динитро-диамино-дифенил и тетрамино-дифенил.

У другом раду дао је методу како се могу добити хлор- и јод-сенф-уља <sup>3)</sup>. Тако хлор-фенил-сенф-уље,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{S}$ , постаје дигестијом алкохолног раствора хлор-анилина са  $\text{CS}_2$ , при чему се награди хлоровани дифе-

<sup>1)</sup> Господину Сими Лозанићу, професору, с пријатељским поздравом од писца.

<sup>2)</sup> *Ver.* 4, 404 (1877). — С. М. Лозанић је своје радове објављивао у неком домаћем (обично у „Гласнику“ Српског ученог друштва или у „Гласу“ Српске краљ. академије), па после у неком страном, стручном часопису. Често пута рад је на једном месту у скраћеном, а на другом у опширнијем облику. Неки радови су објављени само у нашим или само у страним часописима. Ми ћемо наводити за један рад само један часопис, а читалац ће на крају наћи списак свију његових радова са означањем где су објављени.

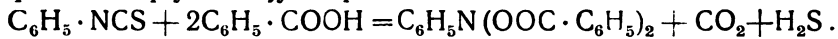
<sup>3)</sup> *Ver.* 5, 156 (1872).

нил-сулфокарбамид,  $\begin{matrix} \diagup \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \\ \text{C} = \text{S} \\ \diagdown \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \end{matrix}$ , а овај под утицајем

јода у алкохолном раствору даје хлор-фенил-сенф-уље. На сличан начин се добива и јод-сенф-уље. Ова сенф-уља понашају се према амонијаку и анилину као сва сенф-уља.

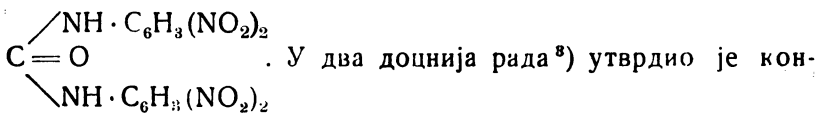
Оба ова рада извршио је у Хофмановој лабораторији у Берлину. Одмах после свога доласка у Велику школу наставља рад из органске хемије.

Први рад из хемиске лабораторије ондашње Велике школе му је о дејству бензоеве киселине на фенил-сенф-уље<sup>1)</sup>, у коме је показао да 2 мол. бензоеве кис. реагују с 1 мол. фенил-сенф-уља дајући фенил-добензоил-амид:



После овога рада ниже се серија радова из ове области хемије. Тако о дејству азотне кис. на сложене карбамиде, гуанидине и уретане<sup>2)</sup>

Дејством азотне кис. на сулфокарбанилид, динитро-сулфокарбанилид, карбанилид и тиофенил-гуанидин добива се, у свим случајевима, тетра-нитро-карбанилид,



ституцију овог једињења.

После овога долазе радови о дејству фенил-сенф уља на нитро-анилин и о дејству  $\text{CS}_2$  на р-нитроанилин<sup>4)</sup>, даље о дејству азотне кис. на трибром-анилин<sup>5)</sup>. Када је дејство директно, онда се, између осталих производа, добива дибром-динитро-метан,  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ . Даље је утврдио да ово једињење постаје и при оксидацији неких других органских супстанци азотном кис.<sup>6)</sup>, затим да се из њега може добити дихлор-динитро-метан<sup>7)</sup>.

Из тога доба је и његов рад о дејству јода на моно- и динитро-дифенил-тиокарбамид<sup>8)</sup>.

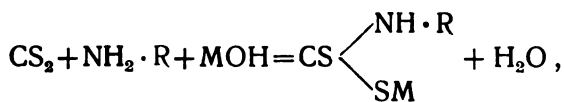
<sup>1)</sup> Ber. 6, 176 (1873). <sup>2)</sup> Ber. 10, 690 (1877). <sup>3)</sup> Ber. 11, 1539 (1878); 13, 1297 (1880). <sup>4)</sup> Ber. 14, 2365 (1881); 15, 470 (1882). <sup>5)</sup> Ber. 16, 49 (1883). <sup>6)</sup> Ber. 17, 448 (1884). <sup>7)</sup> Ber. 17, 848 (1884). <sup>8)</sup> Ber. 16, 49 (1883).



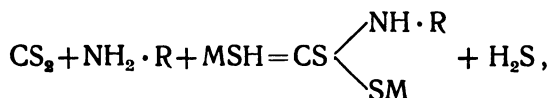
Код ароматичних амина амино-група се супституише халогенима преко диазо-једињења. С. М. Лозанић је показао, да се та супституција може извршити директно, када се на одговарајући амин делује смесом халогеноводоничне и азотне киселине<sup>1)</sup>.

Значајан је његов рад о ароматичним дитио-карбаматима<sup>2)</sup>.

Алифатични амини се једине с  $CS_2$  дајући дитио-карбамате, а ароматични граде тиокарбамиде и одвајају  $H_2S$ . С. М. Лозанић је показао да се и ароматични карбамати могу добити, када се ароматичним аминима дејствује на  $CS_2$  у присуству неке базе (MOH) или сулфхидрата (MSH):



или



где је  $NH_2 \cdot R$  ароматични амин.

На ову област, он се поново вратио тек после петнаест година, а за то је време на том подручју доста рађено. Од тих радова најзначајнији су Делепинова два рада<sup>3)</sup> који је ову реакцију проширио и на секундарне аmine, en généralisant ainsi un artifice dû à Losanitch et appliqué par cet auteur aux amines primaires како сам Делепин каже.

У свом другом раду из ове области<sup>4)</sup>, Лозанић је показао да слабе базе као о-, m-, p-фенилен-диамин, m-толуидин-диамин, бензидин и о-толуидин не дају директно дитиокарбамате, али их граде у присуству амонијака, фенилхидразина или пиперидина, који убрзавају и реакцију између  $CS_2$  и анилина, толуидина и нафтиламина. Каталитичко дејство зависи од јачине дотичне базе. Тако амонијак дејствује најјаче, па фенилхидразин, а најслабије пиперидин. На пр. бензидин и  $CS_2$  дају, у присуству амонијака, дитио-карбамат, у присуству фенилхидразина, моно-дитио-карбамат, а у присуству пиперазина реакција се не врши. Постоји дакле паралелизам између јачи-

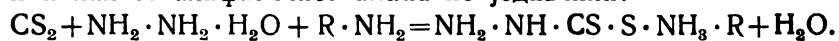
<sup>1)</sup> Ber. 18, 39 (1885).    <sup>2)</sup> Ber. 24, 3021 (1891).    <sup>3)</sup> Delépine, Bull. [3] 27, 807, 812 (1902).    <sup>4)</sup> Ber. 40, 2970 (1907)

не базе и њеног каталитичког дејства. Када два амина различне јачине дејствују на  $CS_2$ , онда слабији амин даје амино-групу, а јачи амонијум-групу дитио-карбамата. — Конституција добивених производа утврђена је на основу производа распадања.

Негативни резултати, у присуству макојег од три поменуте супстанце, дали су: халогенски, окси- и нитро-деривати анилина, толуидина и нафтил-амина; даље моно-, ди- и триамино-бензол, диазо-амино-бензол, трифенил-гуанидин, дифенил-амин и пирол.

У исту област органске хемије спадају и његова два рада објављена после Светског рата: о дитиокарб-хидразидима<sup>1)</sup>.

Хидразин-хидрат реагује са  $CS_2$  у присуству амонијака или каквог алифатичног амина по једначини:



Када се водени или алкохолни раствор амониум- (или у амониум-групи супституисани) дитиокарбхидразида загрева на воденом купатилу, онда се они распадају отпуштајући прво  $H_2S$ , па затим амонијак. Када почне друго распадање, онда у реакцију ступа и производ првог распадања, врше се изомеризације, те се добивају сложени производи, чије је особине и конституцију утврдио.

У групу радова из органске хемије долази и његов теориски рад: изомерије хомологих врста парафина<sup>2)</sup> у коме је аналисао број могућних изомера, и дао начин како се могу израчунати ти могућни изомери код засићених угљоводоника алифатичног реда са једним бочним чланом или са више њих, са једнаким или различним, симетричним или несиметричним бочним члановима.

Другу важну и велику групу радова С. М. Лозанића сачињавају његове *електросинтезе*. Под тим именом он је означио синтетичке производе који се добивају под утицајем тихог електричног пражњења. Електросинтезе је вршио у нарочитом апарату — електризатору. То је Berthelot-ов *озонизатор* на коме је извршио две промене: доводној це-

<sup>1)</sup> *J. Chem. Soc.* 119, 763 (1921); 121, 2542 (1922). <sup>2)</sup> *Ber.* 30, 1917 (1897); *Рад Југосл. акад. знан. и умјет.*, CXXXII; *Buletinul Societatei de Stiinte*, 1901, стр. 353.

ви додао је славину, а одводну цев је претворио у манометар на тај начин, што ју је савио наниже и замочио у суд са живом. Тако се овим манометром може констатовати смањивање гасне запремине у електризатору, па на тај начин и пратити ток реакције под утицајем електричне струје.

Већ први огледи дали су врло интересантне резултате <sup>1)</sup>. Тако су на пр. под утицајем тихог електр. пражњења угљен-моноксид и вода дали мрављу киселину:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} \cdot \text{COOH}$ ; угљен-моноксид и водоник, формалдехид:  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H} \cdot \text{CHO}$ ; угљенмоноксид и метан, ацеталдехид:  $\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{CHO}$  и његове кондензационе производе; азот и вода, амон-нитрит:  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$  итд. И ови први огледи отворили су широко поље рада у овој области. Прилике му, међутим, нису допустиле да започети рад одмах настави. То је учинио тек после десет година (1907). Онда су се ређали радови и саопштења из године у годину (1907—1914 <sup>2)</sup>).

Све раније поменуते електросинтезе изводио је под обичним, атмосферским притиском. При тихом електричном пражњењу на атмосферском притиску не могу се елиминovati обичне електричне варнице, које врше пирогене промене на органским супстанцама, а ти пирогени производи са своје стране ступају у реакције, те се при електросинтезама добивају сложени производи.

Обичне електричне варнице елиминују се потпуно када се ради у вакуму. За то је довољан парцијални вакум о  $\frac{1}{2}$  пола атмосфере, али је боље радити у вакуму који се постиже обичним воденом шмрком. За ову врсту електросинтеза, он је морао подесити и свој ранији електризатор.

Електросинтезе су уопште споре, а у вакуму су још спорије него под обичним притиском. У овом другом случају су брже само стога што се ту врше пирогени утицаји, иначе само тихо пражњење дејствује једнако било под атмосферским притиском било у вакуму.

За чисто тихо електрично пражњење тј. у вакуму карактеристично је то, што се под његовим утицајем врше било кондензације било полимеризације.

<sup>1)</sup> *Ber.* (I) 30, 135 (1897). <sup>2)</sup> *Ber.* (II) 40, 4656 (1907); (III) 41, 2683 (1908); (IV) 42, 4394 (1909); (V) 43, 1871 (1910); (VI) 44, 312 (1911). *Глас Српске кр. акад.* (VII) 87, (1912); (VIII), 87, 10 (1912).

На основу добивених резултата у својим електросинтезама С. М. Лозанић је дошао до ових закључака (cf. С. М. Лозанић, Успеси Електросинтеза <sup>1</sup>).

1. Тихо електрично пражњење има ту особину, да дотична једињења претвара у друга, у којима елеменат има највишу валенцију. Тако се кисеоник претвара у озон,  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$  у  $\text{N}_2\text{O}_4$  etc.

2. Засићени угљоводоници кондензују се под утицајем тихог електричног пражњења, отпуштајући при том делимично водоник и дајући ди- и поли-молекулске комплексе, а ови, ако су испарљиви, отпуштају даље водоник и дају полимолекулска незасићена једињења. На пр. изопентан,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , даје прво декан,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (тј.  $2\text{C}_5\text{H}_{12} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2 + \text{H}_2$ ), па затим се добива угљоводник  $\text{C}_{45}\text{H}_{78}$  (тј.  $9\text{C}_5\text{H}_{12} = \text{C}_{45}\text{H}_{78} + 30\text{H}$ ).

3. Незасићени угљоводоници, под утицајем тихог електричног пражњења, лако се полимеризују у би- и поли-молекулске комплексе.

4. Ароматични угљоводоници могу се под утицајем тихог електричног пражњења или полимеризовати или кондензовати, а то зависи да ли им реакција наступа између бензолних језгара или бочних чланова. Тако бензол даје дибензол  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (полимеризација) и дифенил,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (кондензација), итд.

5. И терпени се дејством тамног електр. пражњења прво полимеризују у бимолекулске комплексе, па се ови даљим дејством кондензују у полимолекулска једињења. Тако на пр. камфан даје дикамфан,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2$  и кондензациони производ  $(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_8$ .

6. Две различне супстанце могу се сјединити под утицајем тихог електричног пражњења. Тако ацетилен и вода дају један растворни производ  $(\text{C}_8\text{H}_{10})_n$  и један нерастворни,  $(\text{C}_8\text{H}_{10})_n$ ; ацетилен и хлороводонична кис. дају  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$  и  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$ , итд.

7. Сва испарљива кисеонична органска једињења, као алкохоли, етри, естри, алдехиди и ацетали, претварају се под утицајем тихог електричног пражњења у компликоване алдехидне супстанце. Меркаптани прелазе у полимерне тиоалдехиде.

<sup>1</sup>) Рад Југословенске ак. зн. и умјеш. 204, 160 (1914).

8. Електросинтетички производи незасићених угљоводоника имају особину, да из ваздуха апсорбују кисеоник и зато време имају оксидационо дејство.

Остало је нерешено питање, како дејствује тихо електрично пражњење. Berthelot је мислио, да су електросинтезе производ топлотног дејства струје, а С. М. Лозанић се пита, да ли у овом случају те реакције не изазива зеленомодра светлост тихог електричног пражњења, тј. да ли електросинтезе нису фотосинтезе, јер је познато да се извесне хемиске реакције врше под утицајем светлости као и под утицајем тихог електричног пражњења. То питање може решити посебна студија, као што каже С. М. Лозанић.

У трећу групу његових радова спадају радови из *минералошко-геолошке хемије*.

Овде прво долази истраживање и одређивање хемиског састава милошина, александролита и авалита <sup>1)</sup>.

Милошин је прво нашао барон Хердер на Рудњаку (1835), а Брајтхаупт га је проучио (1838) и одредио као нову минералну врсту под именом *милошин*.

Милошин се не налази у природи чист, зато су раније хемиске анализе показивале знатна отступања. С. М. Лозанић га је одвојио од осталих примеса и тако чистом одредио хемиски састав и поставио хемиску формулу.

*Александролит* је први одвојио С. М. Лозанић из нечистог милошина, аналисао га, дао му име и поставио хемиску формулу.

*Авалит* је С. М. Лозанић открио у авалским кварцитима у Шупљој Стени. Он се не налази чист, већ га је у чистом облику добио испирањем, затим му је одредио састав, дао име и поставио хемиску формулу.

По Лозанићевом мишљењу вероватно је, да су милошин и александролит постали распадањем авалита, при чему се елиминују алкалије и један део силицијум-диоксида.

Када је 1877 (1/13 октобра) пао метеор код Соко-Бање, онда је влада за испитивање тога метеора послала комисију у којој су били Ј. Панчић, Љ. Клерић и С. М. Лозанић.

<sup>1)</sup> *Ber.* 28, 2631 (1895). — О оптичким особинама и класификацији ових минерала видети С. Урошевић, *Глас Срп. краљ. акад. наука*, 54.

С. М. Лозанић је одредио хемиску анализу тога метеорита<sup>1)</sup>. Он је исто тако аналисао доцније и метеорит Јелица, који је пао 19 нов. 1899 г.<sup>2)</sup> и чији метални део садржи велики проценат никла (33.47%) и кобалта (2.09%). Сразмера гвожђа и никла одговара приближно формули  $Fe_2Ni$ .

Овој групи радова прикључићемо његове *анализе руда, пијаћих и минералних вода и угљева*.

Да би што више допринео истраживању рудног блага у Србији потстицао је друге да врше хемиске анализе руда и минерала, па је и сам извршио велики број таквих испитивања<sup>3)</sup>.

Када је С. М. Лозанић отпочео своју каријеру у Великој школи, није било никаквих хемиских података о саставу београдских пијаћих вода. Стога се он одмах подухвата да, поред осталих својих радова из тога доба, изврши анализе свих важнијих београдских и топчидерских вода. Резултат његова рада у том правцу су комплетне анализе тих и још неких других вода<sup>4)</sup>.

У истом смеру извршио је анализе минералних вода многих бања у Србији<sup>5)</sup>.

Да би потпомогао развитак угљеног рударства, које је тек било у зачетку, он је такође приступио хемиском истраживању фосилних угљева у Србији. У тим својима анализама, он је обухватио све ондашње важније угљеве почев од графита па до парафинског шкриљца<sup>6)</sup>.

У четврту групу његових радова долазе два, који спадају у област *теориске хемије*. У првome од њих<sup>7)</sup> расправља о међама периоднога система, а у другоме говори о правилностима атомских тежина изотопа у хомологим и периодним редовима периоднога система<sup>8)</sup>.

Пета група обухвата његове радове из *агрикултурне хемије*.

Још по завршетку својих студија на Великој школи, С. М. Лозанић је затражио стипендију за студирање агрикултурне хемије на страни. Он је дакле као млад човек имао

1) *Ber.* 11, 96 (1878). 2) *Ber.* 25, 876 (1891). 3) *Геолошки анали*, 4, 125 (1892). 4) *Гласник Српског ученог друштва*, 14, 327 (1875); 48, 274, 278 (1880). 5) *Ber.* 20, 1114 (1887). 6) *Ber.* 20, 2716 (1887). *Геолошки анали*, 4, 129 (1892). 7) *Глас Српске краљ. акад.* 69, 139 (1905). 8) *Bull. international de l'Académie des Sciences de Bohême*, 1928.

намеру, да се посвети овој грани хемије. Међутим, прилике су друкчије хтеле, али он је за та питања имао увек интереса. Тако је он први аналисао шећерну репу и вина у Србији. Када је доцније почео да ради у Савезу српских земљорадничких задруга, он посвећује велики део свога времена томе послу: изводи огледе с вештачким ђубретом, испитује изнуреност земље, даје упутства како се врше вегетациони огледи и др. Резултате тих својих истраживања саопштавао је на годишњим конгресима Савеза српских земљорадничких задруга, па су и посебно отштампани у издањима Савеза (cf. стр. 101 и 102).

Ми смо с овим укратко изложили најважније научне радове његове и надамо се, да се већ одатле види, колико је његово научно дело велико и опсежно.

Као научник С. М. Лозанић је био врло савестан, необичне радне и инвентивне моћи, особитог дара запажања и посматрања. Он је једном случајно увео у озонизатор кисеоничноводоничку смесу, која је експлодирала. Највећи број хемичара приписао би то случају или би просто прешли преко тога. Међутим, С. М. Лозанић је одмах схватио, да тихо електрично пражњење потстиче хемиске реакције и одатле су се родиле његове електросинтезе. Он је имао онај чудесни инстинкт хемичара о коме је говорио van't Hoff и осећање за оно што је у хемији могућно.

Његова научна активност није попуштала с годинама. Његови последњи експериментални радови су из 73 године живота, а последње научне радове дао је као осамдесетогодишњак.

Има научника који су, захваљујући срећном случају, створили научно дело које стоји изнад њих, има научника који су радили под погодним околностима тако да је њихово научно дело равно њима и најзад има научника којима прилике нису допустиле да дадну оно што су могли дати, они дакле стоје изнад свога дела.

Сима М. Лозанић је радио под врло тешким околностима. Морао је још од самог почетка да предаје целу хемију и хемиску технологију, да изводи практичне радове са својим студентима, да пише уџбенике и поред свега тога да ради на науци у једној лабораторији у којој, кад је он дошао, скоро ништа није било што је потребно за рад. Поред

тога, он, тако рећи, није имао сарадника. Све што је урадио, створио је сам без ичије помоћи. И за дивљење је колико је он стигао да уради. Али, у једној другој средини и под бољим погодбама, где би имао сва потребна средства за рад на расположењу, где би могао имати помоћника и сарадника, С. М. Лозанић би несумњиво више дао. Отуда он спада у ону трећу групу научника. Маколик да је његов научни рад, он стоји изнад свога дела.

*б) Хемиски Институт.* — Крагујевачки лицеј, прва Велика школа у ослобођеној Србији, основан је 1838 г.; у Београд је премештен 1841 г., а 1853 г. поред правног и филозофског факултета додато је „јестествословно-техническо“ одељење, а у науке овога одељења спадала је хемија. Први професор хемије био је Михаил Рашковић. Он је постављен 26 септ. 1853 г., а 20 окт. отпочео је своја предавања. 1863 г. Лицеј је претворен у Велику школу и она је пресељена у „Капетан-Мишино здање“ у коме се и данас налази један део Универзитета. У тој згради хемиска лабораторија, како се тада прозвала, добила је онај део на коме се сада налази Хемиски институт и заузимала је простор садашњег приземља тога Института. Лабораторија је уређена о трошку добротвора. Књига рачунâ и буџета и данас се чува у Хемиском институту. Из ње се види, да је буџет варирао из године у годину. У години 1867 износио је 250 талира, које је Рашковић примио од декана у монети од 107 дуката и 4 пореска гроша. То износи 1286 златних динара или, према садашњем курсу, приближно 20.000 дин.

Хемију су на тадашњој Великој школи слушали правници и техничари. Рашковић је и једнима и другима предавао неорганску хемију целе године, а техничарима један семестар још и хемиску технологију. Своја предавања је држао за једним великим столом на коме је изводио експерименте и за којим је седео када је држао предавања. Около стола стајали су његови слушаоци. Рашковић је по струци био рударски хемичар, па је у својој лабораторији у главном све радио помоћу дуваљке.

Рашковићева хемиска лабораторија није тако рећи ништа имала од онога што је потребно за рад: није било ни гаса, ни водовода, ни аналитичких теразија, а да се о другим по-



требама и не говори. Одмах после свога доласка, С. М. Лозанић ствара хемиску лабораторију и опрема је с оним што је најпотребније: бензинским гасом, водоводом, теразијама и заводи у лабораторији свакодневни лабораториски рад.

Рашковић је свакоме ко му се обраћао за истраживање руда и за одређивање каква је то руда излазио у сусрет, а све је то вршио бесплатно. Како је у доба С. М. Лозанића хемиска лабораторија Велике школе била прва а за дуго времена и једина, то су се и њему стали обраћати са многобројним и разноврсним питањима, на која је он редовно одговарао. Отуда се С. М. Лозанић бавио испитивањем нашег рудног блага, анализама угљева, пијаћих и минералних вода, вина и шећерне репе. Све је то С. М. Лозанић такође вршио бесплатно и тако утврдио традицију, да се, све што је од интереса за земљу, у Хемиском институту врши бесплатно.

Да би се хемија као наука могла обрађивати и њен развој пратити, потребни су стручни хемиски часописи. Стога је С. М. Лозанић још од самога почетка почео за своју лабораторију те часописе набављати. Два од њих сам је куповао за свој новац и то *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* и *Chemisches Zentralblatt*. Оба та часописа, чија је вредност врло велика, С. М. Лозанић је поклонио Хемиском институту<sup>1)</sup>.

С. М. Лозанић није само створио хемиску лабораторију у којој ће се спремати и образовати будући хемичари и средњошколски наставници, није је само подигао до степена, да се у њој могло радити као у лабораторијама много богаћих и културних народа, већ је у тој лабораторији, још одмах после свога доласка, почео неуморно да ради на науци. Сви његови научни радови одатле су изишли. А тим својим радовима и постигнутим резултатима, он тој лабораторији даје глас, ствара углед и научну традицију.

*с) Професор и наставник, писац и популаризатор.*—Ступање г. Лозанића на катедру Хемије чини једну епоху у развићу наставе експерименталних наука у Великој школи, рекао је г. Ј. Жујовић једном приликом<sup>2)</sup>. Он је као профе-

<sup>1)</sup> Часопис „*Berichte*“, од почетка изласка 1868 г. па до краја 1935 г. Часопис „*Chemisches Zentralblatt*“ године 1897—1932. <sup>2)</sup> *Годишњак Српске краљ. акад.* 31, 152 (1923).

сор и наставник био изванредан. Он је знао и умео да од огромног материјала одабере оно што је главно и битно, и да то на тако мајсторски начин изнесе, да је сваком слушаоцу било јасно и приступачно. Предавања су му била жива и занимљива, проткана и пропраћена експериментима. Експеримент му је увек успео и изводио га баш у оном моменту, кад ће дотичну ствар најбоље илустровати. Тиме је још више будио интерес и прикивао до краја пажњу слушалаца. Стога су његови часови били увек довољно посећени, па су га често слушали и они студенти који са хемијом немају никакве везе, али су сви они, са напрегнутом пажњом, пратили његова излагања, сваки његов оглед, сваки његов потез креде на табли.

Природно отмен и достојанствен, озбиљан и без икакве позе, он је већ својом појавом придобивао слушаоце. Говорио је полагано, гласно и течно. На час је долазио тачно у одређено време и не памти се, да је када који час пропустио. Пазио је не само да му предавања сваке године одговарају прогресу науке, већ на час никада није долазио у обичном капуту. Њега би остављао у лабораторији, а за предавање облачио црни редингот. Хтео је тиме да покаже, колико су предавања озбиљна и важна, колико он на њих полаже и колико цени своје слушаоце.

Да би својим слушаоцима и ученицама олакшао рад у лабораторији, он је одмах превео упутства својих професора Вислиценуса и Хофмана <sup>1)</sup>, а за сва предавања израдио је уџбенике. Ти су уџбеници били први у обиму праве, модерне универзитетске наставе, каже г. Ј. Жујовић (loc. cit.). С. М. Лозанић је и као писац био критичан дух. Он је у своје уџбенике често уносио и оне новине, које већином још нису биле нашле места у сличним књигама на западу. Као пример навешћемо Менделејевљев периодни систем елемената.

Kolbe у свом познатом уџбенику неоргански хемије <sup>2)</sup> говори о класификацији елемената помиње „триаде“ и каже:

<sup>1)</sup> Упутство за квалитативне хемиске анализе, по Ј. Вислиценусу 1873, II изд. 1879. — Аналитична класификација метала и њихове важније реакције од А. В. Хофмана, 1875. <sup>2)</sup> Kolbe, Lehrbuch d. anorg. Chemie, стр. 79 (1877). Цитирано по Валдену, *Ber.* 41, 4719 (1908).

„Научник се мора чувати да експеримент не замени спекулацијом. О таквим опажањима као што су биле поменуте триаде, може се много дискутовати и филозофирати и могу се лако постављати јевтине хипотезе“. Лотар Мајер жали се много доцније <sup>1)</sup>, како се при настави не обраћа довољна пажња на периодни систем. Међутим, С. М. Лозанић већ у другом издању свога уџбеника (1880) посвећује велики простор периодном систему и тачно уочава његову важност за науку <sup>2)</sup>.

Као други пример споменућемо одељак о термохемији, који је унео у треће издање свога уџбеника неорганске хемије од 1893 г., а који је израдио према радовима Berthelot-а и Thomsen-а. У то доба о овој грани хемије није се говорило у универзитетским уџбеницима <sup>3)</sup>.

Његове књиге и списи писани су течно, просто и лако. Стил им је јасан и прецизан. Тако, на пр., говорећи о угљу као гориву овако завршава тај део:

„Кад човек помисли, колико парних машина ради по фабрикама целог света; колико локомотива јури по земљи; колико парних бродова просеца реке, језера и океане; и колико пећи стапље читава брда разноврсних руда, онда тек појми ову огромну потрошњу *каменога угља*, који је данас главно гориво. Све културне земље имају тог угља за много стотина година; а пронаћи ће се по неиспитаним земљама нови угљени складишта, и тако ће се трајање тог горива продужити. Али опет за то, век је угљу ограничен. Кад угља нестане, употребиће човек друге природне енергије: водопаде, који су мало искоришћени; ветар, који је незнатно употребљен; морску плиму и осеку, које су слободне; и сунчану енергију, којом се само биље служи. А ти су извори неисцрпни“.

<sup>1)</sup> *Ber.* 26, 1230 (1893).

<sup>2)</sup> С. М. Лозанић је стајао у вези с Менделејејевом и овај му се обраћао са: „многуважени сабрате“. *Cf. Гласник хем. друштва*, 5, 1 (1934).

<sup>3)</sup> Berthelot је своје радове у том правцу систематисао и први пут заједно издао као: *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (2 св.) 1879, а доцније 1897 као: *Thermochimie, données et lois numériques*. — Thomsen је раније објављене резултате својих истраживања публиковао скупа у четири свеске под именом: *Thermochemische Untersuchungen* (1882—1886). Скраћени облик тога дела изишао је на данском 1905 г. а немачки превод 1906 г.

Из овога примера се види са колико су јасности и прецизности изнесене ове ствари, и како је он са неколико реченица казао све оно о чему су иначе написане дебеле књиге.

Научници често немају времена, а још чешће сматрају за непотребно, да, са тековинама науке којом се баве, упознају шире масе — да популаришу науку, како се то каже. То и није лак посао, јер захтева, поред потпуног познавања предмета, још и нарочиту способност за то. Сем тога, да би се могла разумети и популарна предавања, за извесне науке су потребна претходна знања. Ово нарочито важи за већину области из физике и хемије.

Отуда су за популарна предавања из наука у првом реду позвати универзитетски наставници и они који се научно баве одговарајућом науком као струком. Иначе, ту улогу често узимају на себе људи који не познају довољно ствари што желе да популаришу, а још чешће они који су само површно обавештени о питањима која хоће другима да учине јасним и разумљивим! На крају резултат је обрнут: не само што се ствари неверно претстављају и износе, те се ствара конфузија, већ слушаоци или читаоци губе интерес за дотичну науку и њене тековине.

С. М. Лозанић је још од самог почетка своје каријере налазио времена, да извесне гране хемије популарише било писањем у часописима и дневним листовима, било предавањима.

Највећи део тих чланака намењен је баш најширим слојевима, али су они тако јасно писани, да их је, сем оно неколико стручних назива, могао разумети сваки иоле бистар човек који зна да чита и пише. Ни у једном од тих популарних списа јасноћа никад није долазила у сукоб с научном тачношћу. Питање је увек излагано према стању науке у то доба.

Када је писао такве чланке, а ми смо га чешће посматрали, на столу није ништа имао сем хартије и пера. Међутим и те је ствари радио с оном истом савесношћу с којом је вршио своја научна истраживања и спремао своја универзитетска предавања.

Сима М. Лозанић је усредсређивао у својој личности научника, професора, педагога, писца и популаризатора, а све ове особине ретко се сретaju код једнога човека. Тим својим

особинама, он је вршио сталан утицај на своје ученике и на своје слушаоце. Он је за њих био не само ауторитет за науку на којој ради и коју предаје, већ и учитељ енергије и истрајности, узор сталнога рада и непрекидног напора.

d) У *Универзитету*. — С. М. Лозанић је, као и већина његових другова у Великој школи, увиђао све недостатке њене. Било је у неколико махова измена и допуна закона о овој ондашњој највишој просветној установи, али је то још сувише било далеко од Универзитета. Велика школа претворена је у Универзитет Законом од 27 фебруара 1905 г. Он је био први ректор првог Српског универзитета и у исто време био је претседник привременог савета, који је имао да од професора Велике школе изабере наставнике за Универзитет, као што је то већ поменуто. Значајан је његов говор<sup>1)</sup> приликом отварања нашег Универзитета у Београду. У њему је јасно изложио, каква је и колика је добит од једног Универзитета за земљу, за њен напредак, за њену културу и за њену будућност; даље у њему су истакнути смерови Универзитета и како ће их постићи; у њему је наглашен утицај универзитета на друштво и државу, на стварање и гајење нарочитог духа код академске омладине; у њему је нарочито ударено гласом, да се моћ универзитета изнад свега огледа у обрађивању науке и њену утицају на целокупни народни живот и у одабирању најумнијих изабраника за његове жреце — универзитетске наставнике.

Раније, пре претварања Велике школе у Универзитет, као и доцније, он је такође радио, да се изврши стручна подела предмета и да се за извесне предмете оснују нове катедре. Тако су његовом иницијативом основане катедре за физичку хемију и за физиологију<sup>2)</sup>, а он је много допринео, да се створе посебне катедре за геологију, палеонтологију и за минералогiju с петрографијом.

Сима М. Лозанић је први схватио и уочио значај једне велике пољопривредне школе за нас. Он је био један од

<sup>1)</sup> *Споменница о отварању Универзитета*, 1905, стр. 17—29.

<sup>2)</sup> Он је био мишљења, да се створе посебне катедре за: неорганску, органску, физичку, физиолошку и агрикултурну хемију. За ову последњу стварала се посебна катедра стога, што је он био мишљења да пољопривредни факултет буде при филозофском, тако да би били заједнички професори за основне науке.

најватренијих заступника, да се код нас отвори пољопривредни факултет, па је његово оснивање и било предвиђено законом о Универзитету од 1905 г. У свом ректорском говору о Светосавској прослави 1906 г., он говори: „О значају науке за пољску привреду“ и долази до закључка, да су нам све гране пољске привреде у великом назатку само стога, што је нисмо проучавали научно како бисмо јој показали пут којим треба да иде. Тај пут и правац може да укаже само пољопривредни факултет стављајући се у службу пољопривреде, јер, по његовим речима, питање отварања Велике пољопривредне школе задире у најживотније интересе пољпривреде<sup>1)</sup>.

У говору, којим је, као претседник Главне управе, отворио XIII конгрес Савеза српских земљорадничких задруга, он је предложио, да се умоли влада, како би се што пре приступило отварању пољопривредног факултета при нашем Универзитету. Тај његов предлог је прихваћен и ушао је у резолуцију Конгреса<sup>2)</sup>. Он се и даље стално заузима за његово отварање и усменом и писаном речи: у својим говорима и у својим чланцима по часописима и дневним листовима<sup>3)</sup>.

Године 1909 одредио га је Министар просвете, да проучи више Великих пољопривредних школа у различним земљама, па да му поднесе о томе свој извештај и мишљење, какав треба да буде наш пољопривредни отсек. У опширном извештају, који је он поднео Министарству просвете и који је засебно оштампан, он је дао кратак реферат о свим сличним школама које је обишао, па је затим опширно изложио, какав нам пољопривредни отсек треба. На крају је додат целокупни предрачун за уређење пољопривредног факултета и за његово одржавање.

Његови напори ни у овом правцу нису остали без резултата. Истина, ратови су омели, те се пољопривредни факултет није отворио раније, отворен је тек 1921 г. Али, он је доживео, да идеја за коју се толико залагао буде реализована.

<sup>1)</sup> XII конгрес Савеза срп. земљ. задруга, 1907, стр. 41.    <sup>2)</sup> XIII конгрес С. с. з. з., 1908, стр. 32.    <sup>3)</sup> Недељни преглед, 1908, 264. Одјек, 1910, 159 и 160. Трговински Гласник, 1910, 278; 1911: 21 и 22, 65—68, 91 и 92 . . . etc.

## Јавни рад.

„Ако наука нема отаџбине, има је научник“.

Одан искључиво науци, научном раду и школи, Сима М. Лозанић је увек био готов да учествује у сваком јавном послу за који је сматрао, да је од користи земљи и народу. И у сваки јавни рад уносио је ону исту савесност са којом је радио у једној егзактној и експерименталној науци као што је хемија. Као и у науци, тако је и овде сваки постављени проблем прво добро проучио и упознао, па онда приступао његову решењу. Отуда је и његов јавни рад врло значајан и по постигнутим резултатима и по последицима.

У Српско-турском рату 1876 г., у друштву са Љ. Клерићем, полагао је торпедо на доњем Дунаву код Брзе Паланке и Корбова и постављао је mine код Шуматовца, Бобовишта, Ђуниса, Грејевца и Рађевца <sup>1)</sup>).

У рату од 1877—8 вршио је дужност управника тополивнице у војној фабрици у Крагујевцу.

У истраживању и отварању живиног рудника на Авали (1884 г.) учествовао је својим хемиским радом. За топионицу тога рудника конструисао је своје пећи и њима је сам управљао.

Многе друге јавне функције које је вршио и положаје које је заузимао споменули смо раније говорећи о његову животу, а овде ћемо опширније изложити само његов рад као Министра народне привреде и у Савезу српских земљорадничких задруга, јер је његов рад у та два подручја био врло плодан и врло значајан.

*а) Као Министар народне привреде.* Још много раније него што је постао Министар народне привреде, С. М. Лозанић се бавио привредним проблемима. Тако је тема његова Светосавског говора 1891 г., као ректора Велике школе, била: Одговара ли индустрија наша позиву свом? У тој беседи, између осталог, налази се и ово место: „Наша привреда донде ће рамати, док јој интелигенција не притекне у помоћ; наша данашња једнострана интелигенција пак донде ће добијати умесне прекоре, док не почне заимати своју снагу и

<sup>1)</sup> Сима М. Лозанић, Мински радови у Српско-турском рату 1876 г. Београд, 1905.

привреди нашој. Те поправке на привредном пољу, поправи-  
ле би много што шта у животу нашега народа. Као што  
кућне неслоге долазе често услед рђавог привредног рада.  
исто тако, рекао бих, и ова поцепаност наша отуда долази.  
Ја верујем, да ће свему томе бити крај, кад нам свима *рад  
буде највећи понос наш*<sup>1)</sup>. Стога се на њега као на струч-  
њака, поред осталих разлога које смо раније поменули,  
апеловало да узме министарство народне привреде.

Као Министар народне привреде он је долазио у три  
маха и у свему је провео на том положају скоро три године.  
Док је он стајао на челу овога министарства, сви послови у  
њему радили су се према директиви коју је он лично давао  
и никаква мешања са стране није допуштао.

Кад је трећи пут постао Министар народне привреде,  
он је одмах приступио доношењу читавог низа правилника  
и закона, чији је главни смер био привредно јачање и по-  
дизање земље. Тако је одмах у почетку свога министровања  
донео *правила о награђивању учитеља основних школа* (од  
28 јануара 1898 г.) по којима су најбољи учитељи у при-  
вреди (подизање школског врта, неговање воћа и др.), доби-  
вали награде.

1 маја 1898 г. установио је *пољопривредну хемиску и  
огледну станицу* при привредном одељењу Мин. привреде (у  
рударском одељењу је била лабораторија).

27 јуна 1898 г. донео је правилник о *прегледу хране на  
општинским тржиштима*, који је регулисао, колико у житу  
сме бити уродице и других примеса, па да се може пустити  
на трг. Жито које нији испуњавало те услове, није се могло  
изнети на трг пре но што се пречисти. Тиме се постизавало  
двоје: потстицао се произвођач на производњу бољег жита  
и дизао се углед нашем извозу у иностранство.

Поред ових донео је још многа друга правила и уредбе.

За његова министровања донесено је дванаест привред-  
них закона. Већину тих закона, он је сам писао и састављао.  
Када се ти закони данас читају у свима се познаје његов  
стил и види његова јасност и прецизност.

Због велике важности коју су ти закони имали на цео

---

<sup>1)</sup> С. М. Лозанић, Одговара ли индустрија наша позиву свом,  
стр. 15, 1891.



наш доцнији привредни развитак износимо укратко њихову садржину <sup>1)</sup>.

1. *Закон о државним економима од 3 јула 1898* (правила о извршењу закона о државним економима од 6 септембра 1898). По овом закону унапређење народне привреде поверено је нарочитим стручним органима, државним економима. Колики је то био напредак за привреду види се отуда, што су се дотада о томе узгредно старале само полициске власти.

2. *Закон о пољопривредним станицама од 3 јула 1898* (правила за његово извршавање од 6 октобра 1898), по коме су се пољопривредне станице морале подићи у сваком округу у току од пет до десет година. Свака станица је била под управом окружног економа, имала је практичну пољопривредну школу и требало је својим примером да послужи као угледно добро за унапређење пољопривреде у недостатку сличних приватних газдинстава. По речима самог С. М. Лозанића њихов је задатак био тројак: 1) да послуже као угледна добра, 2) да буду практичне школе, 3) да чине огледе са пољопривредним новинама.

3. *Закон о унапређењу воћарства од 3 јула 1898 г.* (правила за његово извршавање од 6 октобра 1898). За земљу је било од нарочите важности унапређење воћарства и с обзиром на извозну трговину воћем од које су се добивале велике суме. Ради тога је овим законом предвиђено, да сваки срез подигне срески расадник са садницама доброг квалитета разноврсног воћа и другог корисног дрвећа. Даље, све општине морале су слати бар по два питомца на практичне курсеве о гајењу и опљемењивању воћа.

4. *Закон о унапређењу сточарства од 24 новембра 1898 г.* (правила за његово извођење од 23 марта 1899), којим је предвиђен низ мера да се подигне ова тако важна грана привреде. Тако је предвиђено, да свака општина мора набавити и држати потребан број мушких грла за приплод од свих врста домаће стоке сем коња. Осим тога сваки вла-

---

<sup>1)</sup> О овим законима, поред њихових текстова, видети још: В. Ђорђевић, Крај једне династије, III, стр. 484 (1906) и Сл. Јовановић, Влада Александра Обреновића, II, стр. 26 (1931).

сник морао је подићи погодне стаје за стоку, да се не би зими, као дотада, остављала напоље.

5. *Закон о уништавању штеточиња од 16 јула 1898 г.* по коме су сви грађани једне општине били дужни на њен позив узети учешћа у уништавању биљних и животињских штеточиња, а општина је давала средства за то.

6. *Закон о лову од 16 јула 1898 г.* Њиме је уређено дотле нерегулисано питање, које се животиње, у које време и на ком месту смеју ловити. Ловци су за то још морали имати нарочиту дозволу од власти (ловачке карте).

7. *Закон о риболову од 27 јула 1898 г.* Он је, као и закон о лову, спречио дотадашње немилосрдно тамањење рибе. Њиме је предвиђено када се риба може ловити и на кој начин, као и то, да риболовци морају имати потребне дозволе од власти (рибарске карте).

8. *Закон о шумама од 7 августа 1898 г.* Овим законом настојало се, да се реши мучно питање, које је од раније постојало, о разграничењу приватних и државних шума и да се уреди надзор над њима.

9. *Закон о поштоманању домаће радиности од 16 јула 1898 г.* (правила за његово извршење од 30 јануара 1899). Према овоме закону домаћа индустрија се помаже путем повластица, али је те повластице могло добити више лица (за разлику од закона из 1873), те је тако систем повластица, спојен са системом слободне утакмице. Закон је даље садржавао одредбу да се све државне потребе (сем војних) као и потребе других самоуправних јединица (окрузи, срезови, општине) набављају од повлашћених предузећа.

Најважнија повластица, по овом закону, дата је за производњу шећера. Држава је уступила потребно земљиште на Чукарици, где је подигнута прва фабрика шећера.

При давању ове као и других повластица пазило се, како је сам Лозанић згодно рекао у једном доцнијем писму: да не гори ни месо ни ражањ.

Отварањем фабрике шећера стварале су се тројакe користи за привреду: а) на шећерној репи произвођач више зарађује него на маком другом усеву, б) њеним гајењем произвођач је принуђен да уводи плодоред тј. да рационално обрађује своју земљу, и с) смањује се увоз.

10. *Закон о уређењу Управе фондова од 8 јула 1898 г.* Од дотадашњег завода са несамосталним државним чиновништвом, овим законом створена је аутономна установа погледу на приватне новчане заводе. Обезбеђен је бржи и сигурнији поступак за давање зајмова и наплату потраживања. Стога је још у првим годинама њено пословање дало врло добре резултате, те су стара потраживања великим делом наплаћена, а нови кредити зајмотрашцима у знатној мери давани и до њих се лакше долазило. Тако је од раније стерилног завода сада постала корисна привредна установа како за државу тако и за појединце.

11. *Закон о телеграфу и телефону од 3 децембра 1898 г.* Ова важна саобраћајна и културна установа не само у унутрашњем, већ и међународном погледу регулисана је овим законом <sup>1)</sup>.

12. *Закон о земљорадничким и занатским задругама од 3 децембра 1898 г.* Овај закон је ударио правне темеље на основу којих се задругарство могло даље развијати и напредовати постижући убрзо завидне резултате у сваком погледу. Он и данас важи.

Оснивалац задругарства у Словеначкој, пропагатор те идеје у Далмацији, Босни и Хрватској, велики и одушевљени присталица југословенског покрета у бившој Монархији, *Др. Јанез Крек* рекао је једном у Царевинском већу у Бечу, да је овај закон један од најбољих у свету <sup>2)</sup>.

Многе одредбе у законима које је он поднео скупштини претрпеле су измене највише из политичких и демагошких разлога. Међутим, баш ови закони, који су донесени док је он стајао на челу Министарства привреде, показали су најбоље и најтрајније резултате, а особито установе: Управа фондова, фабрика шећера, земљорадничке задруге, срески расадници и државни економи.

Његов привредни програм, који је он исцрпно и опширно израдио, обухатао је све гране привреде и предвиђао целокупно подизање њено. Услед буџетских немогућности,

<sup>1)</sup> Телеграф и телефон су у то доба спадали под Мин. нар. привреде и прешли су у надлежност Мин. грађевина тек 1 јануара 1900 г. на основу закона од 5 октобра 1899 г.

<sup>2)</sup> *Сф. М. Аврамовић, Земљорадничка Задруга, XXII, стр. 246 (1922).*

он је успео да реализује само један мали део од тога свога програма.

б) *У Савезу српских земљорадничких задруга.* — Савез српских земљорадничких задруга основан је 20 јула 1895 г. у Смедереву, а први конгрес одржан је 30, 31 авг. и 1 септ. 1896 г. Тамо му је било и седиште. Кад је Михаило Аврамовић, творац не само Савеза већ и првих земљорадничких задруга код нас, затражио од С. М. Лозанића, као Министра привреде, да се Савез премести у Београд и да му се укаже каква помоћ, он му је одмах изишао у сусрет у оба правца.

Савез се преселио у Београд и он му је, као министар нар. привреде, дао бесплатно просторије од шест соба у приземљу зграде Класне лутрије а наредио је, да Класна лутрија о свом трошку сагради у дворишту магазин за справе Савеза (5m широк и 8m дугачак). За трошкове Савеза одредио је суму од 5.000.— дин. из прихода Класне лутрије.

Већ идуће године, он је донео закон о земљорадничким и занатским задругама (в. стр. 98).

По доласку Савеза у Београд, С. М. Лозанић постаје почасни члан његове управе 1898 г., а у Управу Савеза изабран је на IV конгресу, одржаном у Нишу од 16—18 септ. 1899 г. Као члан Управе први пут је председавао VI конгресу С. с. з. з. одржаном у Чачку од 7—9 септембра 1901 г., а на VII конгресу, одржаном у Крушевцу 20—22 авг. 1902 г., заступао је дотадашњег председника, С. М. Поповића, који је умро. Од тада па све до септембра 1922 г., он је био председник Главне управе Савеза.

С. М. Лозанић се још одмах загрејао за Савез и почео својски да ради за успех задругарства и за ширење задружних идеја. Његов рад у Савезу кретао се у два смера. Прво, ширење задружног покрета и стварање задруга по целој земљи, јер је он био чврсто уверен, „да ће задруге извршити преображај и у животу и у раду код наших земљорадника“ и „да ће Србија процветати, да ће у њој бити материјално и морално благостање, кад буде задругарски покрет прекрило целу Србију“<sup>1)</sup>.

У том погледу он је нарочито ударао гласом на поди-

<sup>1)</sup> VII конгрес С. с. з. з., стр. 44 и XVII конгрес С. с. з. з., стр. 493.

зање задружнога духа и задружнога морала: „Ја на ово, браћо, много полажем, јер од моралнога стања једне земље, једнога народа, зависи цео даљи напредак“<sup>1)</sup>, а отварајући XVII конгрес С. с. з. з. он вели: „Тај завет тзв. морална страна много више вреди и од оне прве материјалне; стварају се људи, образује се подмладак, који ће само у најбољим правцима да се креће“<sup>2)</sup>.

Стога је он свуда и у свакој прилици сузбијао политику, нетрпељивост, заједање и пристрасност међу задругарима, па је то често изражено у одлукама Конгреса. Тражио је од задругара да буду отворени, искрени и правични, па било да се тиче њих самих или кога другога. „Задругари морају бити сасвим отворени и искрени: ако им се што допада казаће то, а ако им се што не допада и то ће казати. Приметио сам код вас две супротне ствари. Кад неко рече: „Крива је влада што нас вода плави“, ви једва дочекасте и вичете: „тако је, тако је!“, а кад предавач каза да је главни узрок поплавама што смо шуме посекли а ви ћутите, баш ни једне речи не казасте! ... Кад кажете да влада није ништа урадила, онда треба да признате и оно што ми нисмо урадили“<sup>3)</sup>.

С. М. Лозанић исто тако није дозвољавао, да се праве неоправдани приговори и алузије на савесне и исправне раднике у Савезу. Кад је једном приликом, због неких приговора, М. Аврамовић поднео оставку и хтео да иступи из Управе, Лозанић је енергично захтевао да треба умолити М. Аврамовића да и даље остане, јер ако он отступи, цела ће Управа поднети оставку, а он, С. М. Лозанић, никад више неће повирети у Савез, јер „од првог дана постанка задруга, г. Аврамовић носи цео покрет земљорадничких задруга на својим леђима“<sup>4)</sup>.

Отуда је, док је он био у Савезу, у њему владала пуна хармонија. У Управу Савеза долазили су најјачи људи, а на конгресима говорили су највећи стручњаци о питањима која Савез и задругаре интересују. Ти су људи припадали често различним партијама, а често били и у личним несугласицама, али су одмах схватили — и по држању С. М. Лозанића

<sup>1)</sup> XV конгрес, стр. 27.    <sup>2)</sup> XVII конгрес, стр. 26.    <sup>3)</sup> XII конгрес, стр. 253, 254.    <sup>4)</sup> XV конгрес, стр. 263.

и по духу који је вејао у Савезу, који је спровођен при стварању нових задруга и који су, како он тако и цела Управа, стално подржавали, — да, као што муслимани остављају своју обућу пре но што уђу у своје богомоље, тако и они морају оставити политичке и личне ствари све докле су у Савезу.

Други смер на коме је С. М. Лозанић радио у Савезу био је тај, да нашу пољопривреду треба научно проучавати, па у земљорадњу уводити научне методе место старих емпиријских. Тако је он на VII конгресу 1902 г. говорио о потреби вештачког ђубрета и о користима од њега. Он се тим питањима и раније бавио и изводио огледе за свој рачун. Том приликом је један од задругара сасвим искрено и отворено рекао: „Најбоље ће бити да овластимо господу, да то пробају; јер и ја, право да вам кажем, не могу да верујем, док не пробам“.

После тога донесена је одлука, да се изврши огледно ђубрење вештачким ђубретом у нашим знатнијим долинама, те да се утврди његова корист и да се обавести земљорадник о његовој употреби<sup>1)</sup>). Ради тога је од стране Управе главног савеза одређен нарочити одбор коме је на челу био С. М. Лозанић. Изведен је читав низ вегетационих огледа (око 60 огледа, приређених на 270 парцела) са разноврсним житима, на ливадама, детелиништима, шљивацима, виноградима и одатле се јасно видело, да су земље које се обрађују више од двадесет година изнурене, те да их је потребно снажити, ако се жели да се добију бољи жетвени приноси. Даље, ти су огледи показали да постоји огромна разлика не само у приносу, већ и у каквоћи производа са неђубрених и ђубрених парцела<sup>2)</sup>).

С. М. Лозанић се није зауставио само на започетом послу и није стао на пола пута. Он не напушта идеју, да се и код нас почне рационална пољопривреда на научној основи. Он ту идеју износи и заступа сваком згодном приликом. Тако у своме ректорском говору о Св. Сави 1906 г. (в. стр. 93) он говори о значају науке за пољску привреду, а на XI кон-

<sup>1)</sup> VII конгрес С. с. з. з., стран. 112.    <sup>2)</sup> С. М. Лозанић, Извештај о огледима с вештачким ђубретом у Србији, 1903 и 1904. Издање Главног савеза српских земљор. задруга, св. 31 и 42.

гресу држи опширно предавање о снажењу земље <sup>1)</sup>. Том приликом истиче, да је поред потребе снажења земље потребно и испитивање њене каквоће — физичко и хемиско проучавање.

Ради тога се он обратио *Dr-y J. Стокласи*, професору Велике техничке школе и директору хемиско-физиолошке огледне станице у Прагу, да у том погледу проучи неке наше земље, па да то изложи на Конгресу. Професор Стокласа се одазвао томе позиву, па је у својим лабораторијама испитао физички, хемиски и бактериолошки земљу из Моравске долине. Резултате свога истраживања професор Стокласа је изложио на XIII конгресу, одржаном у Аранђеловцу 1908 г. После одржаног предавања Стокласиног, С. М. Лозанић је рекао, да ће то предавање Стокласино потстаћи наше надлежне, да што пре добијамо Пољопривредни отсек, који ће нашу пољску привреду извући из овог простог емпиризма и упутити је на пут науке, којим правцем иде она у целом културном свету <sup>2)</sup>.

Већи део нашег сеоског становништва храни се кукурузним хлебом. Али су се тој храни често правиле замерке, те је стога С. М. Лозанић предузео да испита и утврди његову хранљивост, па је нашао, да су те замерке неоправдане, да је кукуруз јака и лако сварљива храна, да је његова хранљивост приближно исто онаква као пшеничног хлеба, када се проја меси као што треба <sup>3)</sup>.

Да би идеје рационалне пољопривреде што више раширио, он је не само говорио на Конгресима и већи део својих списа штампао у издањима Савеза српских земљорадничких задруга већ је те идеје ширио пишући преко часописа и дневних листова (в. на крају његове радове).

Као и на свим другим подручјима свога рада, тако је и у Савезу С. М. Лозанић радио својски, савесно и предано без икакве материјалне награде или користи. За читаво време свога претседниковања, а то је периода од двадесет година, он на име дневнице нији примио ни једне паре.

„Ја сам у свом животу видео много људи и познао

---

<sup>1)</sup> С. М. Лозанић, О снажењу земље и о одржавању њене плодности, 1906. Издање Главног Савеза, св. 45. <sup>2)</sup> XIII конгрес, стр. 368. <sup>3)</sup> С. М. Лозанић, О кукурузу као храни, 1904. Издање Гл. Савеза, св. 35.

многе особине људске. Али особину тачности, уредности и акуратности нисам ни код кога видео у толикој мери као код Г. Лозанића. У току толико година Г. С. М. Лозанић није изостао ни с једне седнице одборске. И не само што није он ни с једне изостао, него није ни на једну дошао други него увек *први*. Увек је он — противно познатој академској четврти — најмање четврт сата раније долазио на седницу, и увек је он био тај који је очекивао остале чланове одбора“. То су речи његовог дугогодишњег сарадника и оснивача нашег задругарства М. Аврамовића <sup>1)</sup>).

И у трагичним данима наше земље, он је опет мислио на задругарство и на помоћ пољопривреднику. Тако је крајем 1916 г. образован у Женеви Српски централни комитет, у чијим је редовима био и он. Циљ комитета је био, да апелујући на цивилизовани свет у пријатељским и неутралним земљама прикупи прилоге од којих би се пружила прва и најпотребнија помоћ земљорадницима у стоци, семењу, пољопривредним справама и др. кад се отаџбина ослободи. Међутим, он је ускоро напустио Швајцарску <sup>2)</sup>).

С. М. Лозанић је имао оно осећање мере, које је ретко код људи, а особито код старијих, а то је, када се треба повући са извесног положаја. Стога он, писмом упућеним XXII Конгресу Савеза српских земљорадничких задруга, одржаном 14 и 15 септ. 1922 г. у Новом Саду, подноси оставку на свој положај у Управи, јер је дошло време, како он вели, кад старији треба да уступе место млађима.

Његова љубав према Савезу изражена је у овим речима тога истога писма: „Ја немам лепших успомена од оних, које сам са наших конгреса понео“.

По свом одушевљењу за задружни покрет, по свом уверењу у његову бољу будућност, по својој незаинтересованој служби у Савезу, по позитивним резултатима које је постигао заједно са својим сарадницима и друговима, С. М. Лозанић спада у најзаслужније чланове и најпожртвованије трудбенике читавог задружног покрета у Србији.

---

<sup>1)</sup> *Земљорадничка задруга*, XXII, 213 (1922). <sup>2)</sup> Србија у имовном погледу, пре, за време и после Светског рата 1914—1918. Женева, 1918.



### Човек.

Сима М. Лозанић је био висока стаса, прилично сув, здравог и доброг физичког састава, жива и оштра погледа; био је свагда озбиљан и одмерен, а мисао му је била увек будна и активна. У званичној дужности и на званичним положајима био је дискретан, према својим колегама и сарадницима потпуно лојалан, а према страним утицајима и мешањима у круг његова рада непопустљив.

Природно отмен и достојанствен, С. М. Лозанић је био у приватном животу пријатан и искрен човек. „Господин Лозанић је „господин“ у оном смислу кад човек говори с човеком вишим од себе а и не осети да је то виши човек“, каже М. Аврамовић, па наставља даље да је он с њиме радио у Савезу више од двадесет година и „за све то време, он је увек био „господин“ љубазан, пријатан, мио, да сам у његову друштву увек осећао пре другара и истинског пријатеља него човека вишег од себе“.

Нарочита црта његова карактера била је скромност. „Виђени положаји на које је долазио, нису утицали на промену понашања негова: урођена скромност остајала је нетакнута“<sup>1)</sup>.

Кућа и лабораторија, кад није по својој другој дужности одлазио на друга места, била су два његова најомиљенија боравишта. У првој је уживао у срећи истинског породичног живота, а у другој у највећем задовољству сваког правог научника — у научном раду.

У вршењу својих дужности и обавеза био је до скрупула тачан и уредан.

Намеће се још једно питање. Како је С. М. Лозанић могао свуда да стигне: да ради на науци, да предаје и да пише, да учествује у јавном и културном животу, да посвети пуну пажњу кући и породици? Одговор на то питање дао је г. Б. Гавриловић опраштајући се с њиме на самртном одру у име Српске краљ. академије наука као претседник њен: „Пре свега Лозанић је био радник без умора и одмора и човек који је изузетан ред умео да постави у целом своме

<sup>1)</sup> Л. Лазаревић, „Правда“ од 9 јула 1935.

бићу — ред у мислима, ред у осећањима, ред у раду и ред у дужностима“.

\* \* \*

Сими М. Лозанићу било је дато да проживи дуг живот, али је он цео тај живот посветио непрекидном и истрајном раду и напору, раду на науци, раду на напретку своје земље и њене боље будућности. Рад је за њега био циљ и садржина живота. Он је имао култ рада. Он је био апостол науке и то остао до своје смрти. Он је био протагонист задружног покрета и то остао до дубоке старости. Он спада међу оне творачке природе нашега народа, какав је пре њега био његов учитељ Панчић и по годинама много млађи, али раније преминули Ј. Цвијић. Својим радом на науци подједнако се одужио Великој школи и Универзитету, Ученом друштву и Академији наука. Својим јавним радом приложио је достојан трибут својој земљи и своме народу.

Сима М. Лозанић оставља и у нашој науци и у нашем јавном животу велико и светло име.

**В. М. Мићовић.**

Примљено 11 октобра 1935 г.

### Радови <sup>1)</sup>.

Скраћенице часописа, периодичних и дневних листова у којима су објављени радови и чланци пок. Симе Лозанића:

**Гл.** — Гласник Српског Ученог Друштва; **Гс.** — Глас Српске Кр. Академије; **Вег.** — Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft; **J.** — Journal of the Chem. Society; **Т.**—Тежак Срп. Пољопр Друштва; **С.**—Српски архив за целокупно лекарство; **Ге.**—Геолошки анали Балканског полуострва; **Bull.** — Bulletin de la Soc. chim. de Paris; **Jour.** — Journal of the Soc. of chem. Industry; **Cas.** — Casopis pro průmysl chemický; **Rad.** — Rad Jugoslavenske Akademije znanosti i umjetnosti; **Bu.** — Buletinul Societatii de Stiinta; **Год.** — Годишњак Срп. Крљ. Академије; **Sitz.** — Sitzungsberichte d. Wiener Akademie d. Wissenschaften; **В. В.**—Bulletin international de l'Academie des Sciences de Bohême; **А.** — Анали хемије и фармације; **Пр.** — Просветни Гласник; **О.** — Отаџбина; **К.**—Конгрес Срп. Земљорадничких Задруга; **З.** — Земљорадничка Задруга; **Н.** — Недељни Преглед; **Од.** — Одјек; **Р.** — Ратник; **Д.** — Дело; **Трг.** — Трговински Гласник; **Н. В.** — Ново Време; **Пољ.** — Пољопривредни Гласник; **Г. А.** — Глас Апотекарства.

<sup>1)</sup> Писац је оставио распоред радова онако како их је сам С. М. Лозанић био уредио (cf. Доживљаји и радови проф. д-р. С. М. Лозанића, стр. 13—20), само је додао оне редове који су доцније изишли. Редакција „Гласника“ због техничких разлога средила их је на овај начин.

1. Notiz über das vierfach nitriertes Diphenyl, **Ber. 4**, 404 (1871).
2. Über choriertes und jodiertes Phenylsenföf, **Ber. 5**, 156 (1872).
3. Über die Einwirkung von Benzolsäure auf das Phenylsenföf, **Ber. 6**, 176 (1873).
4. Синтетички проналасци хемиски, **Гл. 40**, 258 (1874).
5. Анализе српских минералних вода: Врњачка Бања, Буковичка кисела вода, **С. 2**, 48 (1874)
6. Анализе београдских пијаћих вода: Делиска чесма, Чукур чесма, Сава, Дунав, **Гл. 41**, 327 (1875).
7. О дејству метала један на други кад се у води додирују, **Гл. 41**, 335 (1875).
8. Анализе српске шехерне репе, **Т. 1876**.
9. Анализе српских минералних вода: Алексиначка Бања, **Гл. 43**, 168 (1877).
10. Анализа Слатинске Бање, **Гл. 45**, 168 (1877)
11. Нитро-деривати сложених ура, **Гл. 45**, 170 (1877).
12. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Urethane, **Ber. 10**, 690 (1877). **Гл. 41**, 1 (1878).
13. Das Meteor Sokol-Banja in Serbien **Ber. 11**, 96 (1878).
14. Einwirkung von Kaliumhydrat auf Tetranitrodiphenylcarbamid, **Ber. 11**, 1539 (1878); **Гл. 48** 290 (1880).
15. Action de l'acide nitrique sur la diphenylguanidine chlorée, **Bull. 32**, 170 (1879).
16. Action de potasse sur la tetranitrodiphenylurée, **Bull. 32**, 198 (1879).
17. Анализе српских минералних вода: Врањска Бања, **Гл. 48**, 273 (1880).
18. Анализе београдских бунарских вода. **Гл. 48**, 278 (1880).
19. Анализе вода топчидерских чесама, **Гл. 48**, 284 (1880).
20. Дејство азотне киселине на дихлор-дифенил-гуанидин и дифенилсулфуре, **Гл. 48**, 296 (1880).
21. Zur Constitution des Tetranitrodiphenylcarbamid, **Ber. 13**, 1297 (1880).
22. Анализе српског вина, **Т. 1880**, 251.
23. Нова метода добивања  $\alpha$ -динитро-фенола, **Гл. 49**, 346 (1881).
24. Анализе српског фосилног угља, **Гл. 50**, 589 (1881); **Ber. 20**, 2716 (1887). **Гс. 4**, 129 (1892).
25. Како делује фенил-сенф-уље на нитранилине, **Гл. 50**, 601 (1881); **Ber. 14**, 2365 (1881).
26. Дејство сумпор-угљеника на р-нитранилин, **Гл. 51**, 148 (1882); **Ber. 15**, 470 (1882).
27. Дејство азотне киселине на триброманилин, **Гл. 51**, 151 (1882); **Ber. 15**, 471 (1882).
28. Како дејствује јод на моно- и динитро-дифенил-тијокарбамид (мета), **Гл. 54**, 95 (1883); **Ber. 16**, 49 (1883).
29. О постанку дибром-динитро-метана и Вилијеровом тетранитро-етилен-бромиду, **Гл. 54**, 99 (1883); **Ber. 16**, 51 (1883).
30. Анализе српских минералних вода; Буковичка кисела вода, Рибарска бања, Смрдан Бања, **Гл. 54**, 102 (1883)
31. Über Dibromdinitromethan als Antwort den Herrn Kachler und Spitzer **Ber. 16**, 2730 (1883).
32. О хлорним дериватима дибром-динитро-метана, **Гл. 57**, 244 (1884); **Ber. 17**, 848 (1884).
33. Анализа новог хромног минерала авалита, **Гл. 57**, 249 (1884); **Ber. 17**, 1774 (1884).
34. О заступању групе  $\text{NH}_2$  у ароматичним аминима хлором, **Гл. 60**, 148 (1885); **Ber. 18**, 39 (1885).
35. Über den Schmelzpunkt und Krystallform des Sulfocarbanilides, **Ber. 19**, 1821 (1886); **Гл. 68**, 210 (1889).
36. Analysen der serbischen Mineralwässer, **Ber. 20**, 1114 (1887).
37. О ароматичним дитијокарбаматима I, **Гс. 27**, (1888); **Ber. 24**, 3021 (1891); II, **Гс. 73**, 116 (1906); **Ber. 40**, 2970 (1907).
38. Анализе српских минералних вода: Паланачка кисела вода, Брестовачка Бања, Шарбановачка Бања, Гамзиградска Бања, **Гл. 68**, 199 (1889).

39. О дејству азотне киселине и бромоводоника на ароматичне амине, Гл. 68, 213 (1889).
40. Прилог броманилу. Гл. 69, 262 (1889); Jour. 9, 146 (1890).
41. Анализе вода, Ге. 2, 79 (1890).
42. Analyse des Meteoriten Jeliza, Ber. 25, 876 (1891); Ге. 4, 119 (1892).
43. Анализе српских руда, Ге. 4, 125 (1892).
44. О mineralni vode z lázni vranských v srbsku, Čas. 1893.
45. Милошин, Александролит, Авалит, Гс. 41, (1894); Čas. 1894; Ber. 28, 2631 (1895).
46. Über die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak, Ber. 29, 1436 (1896); Гс. 54, 211 (1897).
47. Хемиске синтезе помоћу тихог електричног испражњивања I, Гс. 54, 219 (1897); Ber. 30, 135 (1897).
48. Die Isomerie-Arten bei den Homologen der Paraffin-Reihe, Ber. 30, 1917 (1897); Rad. 1897.
49. Bemerkung zu der Hermann' schen Mittheilung: Die Anzahl der isomeren Paraffine, Ber. 30, 3059 (1897).
50. Напредак агрикултурне хемије последњих 25 година, од Меркера (превод), Т. 1897.
51. Хемиске комбинације Ге. 59, 1 (1900).
52. Die Verkettung der Kohlenstoff- Atome in den Paraffinen, oder die Lehre von den chemischen Combinationen der Kohlenstoff-Valenz-Bindung. Ву. 1901, 353.
53. О вештачком ђубрету, К. 7, 1902
54. Које је ђубре за нашу земљорадњу, З. 1902, 393.
55. Огледи с вештачким ђубретом, З. 1903, 233.
56. Die radioactive Cinnabaryte, Ber. 37, 2904 (1904).
57. Хемија на уранку XX-ог века, објасјана зраком радиоактивног зрачења (као претседник С. К. Академије говорио је о гл. год. скуп), Год. 1904, 142.
58. Кукуруз као храна, З. 1904, 251.
59. Основи агрикултурне хемије (календар), З. 1904.
60. Радиоактивни минерали у Србији, Ге. 69, 1 (1905).
61. Међе периодног система хемиских елемената, Ге. 69, 139 (1905).
62. Да ли је тешко изводити вегетационе огледе, З. 1905, 149.
63. Вегетациони огледи у Србији, З. 1905, 229.
64. О значају вегетационих огледа, изведени помоћу вештачког ђубрета, Од. 1905, 7—12
65. Мински радови у српско-турском рату 1876 год. Р. 1905.
66. О снажењу земље, К. 11, 1906.
67. Да ли је време да и Србија приступи употреби вештачког ђубрета, З. 1906.
68. Значај науке за пољску привреду. Ректорски говор о Св. Сави. Д. 1906.
69. О електросинтезама II, Ге. 73, 258 (1907); Ber. 4, 4656 (1907).
70. О електросинтезама III, Ге. 75, 177 (1908); Ber. 41, 2683 (1908).
71. Über Sauerstoffabsorption der elektrocondensierten Produkten, Sitz. II Abt 117 (1908)
72. Да ли треба пољопривредни одсек придати Универзитету, или га одвојити у засебну школу, Н. 1908, 264.
73. О електросинтезама IV, Ге. 77, 127 (1909); Ber. 42, 4394 (1909).
74. О конзервисању хране, З. 1909.
75. О електросинтезама V, Ге. 83, 1 (1911); Ber. 43, 1871 (1910).
76. Пољопривредни Одсек и Топчидерска Економија, Од. 1910, 159 и 160; Н. В. 1910, 197 и 198.
77. Вегетациони огледи помоћу вештачког ђубрета у Србији, Трг. 1910, 31 и 32.
78. Вештачко ђубре као главни вегетациони фактор, Трг. 1910, 141 и 142.
79. Како се изводе огледи с вештачким ђубретом, Трг. 1910, 251.

80. Како се сазнаје рентабилитет ђубрења с вештачким ђубретом, **Трг. 1910**, 269.
81. Шта је пољопривреди прече: пропаганда или проучавање, **Трг. 1910**, 278.
82. О великим пољопривредним школама, **Н. В. 1910**, 26—28; 37—44.
83. О Пољопривредном Одсеку, **Н. В. 1910**, 211—213.
84. Пшенични жетвени принос у свету, **Н. В. 1910**, 285.
85. Међународни хлађени транспорт, **Н. В. 1910**, 299.
86. Дајте нам Пољопривредни Одсек, **Н. В. 1910**, 316—319.
87. О електросинтезама VI, **Гс. 85**, 26 (1911); **Вер. 44**, 312 (1911).
88. Међународни фригорифички транспорт квару подложне људске хране. Предлог Гл. Савеза Срп. Земљорадничких Задруга Међународном Савезу, **З. 1911**, 95.
89. Пољопривредне огледне установе, **Трг. 1911**, 4.
90. Пољопривредни Одсек и практична пољопривреда, **Трг. 1911**, 21 и 22.
91. Ко омета подизање Пољопривредног Одсека, **Трг. 1911**, 65—68.
92. Да ли Пољопривредни Одсек потребује практичне или научне пољоприведнике, **Трг. 1911**, 91 и 92.
93. Dry Farming, **Трг. 1911**, 263—264.
94. О електросинтезама VII, VIII, **Гс. 87**, 1, 10 (1912); **Ву. 1913**, 3.
95. Обим драј-фарминга, **Т. 1912**.
96. О електросинтезама у вакуму IX, **Гс. 89**, 179 (1913); **Ву. 1914**.
97. Катализатори и стимуланти у култури биља, **З. 1913**.
98. Ко уме да унапређује пољопривреду, **Трг. 1913**, 56—58.
99. Успеси електросинтеза, **Rad. 1914**.
100. О храни и хранењу, **Трг. 1920**, 124.
101. Екстензивна, интензивна и рачиснална пољопривреда, **Трг. 1920**, 196.
102. О дитијокарб-хидрацидима I, **Гс. 95**, 79 (1921); II, **Гс. 103**, 1 (1922).
103. Note on Dithiocarbazine Acid, **J. 119**, 763 (1921).
104. Хемиска номенклатура, **А. 3**, 46 (1929); **Пр. 1921**, 266.
105. Развој Хемије у Србији, **Пр. 1921**, 709.
106. Пољопривредне прилике у Грчкој, **Трг. 1921**, 14.
107. О проналаску г. Богатијрова, **Трг. 1921**, 87.
108. Која се вода може пити, **Трг. 1921**, 194.
109. Како можемо подићи нашу пољопривреду, **Пољ. 1921**.
110. Note on the decomposition of the Dithiocarbazines, **J. 121**, 2542 (1922).
111. Хемија у нашим средњим школама, **Пр. 1922**, 62.
112. Радиоактивност, **Пр. 1922**.
113. Шта се чека? **Трг. 1922**, 163.
114. Камен на камен-палата, **Трг. 1922**, 185.
115. О храни и хранењу, **Трг. 1923**, 43.
116. Наша пољопривреда, **Пољ. 1923**.
117. Veda ve službach zemedelstvi Ministerstvo Zemedelstvi **1923**. (Предавање на збору прашких привредника, на позив Министра земљорадње).
118. Пољопривреда некад и сад, **Пољ. 1924**.
119. Ацетилен се полимеризује а не трансмутује, **Rad. 1925**.
120. Биљска и биљна храна, **Т. 1925**.
121. Лавоазije као реформатор хемије, **Г. А. 1925**.
122. Пијаћа вода, **Г. А. 1927**.
123. Огледне пољопривредне установе, **Пољ. 1927**.
124. Numerical regularities in the atomic weights of elements, **В. В. 1928**; **А. 3**, 31 (1929).
125. Говор, држан у седници Привилеговане Аграрне Банке, **Пољ. 1929**. (16.10).
126. Вода у хемиско-технолошком погледу, **О. 1**, 79.
127. Атмосфера у физичко-хемиском погледу, **О. 2**, 250.
128. Пијаћа вода од М. Петровића, реферат, **О. 6**, 361.
129. Хемија за више средње школе од Раше Милошевића (реферат), **О. 6**, 501.
130. Графо-анализа од Рад. Милетића, реферат, **О. 7**, 635.
131. Света вештина и алхемија, **О. 7**, 338.
132. Историја поимања хемиских елемената и реформација Хемије, **О. 25**, 94.

### Посебна дела.

1. Хемија са гледишта модерних теорија.  
I. део. Неорганска Хемија. 1873. 1880. 1893. год.  
II. део. Органска хемија 1875. 1883. год.
2. Критика на критику. 1874.
3. Упутство за извођење квалитативних хемиских анализа (по Вислиценусу). 1873. 1879.
4. Аналитичка класификација метала и њихове важније реакције од А. В. Хофмана (превод) 1875.
5. Анализе београдских и топчидерских пијаћих вода, минералних вода по Србији и српског фосилног угља. 1886.
6. Хемиска Технологија.  
I. О води и гориву. 1887.  
II. Основи металургије. 1887.  
III. стакло, керамик, креч, цемент, гипс. 1892.  
VI. Хемиски производи неоргански. 1894.
7. Одговара ли наша индустрија позиву свом. Ректорски говор о Св. Сави. 1891.
8. Хемија за средње школе. 1895, 1897, 1903, 1910, 1921, 1925.
9. Извештај о огледима с вештачким ђубретом у Србији. 1903. и 1904.
10. Ректорски говор приликом свечаног отварања Универзитета 2. октобра 1905. „Споменица“ 1906.  
I. Упутство за извођење вегетационих огледа помоћу вештачког ђубрета. 1906.
12. Die Grenzen des periodischen Systems der chemischen Elemente. 1906.
13. Извештај о великим пољопривредним школама. 1909.
14. Професори за Пољопривредни Одсек. Извештај г. Министру Просвете. 1914.

### Закони Министарства Народне Привреде.

(Издани за време његове управе 1898. год.)

1. Закон о државним економима.
2. Закон о пољопривредним станицама.
3. Закон о унапређењу воћарства.
4. Закон о унапређењу сточарства.
5. Закон о уништавању штеточина.
6. Закон о лову.
7. Закон о риболову.
8. Закон о шумама.
9. Закон о потпомагању домаће радиности.
10. Закон о уређењу Управе Фондова.
11. Закон о телеграфу и телефону.
12. Закон о земљорадничким и занатским задругама.





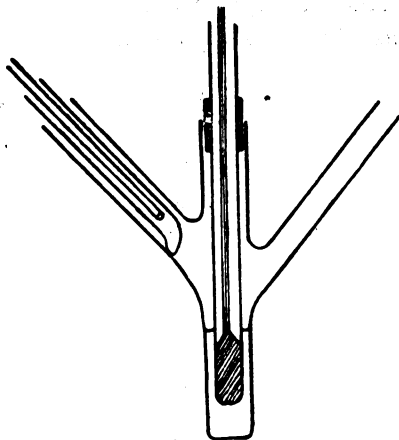
# Modifikacija posudice za vrenje na spravi za mikro-ebulioskopsko određenje molekularne težine po Pregl-u

od

Adolfa Režeka.

Posudica za vrenje na spravi za mikro-ebulioskopsko određenje molekularne težine po *F. Pregl-u*<sup>1)</sup> kako je poznato ima oblik, koji prikazuje sl. 1.

Da bi samo određenje moglo biti što točnije izvedeno potrebno je medju ostalim, da se masa uzduha unutar sklopa same sprave drži na što stalnijoj temperaturi i da je hladjenje topila što bolje udešeno<sup>2)</sup>. Na taj način se postizava mirno vrenje topila tako, da promjena visine stupca žive u termometru ne iznosi više od  $0,002^{\circ}\text{C}$ . Spremanje sprave do spomenutog mirnog vrenja ne zadaje nikakvih naročitih poteškoća. Međutim



Sl. 1.

ubacivanje same tvari stisnute u pastilu u ovako spremljenu spravu, vezano je obično sa osobitim poteškoćama. U prvom redu uno-

<sup>1)</sup> Die Quantitative Organische Mikroanalyse Berlin, 1930, str. 227. U istoj knjizi uz gornju sliku nalazi se još i perspektivna slika cijele imenovane sprave. Na toj slici, donji dio posudice za vrenje je okruglastog oblika. No na svim spravama, koje sam vidio u različitim zavodima, pa tako i na onoj u Medicinskom-Kemijskom Zavodu u Grazu našao sam posudicu samo gornjeg oblika. <sup>2)</sup> Na ovom mjestu mogu spomenuti, da hladilo, kojim sam se služio nije na kraju imalo utaljen komadić platinske žice, nego je kraj hladila bio samo malo jače svinut. Važno je ali, da se takovo hladilo dobro učvrsti tako, da se svinuti završetak stalno dotiče stijenke posudice.



šenje tvari pomoću bacača duboko u cijev za ubacivanje ima za posljedicu djelomično ohlađenje i kondenzaciju topila na samom bacaču. Ovakove male količine kondenziranog topila često nakvase i sam otvor bacača, pa poslije i samu površinu pastile. Poradi toga pastilu je veoma teško izbaciti, a ako se je i izbaci ona mnogo puta zaostane prilijepljena bilo još u samoj cijevi, bilo u posudici, a osobito često na samom termometru. U takvom slučaju otapanje tvari ne ide glatko, a poremećeno je i stalno vrenje topila, pa je opit obično nepouzdan, odnosno izgubljen.

Tokom mnogih određenja, koja sam izveo s ovom spravom opazio sam, da kod ubacivanja tvari najviše poteškoća potiče baš od toga, što je razmak između stijenke termometra i stijenke same posudice veoma malen tako, da termometar svojom stijenkom gotovo zatvara ulaz cijevi za ubacivanje tvari u prostor posudice, gdje se nalazi samo topilo. Naprotiv razmak između ulaza te cijevi i površine topila prilično je velik, pa topilo i ako

vrije jedva dosiže do ulaza cijevi, i prema tome teško skida pastilu, ako se ona zadrži na stijenci u blizini tog otvora.

Vodeći računa o svim tim okolnostima, preudesio sam posudicu za vrenje tako, da se neposredno pred ulazom cijevi za ubacivanje tvari nalazi malo proširenje, koje po dubini dosiže i do površine samog topila. Slika 2 pokazuje oblik promijenjene posudice.

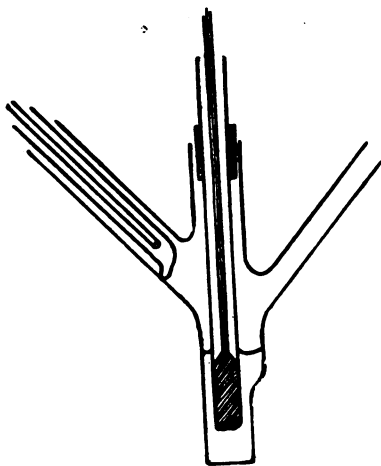
Ovakovo postrano proširenje na posudici za vrenje ne iziskuje nikakvih drugih promjena

na ostalim dijelovima sprave. Kod ubacivanja tvari, bacač s pastilom unese se u cijev za ubacivanje tako duboko, da mu otvor dosegne skoro početak proširenja, a tek zatim se pastila izbaci.

Uz tu neznatnu izmjenu oblika posudice za vrenje, rad je sa tom inače vrlo dobrom spravom ugodniji, a broj pokvarenih opita uslijed spomenutih smetnja daleko manji.

Medicinski kemijski institut Univerziteta Kr. Jugoslavije u Zagrebu (upravnik prof. Dr. Fran Bubanović).

Primljeno 12 jula 1935.



Sl. 2.

## Zusammenfassung

### **Die Modifikation des Apparates für mikro-ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl**

von

Adolf Režek

Am Apparate für mikro-ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl wird eine Modifikation derart ausgeführt, dass man am Ende der Röhre für die Eintragung der Substanz eine kleine Erweiterung anbringt, während früher das Thermometer fast vollständig den Eingang der Röhre verschloss. Die Erweiterung geht in der Tiefe bis zum Niveau des Lösungsmittels. Auf diese Weise wird erzielt, dass die Pastille beim Einwerfen nicht, wie vorher so oft am Thermometer festklebt, sondern leichter in das Lösungsmittel fällt.



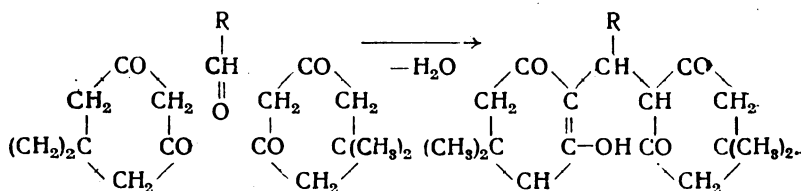
## O reakciji glioksala s dimetilhidrorezorcinom

od

Adolfa Režeka.

*D. Vorländer* i saradnici<sup>1)</sup> pokazali su na nizu primjera veliku reakcijsku sklonost između aldehidskog skupa u sklopu alifatske i aromatske molekule i hidriranog rezorcina odnosno njegovih derivata poglavito dimetilhidrorezorcina<sup>2)</sup>. U pomenutim reakcijama nijesu se služili kondenzacijskim sredstvima, jer su mnoge takove reakcije bile moguće pod jednostavnim prilikama tj. u vodenim ili alkoholno-vodenim otopinama, kod obične temperature i slično.

Najjednostavniji primjer takove lagane kondenzacije, koji ujedno prikazuje i tok ostalih sličnih vezivanja između aldehida i metona, predložen je slijedećom jednačbom:



Na jedan mol aldehida vežu se dva mola metona. Ovako nastale tvari veoma se lahko lede i imaju izrazita tališta.

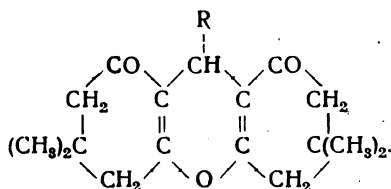
Kemijski karakter metona tj. enolno kiselo svojstvo ostaje u tim kondenzacijskim spojevima djelom sačuvano. Prema tome se tvari otapaju u lužinama, dađu se titirati, a otopine obojađišu se dodatkom željeznog klorida.

Po konstituciji ti spojevi su derivati di- odnosno trifenilmetana (ili njegovih homologa), već prema tome da li je reagi-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **294**, 271 (1897); **309**, 348 (1899); Zeitschr. f. Analyt. Chem. **77**, 241 (1929); G. Chakravarti, H. Chattopadhyaya, P. Ghosh C. **1932**, I, 2328. <sup>2)</sup> Radi kratkoće zvat će dimetilhidrorezorcin po prijedlogu Vorländer-a meton.

rao alifatski ili aromatski aldehid, pa su dakle srodni spojevima, koji nastaju u kondenzacijskim reakcijama između aldehida i fenola. Da se meton veže na aldehidski skup preko ugljikovog atoma, koji je u orto položaju prema obim karbonilnim skupovima dokazano je time, što se, na primjer, formal-bis-hidreozorcin dade prevesti u akridin<sup>3)</sup>.

Kondenzacijski spojevi aldehida i metona prelaze uz različita sredstva za oduzimanje vode u slijedeći anhidrirani oblik tj. hidroksantenski derivat:



Skлонost tvorbi anhidrida je različita. Po podacima *Vorländer*-a i saradnika, kod nekih spojeva nastupa već samim kuhanjem u absolutnom alkoholu, kod drugih otapanjem za hlada u konc. sumpornoj kiselini, konc. octenoj kiselini ili njezinom anhidridu, dok je kod nekih anhidridacija moguća tek duljim grijanjem pomenutih otopina. I anhidridi su tvari, koje se dobro lede i imaju izrazita tališta. Ne otapaju se (uz nekoje izuzetke) u lužinama, otopine ne bojadišu se s željeznim kloridom niti pokazuju fluorescencije.

Međutim našlo se aldehida, kao na primer, nekoji keto-aldehidi, pa dvostruki aldehidi u prvom redu glioksal, koji pokazuju tek neznatnu sklonost prema metonu u *Vorländer*-ovoj reakciji. Tako po navodima *Vorländer*-a i saradnika<sup>4)</sup>, glioksal reaguje s metonom u vodenoj otopini veoma lagano i to navodno samo s jednim aldehidskim skupom tako, da se na jedan mol glioksala vežu samo dva mola metona, dok drugi aldehidski skup ostaje slobodan. Nastali spoj glioksaldimetona  $[(O=HC \cdot CH(C_8H_{11}O_4))_2]$  izleđen iz 50% alkohola, tali se kod 186°C. Otapa se lahko u eteru i alkoholu, teže u benzolu. Amonijsakalnu otopinu srebra redukuje već za hlada. Alkoholna otopina bojadiše se s željeznim kloridom ljubičasto crveno. Anhi-

<sup>3)</sup> D. Vorländer, Ann. d. Chem. **309**, 362 (1899). <sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. **77**, 257, (1929).

drid priređen je kuhanjem otopine glioksaldimetona u konc. octenoj kiselini, a uleđen iz alkohola talio se kod 224°C.

Za glioksal se pokazalo<sup>5)</sup>, da u kondenzacijskoj reakciji sa samim rezorcinom uz fosforni pentoksid kao kondenzacijskim sredstvom reaguje tako, da se na jedan mol glioksala vežu četiri mola rezorcina, a nastala tvar je derivat tetrafeniletana.

Osim toga, sam *Vorländer* i saradnici su utvrdili<sup>6)</sup>, da slijedeći viši srodnik glioksala tj. dvo-aldehid malonske kiseline reaguje u njihovoj reakciji s metonom i da se kod toga dobiva malonal-tetrameton, dakle derivat tetrafenilpropana.

Na osnovu svega spomenutoga, moglo se očekivati, da će glioksal u reakciji s metonom pod izmjenjenim prilikama ipak reagirati s oba svoja aldehidska skupa tako, da kod toga nastane derivat tetrafeniletana.

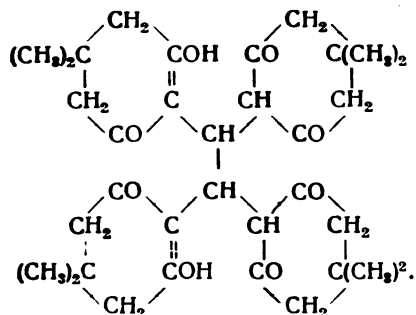
Pokušao sam izvesti tu reakciju uz upotrebu fosfornog pentoksida kao kondenzacijskog sredstva.

Dobivena je bijela tvar, baršunastog opipa, dobro uleđena u dugim tankim iglicama. Tali se kod 235—236°C uz raspadanje. Otapa se lahko u metilnom i etilnom alkoholu, kloroformu, konc. octenoj kiselini i njezinom anhidridu, a teže u eteru. Topiva je i u lužinama i daje se bez smetnja titrirati, kod čega se ponaša kao dvobazična kiselina. U konc. sumpornoj kiselini otapa se za hlada, otopina obojadisana je žuto, a ako se zagrije porcveni i pokazuje slabu zelenkastu fluorescenciju. Otopina u 70% alkoholu ne redukuje amonijakalnu otopinu srebra niti za hlada niti grijanjem. Otopine obojadišu se dodatkom željeznog klorida žučkasto-smeđe. Korist iznosi kojih 12%.

Po analitičkim podacima, opisana tvar pokazala se doista kao derivat tetrafeniletana. Prema tome, reakcija između glioksala i metona uz fosforni pentoksid, teče doista tako, da se na jedan mol glioksala vežu četiri mola metona. Nastala tvar je glioksal-tetrameton i prema svemu pomenutome treba da ima ovaj strukturni oblik:

<sup>5)</sup> J. Mikšić, A. Režek i Z. Pinterović, Jour. prakt. Chem. **127**, 189 (1930).

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. Analyt. Chem. **77**, 259 (1929).



Da bi se vidjelo, dali je moguća kondenzacijska reakcija između glioksala i metona u alkoholnoj otopini i bez upotrebe fosfornog pentoksida, kad je ali gliksal sigurno u monomolekularnom obliku, izveden je pokušaj i takovog vezivanja. I ta reakcija, kao i ona napred pomenuta, koju je izveo *Vorländer* sa vodenim otopinama tih tvari ide također veoma lagano i sa neznačajnom koristi. Tek poslije duljeg stajanja reakcione smjese, izluči se nešto sitno uleđene tvari, koja se tali kod 186°C, otapa u svim otapalima kao i gliksaltetrameton, ali nikako ne redukuje amonijakalne otopine srebra. Preuleđenjem te prvobitno izlučene tvari iz alkohola ili konc. octene kiseline dobije se ista tvar kao i u reakciji uz fosforni pentoksid tj. gliksaltetrameton sa talištem 235—236°C. Vjerojatno je, da bi tvar sa talištem 186°C, koja se najprije izluči u izravnoj reakciji između monomolekularnog glioksala i metona u alkoholnoj otopini, iako ne redukuje otopine srebra, mogla biti istovjetna s onom tvari tj. glioksaldimetonom, koju su u sličnoj reakciji dobili *Vorländer* i saradnici i o kojoj su izrazili sumnju, da sadrži još jedan slobodan aldehidski skup.

Na kraju pokušano je, da se gliksaltetrameton anhidridira. U tu je svrhu najprije dulje vremena kuhana otopina tvari u alkoholu, pa ista otopina uz dodatak sumporne kiseline i na kraju otopina u konc. octenoj kiselini i njezinom anhidridu. No u svim spomenutim pokušajima mogla se izdvojiti samo izlazna tvar. Konačno otopljen je gliksaltetrameton u konc. sumpornoj kiselini i ta otopina grijana 12 sati. Dobiveno je nešto tamno-smeđe tvari, koja radi veoma teške topivosti u gotovo svim uobičajenim otapalima nije dalje obrađivana. Otopina te tvari u konc. sumpornoj kiselini obojena je intenzivno crveno i pokazuje zelenu fluorescenciju.

### Opis pokusa.

Dimetilhidrorezorcin (meton) priređen je iz mesitiloksida i estera malonske kiseline<sup>7)</sup>.

Glioksal pripremljen je po prepisu *Ljubawin-a*<sup>8)</sup> i čuvan u 30% eternoj otopini.

Glioksaltetrameton dobiven je na slijedeći način. 32 g metona otopljeno je u kojih 300 ccm abs. etilnog alkohola. Toj je otopini dodano 4 g glioksala otopljenog u eteru i naposljedku 14 g fosfornog pentoksida. Reakcijska smjesa kuhana je na vodenoj kupelji 10 sati. Žuto-smeđa tekućina je ohlađena, eter i alkohol predestilirani, a zaostala smeđa masa prenesena je s 500 ccm vode u lijevak za odjeljivanje. Ta vodena otopina potresena je s 200 ccm kloroforma, kloroformna iscrpina oprana nekoliko puta s malo vode, zatim odjeljena, a kloroform polagano isparen, pri čemu je ispala dobro uleđena tvar bijele boje. Upotrijebi li se mjesto kloroforma eter, to uleđena tvar ispada djelomično već kod samog pranja eterne iscrpine s vodom. Tako dobivena tvar skupljena je, osušena u vakuum-eksikatoru nad sumpornom kiselinom i nekoliko puta preuleđena iz alkohola ili je otapana u kloroformu i iz te otopine taložena eterom.

Reakcija s monomolekularnim glioksalom izvedena je tako, da je najprije iz eterne otopine isparenjem etera pripremljen suhi glioksal, a zatim monomolekularni glioksal priređen na način, kojeg su opisali *C. Harries* i *P. Theme*<sup>9)</sup> izravno predestilirani u ohlađenu konc. otopinu metona. Sadržaj se predloške već u početku reakcije slabo zamuti, a poslije nekoliko dana skupi se i nešto bijelog sitno uleđenog taloga. Alkohol je polako isparen, zaostala tvar skupljena, osušena u vakuum-eksikatoru nad sumpornom kiselinom i preuleđena iz alkohola odnosno iz konc. octene kiseline.

### Elementarna analiza.

2,730 mg tvari dalo je 7,007 mg CO<sub>2</sub> i 1,909 mg H<sub>2</sub>O

2,430 mg tvari dalo je 6,229 mg CO<sub>2</sub> i 1,683 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub> Izračunato: C 70,10%; H 7,96%

Nadeno: 70,00; 69,91%; 7,82; 7,74%

<sup>7)</sup> D. Vorländer. Ann. d. Chem. **294**, 260 (1897). <sup>8)</sup> Vanino, Handb. d. preparat. Chemie (1923) sv. II. str. 83. <sup>9)</sup> B. **40**, 166 (1907).



**Određivanje molekularne težine<sup>10)</sup>.**

8,165 mg tvari u 1,4500 g etilnog alkohola.  $\Delta=0,012$ ,

7,185 mg tvari u 1,4715 g etilnog alkohola.  $\Delta=0,010$ .

Izračunato: 582,

Nađeno: 563, 586.

**Određivanje enolnih skupova.**

Tvar je otopljena u 80% etilnom alkoholu i uz metilnocrvenilo ili fenolftalein titrirana s n/100 natrijevom lužinom najprije za hlada, a zatim na kraju kratko zakuhana.

Za 11,810 mg tvari potrošeno je 4,06 ccm n/100 NaOH,

Za 6,780 mg tvari potrošeno je 2,33 ccm n/100 NaOH.

Izračunato: 291,

Nađeno: 290, 290.

**Zusammenfassung.****Ueber die Reaktion von Glyoxal mit Dimethylhydroresorcin**

von

Adolf Režek.

Bei der Reaktion zwischen Glyoxal und Dimethylhydroresorcin (Methon) bei Anwendung des Phosphorpenoxyds als Kondensationsmittel, entsteht ein hydriertes Derivat des Tetraphenylethans, das Glyoxaltetramethon. Das Reaktionsprodukt stellt eine weisse gut krystallisierte Substanz dar, die bei 235—236°C schmilzt und sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform, und Eisessig, sowie dessen Anhydrid, hingegen schwieriger in Aether löst. Die wässrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid gelblichbraune Färbung. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen wird sie rötlich gefärbt und schwach grünlich fluorescierend. Das Glyoxaltetramethon löst sich in Alkalien und lässt sich ohne Schwierigkeiten als zweibasische Säure titrieren.

Das Glyoxaltetramethon entsteht auch bei der Reaktion zwischen monomolekularem Glyoxal und Methon in alkoholischer Lösung ohne Kondensationsmittel, unter solchen Umständen aber reagieren die Substanzen sehr langsam und mit sehr kleiner Ausbeute,

Mediciniski kemijski institut Univerziteta Kr. Jugoslavije u Zagrebu.  
(Upravnik prof. D-r Fran Bubanović).

Primljeno 12. jula 1935.

<sup>10)</sup> F. Pregl, Quantit. Org. Mikroanalyse (1930) str. 227.

## Kemijska analiza termalnog vrela u Daruvaru

od

Stanka Miholića.

Zapadni rub zapadno-slavonskog gorja čini rasjed u pravcu N-S duž kojeg su tereni na zapadu (Moslavačka gora) koncem miocena potonuli. Rasjed obilježen je među ostalim i termalnim vrelima u Daruvaru i Lipiku, a desio se vjerojatno u isto vrijeme, kad je potonula i požeška dolina<sup>1)</sup>.

Terma u Daruvaru leži na 45°35'47" sjev. širine i 17°13'33" ist. dužine od Greenwicha. Visina nad morem iznaša 156 m. (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5758).

Termalno vrelo u Daruvaru upotrebljavalo se već u rimsko doba, kako svjedoče nalazi rimske kaptaze i kupališta kod kasnijeg Ivanovog (sada Aleksandrovog) vrela, a poznato je bilo pod imenom *Aquae Balissae*<sup>2)</sup>. Po nadenim natpisima i zlatnim novcima čini se, da je mjesto naročito cvalo za cara Komoda (180—192.). Iz činjenice, da su natpisi toga cara u Daruvaru ostali neoštećeni, premda je senat poslije smrti njegove odlučio, da se imadu uništiti<sup>3)</sup>, zaključuje *F. W. v. Taube*<sup>4)</sup>, da je mjesto razoreno od potresa još za života cara Komoda. *Gj. Szabó* daje međutim drugo tumačenje<sup>5)</sup>. {Sačuvani su i natpisi kasnijih careva: Septimija Severa (193—211.) i Gordijana III. (238—244.), a i mnoštvo novaca ponajviše bakrenih sve do cara Konstantina (306—337.), koji većinom potječu iz kovnice u Sisku<sup>6)</sup>. Iz svih se nalaza može razabrati, da su *Aquae Balissae* bile tada važno i imućno mjesto. Kako ne nalazimo više kasnijih novaca, čini se, da je mjesto za borba među nasljednicima Konstantinovim stradalo, a možda je bilo i sasvim napušteno. Kroz čitav srednji

<sup>1)</sup> Glasnik hrvat. prirod. društ. 31, 235 (1919).   <sup>2)</sup> Pauly - Wissowa, Real - Enzyklop. d. klass. Altertums, 2, 296 (1896).   <sup>3)</sup> E. Gibbon, The Decline and Fall of the Roman Empire. Ed. J. B. Bury. 2. izd. 1, 107 (1926).  
<sup>4)</sup> F. W. v. Taube, Histor. u. geograph. Beschreibung d. Königr. Slavonien, 1, 42 (1778).   <sup>5)</sup> Narodna starina, 11, 83 (1932).   <sup>6)</sup> Ibid. 11, 87 (1932).

vijek nemamo nikakvih vijesti o tome, da bi se toplice upotrebljavale, tek znamo, da se mjesto zvalo *Podborje*. Ako i samo mjesto nije imalo ono znamenovanje, koje je imalo u rimsko doba, ipak je okolina bila dobro naseljena, čemu su svjedoci mnogi ostaci jakih utvrđenih gradova, velikih samostana i prostраних crkava. Prvi put se terma opet spominje u popisu carske austrijske komore iz g. 1702.<sup>7)</sup>, u kome se kaže: „Niže sela Podborja u udaljenosti od četvrt sata nalazi se toplo nenatkrito vrelo, a vide se i stepenice iz tesanog kamena, kuda mnogi dolaze radi liječenja“. Sredinom XVIII. vijeka dobilo je mjesto sadanje madžarsko ime *Daruvar*.

Prve točnije podatke o daruvarskoj termi imademo iz druge polovice XVIII. vijeka, kad su ju g. 1773. ispitivali *Cattinelli* i *Lalange*. Rezultate njihovih istraživanja objavio je *H. J. v. Crantz*<sup>8)</sup> koji je izveo i prvu kvalitativnu kemijsku analizu. Po tim autorima postojala su četiri izvora, od kojih je glavni izvor najjači najdublji i najtopliji, služi za kupanje i sadrži 0,434 g krute tvari u kg. Drugi izvor, koji nije istražen, služio je u rimsko doba kao kupalište, što dokazuju nadjeni ostaci termalnih uređaja, ali se sad upotrebljava samo za liječenje konja. Treći izvor na livadi sadržaje kao i glavni 0,434 g krute tvari u kg. *F. W. v. Taube*<sup>9)</sup> kaže g. 1777., da se oko mjesta Daruvara nalaze mnogi i jaki izvori vrole mineralne vode, koja služi za piće, kupanje i tjeranje mlina. Za sada kaptirano je samo jedno vrelo, koje su g. 1762. uredili tome poslu vrlo vješti macedonski graditelji i izgradili kupalište sa četiri bazena. Kasnije podignuta je uz kupalište i gostionica (sadanja Vila Arkadija) i zasaden drvored za šetaliste. Kupalište posjećuje svake godine sve više gostiju. Za bolesne vojnike, koji su u znatnom broju slani u daruvarsku termu, podignuta je naročita vojarna. Dvadeset stopa od kupališta nalazi se drugi izvor sa ostacima rimske terme, za koju *Taube* misli, da je porušena od potresa. Sada taj izvor nije kaptiran, već se na njegovom mjestu nalazi lokva, u koju vode hrome konje radi liječenja. U ovo vrijeme pada vjerojatno i nedatirana kvalitativna analiza *Hinterholczer-a*<sup>10)</sup> izvršena u Beču. G. 1782. obišli su termu u Daruvaru *M. Piller* i *L. Mitterpacher*<sup>11)</sup> i kažu, da je

<sup>7)</sup> *Ibid.*, 11, 90 (1932).    <sup>8)</sup> *H. J. v. Crantz*, Die Gesundbrunnen d. österr. Monarchie. 1777, Str. 128.    <sup>9)</sup> *F. W. v. Taube*, Loc. cit. 3, 40 (1777).  
<sup>10)</sup> *J. v. Csaplovics*, Slavonien u. zum Theil Croatien, 1, 53 (1819).    <sup>11)</sup> *M. Piller-L. Mitterpacher*, Iter per Poseganam Sclavoniae Provinciam. 1783, Str. 94.

termu, koja izvire na više mjesta i koju je zub vremena ošteti, a trava i korov prekrili, dao popraviti daruvarski vlastelin grof Antun Janković. Tom prilikom nađena je stara kaptaza iz tesanog kamena rimskog podrijetla. Glavni izvor sastoji se iz više žila razne temperature, koje su kaptirane u nekoliko bazena. U obližnjem jabukama zasadenom voćnjaku izvire nekoliko drugih izvora, koji otiču neiskorišćeni u obližnji potok, gdje tjeraju jedan mlin. Uz kupalište postoji gostionica i šetalište. G. 1808. ispitao je kvalitativno termalnu vodu *P. Kitaibel*<sup>12)</sup> i našao, da voda sadržaje natrija, kalcija, magnezija, sulfata, hidrokarbonata i željeznog oksida. *J. v. Csaplovics*<sup>13)</sup> ističe, da je sva okolica termalnih vrela tako prožeta termalnom vodom, da u samom mjestu Daruvaru nigdje nema bunara sa običnom vodom. Gdjegod se kopa, istječe termalna voda. U to vrijeme postoje već dva kupališta, staro, koje je prozvano Antunovim kupalištem (po grofu Antunu Jankoviću, 1729—1789.) i novo prozvano Ivanovim kupalištem (po njegovom bratu i nasljedniku Ivanu Jankoviću, 1731—1798.), čijom se gradnjom počelo g. 1810. a sada se približuje završetku. Osim toga služe se seljaci otvorenim izvorima, naročito t. zv. blatnom kupelji, čije je vrelo kaptirano daskama na primitivan način i natkrto lakim krovom od dasaka. G. 1839. izvršio je prvu kvantitativnu kemijsku analizu *D. Wagner*<sup>14)</sup> (Tabela I, 1—3). Tada je prvi put izmjerena i temperatura terme. Postojala su četiri vrela: Antunovo vrelo kaptirano u jednom ~~kamenom bazenu~~, odakle se voda vodi u tri odijeljena bazena za kupanje ( $T = 46,3^{\circ}\text{C}$ ), Ivanovo vrelo sa jednim velikim zajedničkim bazenom i nekoliko malih odijeljenih kupelji ( $T = 45,0^{\circ}\text{C}$ ), vrelo opće kupelji, kojom se služe seljaci ( $T = 44,4^{\circ}\text{C}$ ) i vrelo u parku (vrelo blatnih kupelji), koje izvire u drvenoj baraci ( $T = 40,8^{\circ}\text{C}$ ). Količina je termalne vode znatna: prva tri vrela daju zajedno 7,34 litara u sekundu. Oko g. 1860. opisano je u Daruvaru šest vrela<sup>15)</sup>, od kojih su međutim prva tri: Antunovo ( $T = 46,8^{\circ}\text{C}$ ), Marijino ( $T = 40,7^{\circ}\text{C}$ ) i Siegenthalovo vrelo ( $T = 38,8^{\circ}\text{C}$ ) bila prije poznata pod zajedničkim imenom Antunovo vrelo. Starim bazenima toga vrela (Antunovom, Marijinom i Siegenthalovom) dodan je jedan nov zajednički bazen. Zatim

<sup>12)</sup> J. v. Csaplovics, Loc. cit. 1, 56 (1819).    <sup>13)</sup> Ibid. Str. 50.

<sup>14)</sup> E. J. Koch, Die Mineralquellen d. gesam. öster. Kaiserstaates. 2. izd. 1845, Str. 421.    <sup>15)</sup> A. v. Härdtl, Die Heilqu. u. Kurorte d. öster. Kaiserstaates II. Ober-Italiens, 1862, Str. 74.

Ivanovo vrelo ( $T = 41,3^{\circ}\text{C}$ ), koje snabdijeva kupalište sa sedam komora po dvije kade, opća blatna kupelj ( $T = 41,3^{\circ}\text{C}$ ) i nova blatna kupelj (prije vrelo u parku). Dok je Ivanovo kupalište bilo dobro uređeno, bio je uređaj blatnih kupelji dosta primitivan<sup>16</sup>). Antunovo, Ivanovo i oba vrela blatnih kupelji davala su 9,47 litara vode u sekundu. Drugu kvantitativnu analizu daruvarske termalne vode dao je S. Bošnjaković g. 1906.<sup>17</sup>) Bošnjaković izvršio je potpunu analizu Antunovog izvora (Tabela I, 4), kome je odredio i izdašnost: 1,67—3,34 litre u sekundu i nepotpune analize: Siegenthalovog, Aninog i Ivanovog izvora, te izvora općih blatnih kupelji i novih blatnih kupelji (Tabela I, 5—9). G. 1920. odredio je F. Brössler<sup>18</sup>) radioaktivitet termalnih izvora i našao sljedeće vrijednosti: Antunov izvor 1,07027 MJ, Ivanov izvor 0,33452 MJ, centralna blatna kupelj 0,6289 MJ, nova blatna kupelj 1,1573 MJ, izvori na livadi 1,2639, 1,9358 i 1,1208 MJ, te izvor kod mosta 1,904 MJ.

1. Antunov izvor. Analiza D. Wagnera iz g. 1839. (E. J. Koch, Die Mineralquellen d. gesammten öster. Kaiserstaates. 2. izd. Wien 1845. Str. 421.).
2. Ivanov izvor. Analiza D. Wagnera iz g. 1838. (Ibid.).
3. Izvor blatnih kupelji. Analiza D. Wagnera iz g. 1839. (Ibid.).
4. Antunov izvor. Analiza S. Bošnjakovića iz g. 1906. (Rad Jugosl. akad. znanosti i umjetnosti, **167**, 191 (1906)).
5. Siegenthalov izvor. Nepotpuna analiza S. Bošnjakovića iz g. 1906. (Ibid. Str. 194.).
6. Anin izvor. Nepotpuna analiza S. Bošnjakovića iz g. 1906. (Ibid. Str. 194.).
7. Ivanov izvor. Nepotpuna analiza S. Bošnjakovića iz g. 1906. (Ibid. Str. 194.).
8. Izvor općih blatnih kupelji. Nepotpuna analiza S. Bošnjakovića iz g. 1906. (Ibid. Str. 194.).
9. Izvor novih blatnih kupelji. Nepotpuna analiza S. Bošnjakovića iz g. 1906. (Ibid. Str. 195.).

Kad sam g. 1924. ispitivao daruvarsku termu, našao sam sljedeće stanje:

a) *Antunov izvor*. U betoniranoj udubini, u koju vodi nekoliko stepenica, nalazi se mali okrugli bazen, u čijoj sredini stoji malen vodoskok termalne vode. Neposredno iza vodoskoka nalazi se pod istim imenom u natkritoj zgradi veći bazen otpri-

<sup>16</sup>) Dr. J. Seegen, Handbuch d. allgem. u. spez. Heilquellenlehre. 2. izd. 1862, Str. 671. <sup>17</sup>) Rad. Jugosl. akad. znan. i umjet. **167**, 189 (1906). <sup>18</sup>) Privatno saopćenje.

TABELA I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	5.64	6.50	5.09	4.41	20.10	19.99	19.96	20.18	19.91
K	0.50	0.47	0.48	1.23	5.86	6.00	5.94	5.92	5.99
Ca	19.45	17.23	19.74	19.44					
Mg	2.48	2.33	2.66	6.03					
Mn	0.78	3.42	0.74	0.36					
Cl	0.80	0.87	1.01	0.91	0.92	0.91	0.86	0.89	0.81
I				0.002					
SO <sub>4</sub>	15.33	16.53	14.26	14.26	14.32	14.43	14.24	14.29	14.39
CO <sub>3</sub>	34.89	32.66	35.29	43.01					
PO <sub>4</sub>	2.52	3.38	2.38						
SiO <sub>2</sub>	14.45	13.68	15.46	9.67	9.69	9.55	9.80	9.86	9.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.36	1.82	1.28	0.07					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	1.11	1.61	0.61	0.86	0.97	0.81	0.86	0.87
	100.00	100.00	100.00	100.00					
Salinitet	0.4337	0.3998	0.4592	0.3736	0.3704	0.3718	0.3706	0.3712	0.3694
Temperat.	46.3°	45.0°	40.8°	45.8°	38.0°	43.7°	42.5°	38.8°	37.6°

like 4 m širok, 6 m dugačak, a 2 m dubok. Sa dna bazena dižu se mjehuri plinova. Temperatura vode u cijevi vodoskoka mjerena dne 18. juna 1924. iznašala je 46,6°C. Istoga dana uzeta je i voda za analizu. Voda je bistra, bez boje, mirisa i okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Sastav vode prikazuje analiza A (na str. 127).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav **kalcij, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija  $N/1000 = 13,8$ ; Ca 4,1, Mg 2,0,  $HCO_3$  5,6. Reakcija: alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji voda spada među **vapnene vode** tipa

0,57 (6,9) **K**<sub>59,9</sub>, **m**<sub>24,5</sub>, **g**<sub>10</sub>.

b) *Izvor Marijinih kupelji*. Mali bazen u natkritom prostoru. Osim toga dovodi se termalna voda i izvana sa izvora na livadi.

c) *Izvor Siegenthalovih kupelji*. Nekoć jako vrelo, sad je gotovo sasvim presahlo.

d) *Aleksandrov (prije Ivanov) izvor*. Okrugli otvoreni betonirani bazen otprilike 11 m promjera i 3 m dubine. Voda iz ovog bazena vodi se u kabine za kupanje sa ukupno 21 kadom. Sa dna bazena dižu se u znatnoj mjeri mjehuri plinova. Temperatura vodene površine mjerena dne 18. juna 1924. iznašala je 42,2°C. Istoga dana uzeta je i voda za analizu. Voda je bistra, bez boje, mirisa i okusa, reakcije slabo alkalične (lakmus). Sastav vode prikazuje analiza B (na str. 128).

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav **kalcij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija  $N/1000 = 13,1$ ; Ca 3,7, Mg 2,1,  $HCO_3$  5,3. Reakcija: alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji voda spada među **vapnene vode** tipa

0,54, (6,6) **K**<sub>56,0</sub>, **m**<sub>24,4</sub>, **g**<sub>11,5</sub>.

e) *Izvor centralnih blatnih kupelji*. Oktogonalni betonirani bazen sa promjerom otprilike 6 m, dubine 1 m u natkritom paviljonu. Voda se rashlađuje hladnom vodom, koja se dovodi izvana. Temperatura vode na površini mjerena dne 18. juna 1924. iznašala je 39,7°C.

f) *Izvor općih blatnih kupelji*. Sastoji se iz dva manja betonirana bazena u natkritom prostoru.

g) *Izvor novih blatnih kupelji*. Malen otvoren zidan bazen u obliku četvorine, 2,50 m širok, 5,40 m dugačak. Temperatura vode na površini mjerena dne 18. juna 1924. iznašala je 39,4°C.

**ANALIZA A.**  
**Daruvar (Antunov izvor).**

Spec. težina: 1.00025 (kod 0°/0° C); Temperatura: 46,6° C.				
1 kg vode sadržaje:			Preračunano u postotcima krute tvari	
jona:	grama:	milimola:		milivala:
<b>Kationa:</b>				Na 3.96
Natrija (Na')	0.01575	0.685	0.685	K 0.81
Kalcija (K')	0.003204	0.082	0.082	Ca 20.80
Kalcija (Ca <sup>++</sup> )	0.08264	2.063	4.125	Mg 6.11
Magnezija (Mg <sup>++</sup> )	0.02429	0.999	1.998	Cl 0.88
			6.890	SO <sub>4</sub> 14.48
				CO <sub>2</sub> 42.23
				SiO <sub>2</sub> 9.83
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.20
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.70
<b>Aniona:</b>				100.00
Hlora (Cl')	0.003475	0.098	0.098	
Sulfata (SO <sub>4</sub> '')	0.05754	0.599	1.198	
Hidrokarbonata (HCO <sub>3</sub> '')	0.3413	5.594	5.594	
			6.890	
<b>Koloidalno otopljenih oksida:</b>				<b>Salinitet</b> (u 1000 dije- lova vode) 0.3974
Kretničnog oksida (SiO <sub>2</sub> )	0.03906	0.648		
Aluminijevo oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000792	0.008		
Željeznog oksida (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00278	0.017		
<b>Ukupno:</b>	0.5708	10.793		
Hidrokarbonati preračuna- ni u karbonate	0.3974			
Isparni preostatak:	0.3731			
<b>Sulfatna kontrola:</b>				
Računom:	0.4994			
Nađeno analizom:	0.4732			



## ANALIZA B.

Darugar (Aleksandrov izvor).

Spec. težina: 1.00017 (kod 0°/0° C); Temperatura: 42.2° C.			
1 kg vode sadržaje:			Preračunano u postotcima krute tvari
Jona:	grama:	milimola:	
<b>Kationa:</b>			
Natrija (Na <sup>+</sup> )	0.01735	0.754	0.754
Kalija (K <sup>+</sup> )	0.003052	0.078	0.078
Kalcija (Ca <sup>2+</sup> )	0.07361	1.837	3.674
Magnezija Mg <sup>2+</sup> )	0.02503	1.029	2.059
			6.565
<b>Aniona:</b>			
Hlora (Cl <sup>-</sup> )	0.003300	0.093	0.093
Sulfata (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0.05745	0.598	1.196
Hidrokarbonata (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0.3219	5.276	5.276
			6.565
<b>Koloidalno otopljenih oksida:</b>			
Kretničnog oksida (SiO <sub>2</sub> )	0.03889	0.645	
Aluminijevog oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000721	0.007	
Željeznog oksida (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00251	0.016	
			100.00
<b>Ukupno:</b>	0.5438	10.333	
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	0.3802		
Isparni preostatak:	0.3704		
<b>Sulfatna kontrola:</b>			
Računom:	0.4765		
Nađeno analizom:	0.4600		
			Salinitet (u 1000 dijelova vode) 0,3802

h) *Izvori na livadi*. U susjedstvu izvora pod b) i g) nalaze se na livadi tri otvorena i neograđena izvora. Temperature vode na površini mjerene dne 18. juna 1924. iznašale su 38,8°, 39,4° i 42,3°C.

U okolini opisanih vrela nalazi se neposredno pod površnim slojem naslaga veoma sitnozrne teške modrikasto-sive ilovine, koja se kao kupališno blato mnogo upotrebljava za blatne kupelji i obloge.

Iz tabele I i analiza A i B razabiru se dvije stvari: prvo da svi izvori daruvarskog termalnog područja daju vodu po svom kemijskom karakteru identičnu, a drugo, da je sastav vode u posljednjih gotovo devedeset godina ostao potpuno konstantan u granicama pogrješaka, koje su pogrješke za sve starije analize karakteristične (pogrješke kod odjeljivanja natrija i kalija, kalcija i magnezija, previsoke vrijednosti za kremični, aluminijev i željezni oksid, te fosforu kiselinu). Jednako se nije mijenjala ni temperatura vode.

### **Zusammenfassung.**

#### **Chemische Analyse des Thermalwassers in Daruvar**

von

Stanko Miholić.

Das Wasser der Antoniquelle, welches von *D. Wagner* im J. 1839 und von *S. Bošnjaković* im J. 1906 und das Wasser der Alexander- (früher Johannes-) quelle, welches von *D. Wagner* im J. 1839 analysiert wurde, wurde einer Neuanalyse unterworfen, die eine vollkommene Übereinstimmung in der Zusammensetzung sowohl der beiden Quellen untereinander als auch mit den Resultaten der älteren Analysen ergab. Es ist somit das Thermalwasser in den letzten fast neunzig Jahren in seiner chemischen Zusammensetzung vollkommen konstant geblieben. Auch die Temperatur des Wassers hat sich nicht geändert.

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 27. avgusta 1935. god.



## **Prerada ugušćene džibre od melase u sipko (praškasto) đubrivo u „džibramid“**

od

**Dragutina Strohala.**

U tvornicama alkohola i kvasca ostaje kao nuzprodukt džibra. Džibru nazivamo također i nazivom „šlempa“ (prema: „die Schlempe“). Džibra je kom iz kojega je odstranjen alkohol pomoću destilacije.<sup>1)</sup> Koncentrirana džibra od kukuruza, krumpira i žitarica se upotrebljuje kao krmivo velike hranive vrijednosti, dok džibra od melase blitvine se ne upotrebljuje kao hranivo za stoku, jer sadrži znatne količine alkalijskih soli koje štetno djeluju na zdravlje životinje.

Zbog toga se džibra od melase od šećerne blitve miješa sa gnojnicom, pa se upotrebljuje kao đubre.

Velike tvornice alkohola i kvasca produciraju kao nuzprodukt toliko džibre od melase, da su upućene na prodaju džibre. U tu svrhu se džibra ugušćuje u posebnim isparionicima, ali se ne može osušiti do suhe i krhke supstance. Gustu, koncentriranu džibru je teško transportirati u formi gustog sirupa do poljoprivrednika, a taj bi je teško mogao upotrijebiti na terenu, jer prije upotrebe mora taj gusti sirup razrediti vodom i onda rastopinu polijevati po terenu. Zbog toga, a i zbog drugih razloga, podvrgavaju koncentriranu džibru suhoj destilaciji, a iz produkata te destilacije priređuju cianide, dok ostatak u retorti prerađuju u potašu ili u kalium-sulfat.

Naše tvornice ne postupaju na taj način, već džibru spale u otvorenim pećima, pa priređuju pečenu džibru ili ugljen od džibre i koncentriranu pečenu džibru, koja može služiti kao kalium đubrivo (ako ne sadrže sulfida, koji su za biljku štetni).

---

<sup>1)</sup> Dr. A. Cluss: Proizvodnja žeste (špirita), 1922 (prijevod Koudelka-Radetić).

Pečenu džibru prerađuju također i u potašu i u kalium-sulfat. Od 100 kg konc. džibre se dobije 20 do 25 kg džibrinog ugljena. Ovim postupkom se gubi sav dušik koncentrirane džibre t. j. oko 4.5% vezanog dušika, a osim toga se gubi i sva organska supstanca džibre, koja sastoji od različitih organskih kiselina, dekstrina, glicerina i drugog (ukupno oko 66%).

Uzmemo li u obzir gubitak skupocjenog vezanog dušika, naćićemo, da se ovim postupkom paljenja gubi u svakih 100 kg. koncentrirane džibre 45 do 90 dinara (ako uzmemo da 1 kg vezanog dušika vrijedi 10 do 20 dinara).

Gubitak na drugoj organskoj supstanci (66% od cijele supstance) reprezentira opet približno toliku novčanu vrijednost.

Postoji jedna francuska metoda po kojoj se konc. džibra miješa sa superfosfatom, a ta smjesa se suši i može se prirediti đubrivo u sipkoj formi. — U takovom đubrivu su sačuvane sve sastojine džibre. Po ovoj metodi priređuje tvornica „Danica“ u Koprivnici đubrivo pod nazivom „Herkules“ miješanjem konc. melasine džibre sa superfosfatom i tresetom uz dodatak kalium- i amonijum-sulfata ili uz dodatak čilske salitre. Ovo đubrivo sadrži 8%  $P_2O_5$ , 3% dušika i 8%  $K_2O$  ili 8%  $P_2O_5$ , 3% N i 4%  $K_2O$ . Procenti se mijenjaju prema tomu koliko se uzme pojedinih dodataka u formi superfosfata, čilske salitre ili amonijumsulfata, kalium soli i treseta. Herkules đubrivo je vlažne konzistencije. Ova metoda prerade džibre je vezana na uvoz fosfat. rudača iz inozemstva.

U cilju da se sačuva vezani dušik i druge organske supstancije džibre za poljoprivredu, a da se džibra ipak može preraditi u sipku formu i onda u sipkoj (praškastoj) formi staviti u promet, preporučeno je, da se džibra miješa sa usitnjenim leucitom i onda posuši i samelje.

Ovakav produkt je nazvan kalinzot<sup>2)</sup>, koji sadrži 1.1% vezanog dušika, 0.35%  $P_2O_5$  i 4.42%  $K_2O$ . Preporuča se za đubrenje blitve.<sup>2)</sup> Iz ovoga se razabire, da je ovako priređeno đubrivo vrlo razređeno sa materijama, koje nemaju hranjivu vrijednost za biljku i zbog toga ne podnosi nikakove transportne troškove, a i sami troškovi priredbe su skupi obzirom na tu veliku razređenost hranjivih materija kalinzota.

Organske sastojine džibre bi se mogle i direktno izolirati

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Agrikulturchemie, [4], IX.-1926, 1929., S. 84.

iz džibre. Mogu se podvrći i različitim fiziološkim vrijenjima, a različiti produkti tih vrijenja se mogu izolirati. Na ovom području rada su poznate znamenite radnje *Effront-a*<sup>3)</sup>.

*Effront* je izračunao, da bi se uz godišnju produkciju od 17 milijuna hektolitara tehničkog alkohola moglo dobiti od nuzprodukata po njegovom postupku 80.000 tona masnih kiselina, 16.000 tona dvobazičnih kiselina i 8.000 tona glicerina. *Effront* je ta istraživanja u glavnom izvršio sa džibrom koja je ostajala iz destilacije alkohola iz vina. Sveukupni dušik džibre bi ovim postupkom prešao u amonijak. Postupak je kompliciran i skup, pa se u praksi nije mogao u velike proširiti.

Sve ove okolnosti su me potaknule na proučavanje iskorišćivanja džibre od melase šećerne blitve.

Upotrebio sam u tu svrhu koncentriranu džibru jedne naše tvornice alkohola. To je tamno smeđa, gusta masa, sirupaste konzistencije. Spec. težina kod 22°C je bila 1,364. Sveukupnog dušika po *Kjeldahl*-u je sadržavala 4.6%, sveukupne organske materije 66.6%, nesagorivih materija 18.9%. Najvrijednija sastojina nesagorivih materija jesu kalium soli. Kalium soli računano kao K<sub>2</sub>O ima u džibri 7.1%, a sadrži neznatno i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. U 96% alkoholu se topi 50.7%. Džibru nijesam dalje istražio na sadržaj pojedinih hemijskih individua.

Sa ovom džibrom sam izveo različite pokuse obzirom na prevođenje u suhu praškastu formu.

Sušio sam džibru kod različitih povišenih temperatura miješajući je sa riječnim peskom, sa CaO, kaolinom, drvenom pilovinom, pepelom drveta, Thomasovom troskom, Martin troskom, kalium solima, amonijum solima, čilskom šalitrom, kalciumcianamidom i još nekim materijama. Pokuse sa superfosfatom nijesam izvodio, jer je metoda sušenja džibre pomoću superfosfata poznata i patentirana.

U ni jednom slučaju nijesam mogao džibru osušiti, osim u slučaju kada sam je sušio izmješanu u izvjesnom omjeru za kalciumcianamidom.

Upotrebio sam kalciumcianamid, koji je sadržavao 17.6% vezanog dušika. Našao sam, da se mora ova džibra miješati sa kalciumcianamidom u omjeru 40:60, a nastalo tijesto se grije kod ca. 100°C. Za vrijeme grijanja sam mogao ustanoviti, da se

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. 1914. № 36.

razvija nješto amonijaka. Kada kasnije masa ohladi postane krhka i može se lako usitniti. Prašak, koji se tako dobije je tamne sivo smeđe boje, miriši malko na džibru, a stajanjem na uzduhu u otvorenoj posudi ne mijenja stepen sipkosti ni stajanjem kroz nekoliko mjeseci, dok na vlažnom uzduhu masa malko omekša.

Ovako omekšana supstanca će opet postati krhka i suha, ako je ostavimo u sasvim suhim prostorijama. Preparat, koji je čuvan u zatvorenoj posudi ne mijenja svoja fizikalna svojstva.

Prilikom sušenja mješavine kalciumcianamida i ugušćene džibre (sp. t. 1.4) kod  $100^{\circ}\text{C}$  opazio sam da se razvijaju male količine amonijaka. Trebalo je onemogućiti stvaranje amonijaka prilikom grijanja priređenog tijesta od džibre i kalciumcianamida, jer taj amonijak znači gubitak dušika upotrebljenih sirovina. Priroda kalciumcianamida upućuje, da se njegova specifična svojstva ne mogu lako promijeniti, te da će on u doticaju sa vlagom razvijati amonijak. Ova svojstva su ujedno putokaz u kojem pravcu se mora poraditi, da se spriječi postajanje amonijaka. Zbog toga je trebalo proučiti još i druga svojstva džibre, osim onih koja sam naprijed istaknuo.

Pokusima sam ustanovio, da je džibra u tankom sloju od ca. 4 mm debelom, a sušena kod  $94^{\circ}\text{C}$  izgubila kroz dva sata  $11.5\%$  na težini (u glavnom gubitak vlage). Kod temperature od  $120^{\circ}\text{C}$  gubi kroz dva sata  $14.5\%$  na težini, dok kod  $130^{\circ}\text{C}$  su gubici različiti, jer se valjda kod te temperature rastvara već jedan dio organske supstance.

Na osnovi ovoga saznanja sam izveo još slijedeći pokus. Odvagnuo sam 33 g džibre te je sušio odnosno grijao jedan sat kod ca.  $110^{\circ}\text{C}$ , nakon toga vremena sam vruću džibru zamjesio sa 50 g kalciumcianamida i opet grijao kroz jedan sat kod ca.  $100^{\circ}\text{C}$ . Kada je proizvod ohladio bio je krhak i mogao sam ga usitniti. Vaganjem sam našao da je proizvoda bilo za  $10\%$  manje od zbroja upotrebljene količine sirovina. Račun je pokazao da bi proizvod morao sadržavati  $13.6\%$  sveukupnog dušika, dok je sadržavao samo  $13.2\%$ . U ovako priređenom proizvodu bi se sačuvala sva organska supstanca, a izgubilo bi se samo oko  $0.4\%$  dušika.

Proizvod je u praškastoj formi, te se može lako sipati u terenu. Jedan dio toga praška sam jednolično poprskao sa petroleumom.

Oko 5 g poprskanog praška sa petroleumom i isto toliko nepoprskanog praška sam usipao svako napose u čašicu.

Čašice sam položio u vlažne staklenke zasićene sa vlagom. U ovim prilikama sam ostavio oba preparata oko 24 sata, a nakon toga vremena sam mogao konstatirati, da su čestice ovih preparata omekšale. Iza toga sam ostavio čašice sa omekšanom (gnjecavom) supstancom na stolu u suhoj sobi i preparat je opet osušio — postao je krhak i sipak u oba slučaja. Nakon ovih pokusa sam proveo hem. analizu nanovo priređenog preparata.

Analiza džibramida:

Sveukupni dušik (azot)	.	.	13·2%
K <sub>2</sub> O	.	.	3·2 „
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.	.	0·4 „
CaO	.	.	38·2 „
MgO+Na <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub>	.	.	12·2 „
SiO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	2·5 „

Ostatak do 100% je organska supstanca i tragovi vlage.

Prilažem u preglednoj tabeli postotak hranjivih sastojina nekih đubriva da istaknem vrijednost džibramida:

Naziv	Organska materija	Sveukupni dušik	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO
Džibramid	30	13	3·1	do 0·35	38·2
Kalinzot	—	1·1	4·4	0·35	
Stajsko đubre 7 mjeseci staro	19·2	0·44		0·21	0·64
Konc. džibra	66·6	4·6	7·1		

Džibramid je sa agrikulturnohemijskog stajališta koncentrirano mješovito đubrivo — dušik, kalium đubrivo sa mnogo topeive organske supstance, sa mnogo kalciuma i sa tragovima fosfata.

Nekoje naročite činjenice preporučaju da se melasina džibra od šećerne blitve prerađuje tvornički u džibramid:

1) Ovakvom preradom se kapljevitá džibra prevodi u praškastu, sipku formu, što pogoduje transportu i upotrebi na terenu.



2) Cijela organska supstanca džibre (ca. 60%) se gotovo nepromijenjeno sačuva.

3) Sačuva se cijela dušikova (azotna) supstanca džibre (kao  $N=4.5\%$ ).

4) Sačuva se cijeli kalium džibre.

5) Kalciumcianamid, koji je pretvoren u džibramid gubi neugodno svojstvo, da se praši kod upotrebe na terenu, a poznato je kako je to prašenje kalciumcianamida neugodno i štetno po zdravlje ljudi i životinja.

6) Sav materijal iz kojega se priređuje džibramid se nalazi u našoj državi. (Za prerađivanje džibre po francuskoj metodi treba uvoziti fosfate iz inozemstva).

7) Sa džibramidom vraćamo agrikulturi sastojine, koje je šećerna blitva zemlji oduzela.

*Tvornička proizvodnja* džibrameda bila bi šematički prikazana ova:

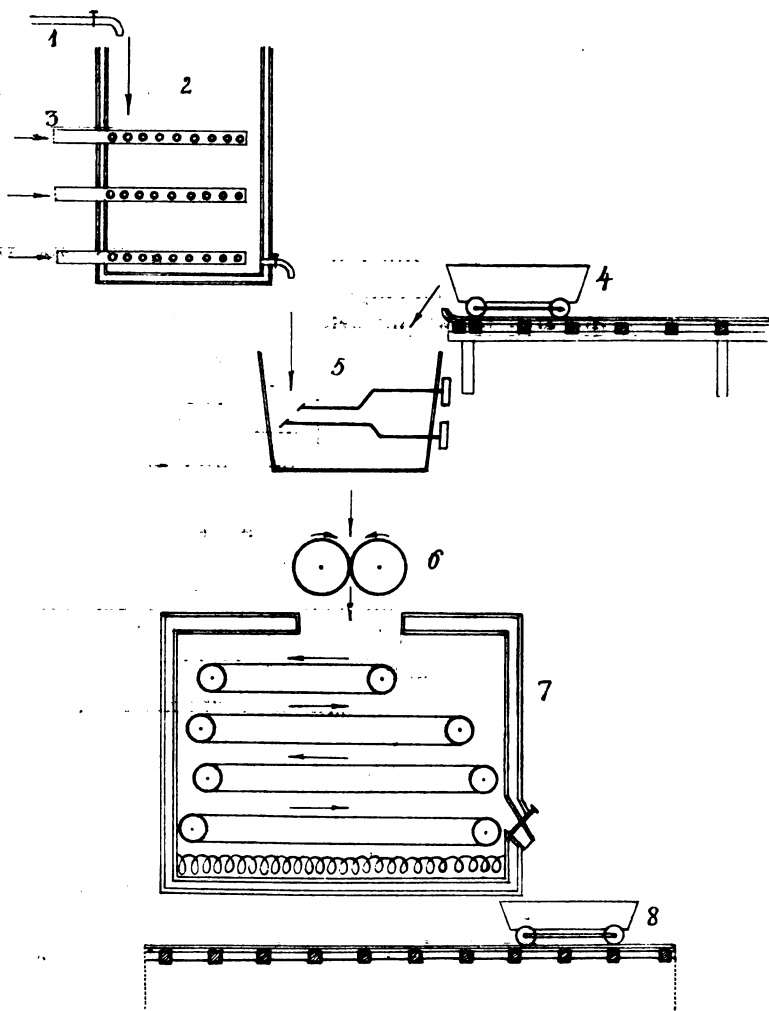
Iz koncentrirane džibre se izluči sva voda provođanjem vrućeg uzduha (ca. 110°C) kroz džibru ili u vakuumisparionicima.

Na 100 kg ovako obrađene, a još vruće džibre se doda 150 kg kalciumcianamida, pa se mijesi do tijesta u stroju za miješenje.

Tijesto se izvalja do debljine 1—2 cm i ovako prerađeno tijesto dolazi automatski u sušionicu, koja je na posebni način konstruirana, a u njoj ostaje tijesto ca. jedan sat kod temperature od 100—110°C.

Tijesto se sada hladi u suhoj prostoriji do temperature sobe, pa se samelje u mlinu.

Gotov produkt se spremi u vrećama (džakovima) od čvrstog papira koji je parafinisan ili osmoljen ili se čuva u limenim ili drvenim posudama.



Šematski prikaz tvorničkog uređenja za preradu dżibre do dżibramida.

1. Pritok dżibre. 2. Kotao za sušenje dżibre. 3. Cijevi za pregrijani uzduh.
4. Dovož  $\text{CaCN}_2$ . 5. Stroj za miješanje. 6. Valjci za valjanje tijesta. 7. Sušionica ( $100-110^\circ\text{C}$ ). 8. Vagonić za odvoženje dżibramida do mlina.

## Zusammenfassung.

### Die Verarbeitung der Rübenmelasseschlempe zu dem pulverigen Düngemittel „Džibramid“

von  
Dragutin Strohal.

Der Verfasser gibt ein Verfahren an für die Verarbeitung der Rübenmelasseschlempe mit Calciumcyanamid zu einer Materie, die sich leicht pulverisieren lässt. Das Verfahren ist folgendes: Die conc. Schlempe wird entweder mittels Durchblasen heisser Luft (von ca. 110°C) oder in Vacuumverdampfungsapparate vollständig entwässert. 100 kg heisse entwässerte Schlempe mischt man mit 150 kg Calciumcyanamid und knetet in einer Knetmaschine zu einem Teig. Der Teig wird bis zu einer Dicke von 1—2 cm gewälzt. Der so bereitete Teig kommt automatisch in einen auf besondere Art konstruierten Trockenschrank worin der Teig bei der Temperatur von 100—110°C ca. eine Stunde bleibt. Der Teig wird jetzt in trockenem Raume bis zur Zimmertemperatur gekühlt und dann in einer Mühle gemahlen. Das fertige Produkt bewahrt man in starken, paraffinierten, Papiersäcken oder in Metall- bzw. Holzkisten.

Der bereitete „Džibramid“ (Dschibramid<sup>\*)</sup> hat folgende Zusammensetzung:

Gesamtstickstoff	,	.	.	12·2%
K <sub>2</sub> O	.	.	.	3·2 „
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.	.	.	bis 0·35 „
CaO	.	.	.	38·2 „
Organische Substanz	.	.	.	30·5 „

Džibramid kann vom agritektur-chemischen Standpunkte als konzentriertes Misch-Düngermitel aufgefasst werden und zwar als konzentriertes Stickstoff-Kali-Düngermitel mit viel organischer Substanz, mit viel Calcium und mit Spuren von Phosphaten. Mit Džibramid kann man der Agrikultur alle Bestandteile, um welche sie durch die Zuckerrübenlese beraubt wurde, wieder zurückgeben.

Primljeno 10 oktobra 1935.

<sup>\*)</sup> Schlempe nennt man in kroatisch-serbischer Sprache „džibra“ (Dschibra).

### Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског Друштва Краљевине Југославије моли господу ауторе да своје рукописе шаљу на адресу: проф. Н. Пушкин, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око  $\frac{1}{2}$  стране) и 2) *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 изradi. 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  $\frac{1}{2}$  табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,  
„  $1\frac{1}{2}$  табака — 100 дин., до 2 табака — 125 дин.

### Паžња ауторима.

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

prof. N. Pušin, Kр. Aleksandra ul. 73, Tehn. Fakul., Beograd.

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *izvod* na domaćem jeziku (oko  $\frac{1}{2}$  strane) i 2) *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 beloј debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeа, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

Svaki autor dobija besplatno 50 *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  $\frac{1}{2}$  tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.  
„  $1\frac{1}{2}$  tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

## ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лабораторије да је отворила

**одељење за целокупан лабораториски и фотографски материјал.**

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

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

### Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

### Engleska-Jugoslavenska

## DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i tehničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, formol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja za impregniranje, čisti kreozot.

Proizvodi na pilani:

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

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

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — ул. Краљице Наталије, 88.

R. 6544

vol. 6 complete in 4 nos.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 6.

1935.

Свеска 4.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Rédacteur en chef:  
Prof. N. A. PUŠIN.

Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Rédacteur:  
Dr. R. D. ŽIVADINVIĆ.

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

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

БЕОГРАД  
1935

THE JOHN GREER LIBRARY  
RECEIVED  
APR 30 1954

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

„Гласник“ излази тромесечно.

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

С А Д Р Ж А Ј :

	Стр.
<b>Панта С. Тутунџић:</b> Једновремена катодна и анодна поларизација радних електрода једносмысле- ном струјом. II. . . . .	189
<b>Панта С. Тутунџић:</b> Електрична спроводљивост при- родних минералних вода. II. Минералне воде Рогашке Слатине . . . . .	205
<b>Stanko Miholić:</b> Teški metali u prirodnim mineralnim vodama. (Drugo saopštenje). . . . .	217
<b>В. М. Митровић:</b> Дестилација мрког угља из руд- ника „Алексинац“ . . . . .	235

Редакциони одбор:

Проф. Ф. Бубановић, проф. А. Леко, проф. Н. Пушин,  
проф. М. Самец.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 6.

1935.

Свеска 4.

## Једновремена катодна и анодна поларизација радних електрода једносмисленом струјом

### II. Радне аноде од платине, паладијума и злата

од

Панте С. Тутунџића.

Трајно издвајање кисеоника електролитичким путем на анодама од племенитих метала постиже се само при потенцијалима који су знатно позитивнији од повратног кисеониковог потенцијала од  $+1.237\text{ V}^1$ ). Потенцијал издвајања у киселим и алкалним воденим растворима износи под нарочитим условима око  $+1,65\text{ V}$ , а при већим густинама струје достиже вредности од преко  $+2,00\text{ V}$ . Према досадашњим испитивањима не може се под обичним условима постићи повратни кисеоников потенцијал ни на радним анодама, ни на електродама при електромоторном раду кисеоника. По свима изгледима успостављање потенцијала не условљава слободни кисеоник, него оксиди племенитих метала<sup>2)</sup> и то својом брзином стварања и распадања. Смеше оксида племенитих метала у различитим односима стварају с обзиром на своје специфичне потенцијалне вредности, на платини при електромоторном раду кисеоника различите потенцијале од највиших који су у опште опажени од  $+1,5\text{ V}$  до најнижих од  $+0,9\text{ V}^3$ ). Стварањем виших оксида постају потенцијали ки-

<sup>1)</sup> W. Nernst u. v. Wartenberg, Ztschr. physik. Chem. 56, 544 (1906).

<sup>2)</sup> R. Lorenz u. H. Hauser, Ztschr. anorg. allg. Chem. 51, 81 (1906); Ztschr. Elektrochem. 14, 781 (1908). F. Haber, Ztschr. Elektrochem. 12, 415 (1906); Ztschr. anorg. allg. Chem. 51, 356 (1906). E. Warburg, Ann. Physik (3) 38, 320 (1889). E. Bose, Ztschr. Elektrochem. 15, 11 (1909). V. Kohlschütter u. H. Stäger, Helv chim. Acta 4, 821 (1921). <sup>3)</sup> G. Grube, Ztschr. Elektrochem. 16, 621 (1910). L. Wöhler u. W. Frey, Ztschr. Elektrochem. 15, 129 (1909). L. Wöhler, Ber. 42, 3326 (1906); Ztschr. Elektrochem. 15, 677 (1909). F. Foerster, Ztschr. physik. Chem. 69, 336 (1910).



сеоника позитивнији, али се племенити метал све више засићава нижим оксидима и стога се потенцијали електрода спонтано све више приближавају потенцијалу најнижег оксида.

Деполаризација радних анода може се постићи хемиски<sup>4)</sup> погодним редукционим сретствима, честим мењањем правца струје<sup>5)</sup> или нарочито суперпонирањем наизменичне струје<sup>6)</sup>. Тим суперпонирањем наизменичне струје, које највећим делом служи за препаративне сврхе<sup>7)</sup> могућно је смањити потенцијал издвајања кисеоника. Т. Onoda је покушао да утиче на потенцијале опитних анода претходном катодном поларизацијом са једносмисленом струјом<sup>8)</sup>, али без позитивних резултата.

Електролитичка деполаризација радних анода једновременом катодном поларизацијом једносмисленом струјом, колико је нама познато није до сада извођена. Исто тако није ни покушана још једна анодна поларизација радних анода једносмисленом струјом. Да бисмо испитивали утицај суперпониране једносмислене струје различитог правца, напона и јачине на радне аноде, изабрали смо као материјал за опитне електроде на првом месту племените метале и то платину, паладијум и злато.

Различитим износима једновремене катодне поларизације при једнаким отпорима у оба кола струје знатно су померени потенцијали испитиваних радних анода према неплеменитијим вредностима. При једнаким супротним поларизацијама и истим густинама струје нису постигнути на свима

---

<sup>4)</sup> E. Spitalsky u. W. Pitscheta, Journ. russ. physik. Chem. Ges. **60**, 1351 (1928); C. **1929**, I, 1541. <sup>5)</sup> E. Bürgin, Dissert. Berlin 1911. P. Sederholm u. C. Benedicks, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **56**, (1929); C. **1930**, I, 340. <sup>6)</sup> G. Grube, Ztschr. Elektrochem. **24**, 237 (1918). S. Glasstone, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 940; C. **1925**, II, 270. R. Ruer, Ztschr. Elektrochem. **9**, 235. Ph. G. Gundry, Ztschr. physik. Chem. **53**, 177 (1905). S. G. Brown, Proc. Roy. Soc. London (A) **90**, 26 (1914); C. **1914**, I, 1912. N. A. Isgarischew u. S. S. Berkmann, Ztschr. Elektrochem. **31**, 180 (1925). W. B. Jones, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **42**, 1 (1922); C. **1924**, I, 2767. <sup>7)</sup> N. Isgarischew u. N. Kudrjawzew, Ztschr. Elektrochem. **38**, 131 (1932). E. Drechsel, Journ. prakt. Chem. **29**, 229 (1884); **34**, 135 (1886); **38**, 65 (1888). O. Reitlinger, Ztschr. Elektrochem. **20**, 261 (1914). G. Malquori, Atti linc. (5) **33**, H, 102 (1924). R. Ruer, Ztschr. Elektrochem. **11**, 661 (1905); C. **1905**, II, 1414. H. v. Wartenberg, Ztschr. Elektrochem. **17**, 812 (1911). <sup>8)</sup> T. Onoda, Ztschr. anorg. allg. Chem. **165**, 79 (1927).

испитаним племенитим металима исти потенцијали, као што је то био случај под истим условима при 100%-ној једно-временој анодној поларизацији радних катода од истих метала<sup>9)</sup>. Потенцијал радних анода од паладијума је скоро исти као и на радним катодама од истог материјала, али се потенцијали на платини и злату разликују за око 30 mV од раније постигнуте средње вредности. Електролитичком деполаризацијом смањују се напони разлагања толико, да при једнакости анодне и катодне поларизације имају за око 50% мање вредности од првобитних.

### Апаратура.

За одређивање напона разлагања и појединачних потенцијала послужили смо се истом методом од *Le Blanc*-а, као и при ранијем испитивању<sup>10)</sup>. И поред извесних несигурности екстраполационе методе<sup>11)</sup> постигли смо добро слагање вредности и репродукцију потенцијала и напона разлагања на различитим опитним електродама од истог материјала и при густинама струје нула.

Опитна апаратура је била иста као и код већ наведеног испитивања радних катода, са тим изузетком што се у овом случају у главној посуди налазила опитна анода која се испитује, док се одговарајућа катода од глатке платине налазила у засебној стакленој посуди која је са анодном посудом била у електролитичкој вези. Као електролит је употребљавана искључиво 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> која је обнављана при сваком новом одређивању. Суперпонирање једносмислене струје на опитним анодама је извођено посредством једне помоћне аноде, односно катоде на исти начин као и при ранијем испитивању, тако да је у сваком тренутку она износила извештан одређен и константан део напона струје главног кола, или је била једнака са њиме. Сваки низ мерења је понављан више пута и само они резултати који су се добро слагали на више сличних електрода наведени су у табелама.

<sup>9)</sup> П. С. Тутунџић, Гласн. Хем. Друшт. Кр. Југ. 6, 139 (1935). <sup>10)</sup> П. С. Тутунџић, I. с. <sup>11)</sup> M. G. Raeder u. J. Brun, Ztschr. physik Chem. 133, 15 (1928).

Мерења напона и потенцијала су вршена тек пошто јачине струје дођу до константних вредности<sup>12)</sup>, зашта је већином било потребно 10 до 15 минута, рачунајући од тренутка стављања или повећавања напона.

### Резултати мерења<sup>13)</sup>.

На глатким око 2 cm<sup>2</sup> великим платинским електродама са парафинисаним ивицама и угловима и глатким платинским катодама постигли смо у 2 n - H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> за густину струје D<sub>A</sub> = 0 Amp/cm<sup>2</sup> напон разлагања од 1,93 V, при чему је одговарајући потенцијал аноде A e<sub>n</sub> имао вредност од +1,870, а пренапетост кисеоника +0,633 V (узимајући за повратни кисеоников потенцијал теориску вредност од +1,237 V<sup>14)</sup>) (Таблица 1.). Средња вредност пренапетости кисеоника при

Таблица 1.

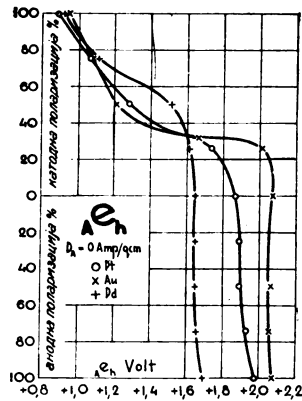
## Платина као анода.

%	e <sub>z</sub> V	A e <sub>n</sub> V	r <sub>O<sub>2</sub></sub> V	k e <sub>n</sub> V	D <sub>A</sub> = Amp. 10 <sup>-4</sup> / cm <sup>2</sup>
100 катод.	0,94	+0,887	-0,350	-0,053	∞
75 "	1,13	+1,075	-0,162	-0,052	15,87
50 "	1,34	+1,280	+0,043	-0,060	1,65
25 "	1,77	+1,733	+0,496	-0,036	0,05
0 "	1,93	+1,870	+0,633	-0,060	0,02
25 анод.	1,94	+1,886	+0,649	-0,058	0
50 "	1,97	+1,892	+0,655	-0,076	0
75 "	2,00	+1,924	+0,687	-0,073	0
100 "	2,07	+1,980	+0,741	-0,091	0

густини струје нула је знатно већа од оних вредности које су наведене у литератури за глатку платину.<sup>15)</sup> При густинама струје од око 2×10<sup>-3</sup> Amp/cm<sup>2</sup> приближују се наше вредности за пренапетост кисеоника онима од E. Newbery-а.<sup>16)</sup> Израчунати катодни потенцијал износио је при томе -0,060 V, а средња вредност свих израчунатих катодних потенцијала за све низове мерења варирала је око -0,062 V. Једновре-

<sup>12)</sup> F. Foerster u. A. Piguet, Ztschr. Elektrochem **10**, 714 (1904). <sup>13)</sup> Делимично према мерењима З. Диздара. <sup>14)</sup> W. Nernst u. v. Wartenberg, l. c. <sup>15)</sup> A. Coehn u. Y. Osaka, Ztschr. anorg. allg. chem. **34**, 86 (1903). T. Onoda, Ztschr. anorg. allg. chem. **165**, 79 (1927). <sup>16)</sup> E. Newbery, Journ. chem. Soc. **119**, 1066 (1916); Proceed. Roy. Soc. London (A) **107**, 486 (1925); **111**, 182 (1926); **114**, 103 (1926).

меном катодном поларизацијом радне аноде једносмисленом струјом знатно се снижава напон разлагања и при 100%-ној једновременој катодној поларизацији износи он при густини струје нула само још 0,94 V. Под истим условима опадне анодни потенцијал до вредности од +0,887 V (Таблица 1). Пренапетост кисеоника се 25%-ном једновременом катодном поларизацијом смањује за 0,137 V до вредности од +0,496 V, а 50%-ном поларизацијом за 0,590 V до вредности од +0,043 V. Теориски равнотежни потенцијал кисеоника од +1,237 V постиже се при 53%-ној једновременој катодној поларизацији једносмисленом струјом (Сл. 1). Употребом још јаче катодне поларизације омогућено је развијање кисеоника при још знатно неплеменитијим вредностима. Исто тако као и за пренапетост водоника може се као мера за пренапетост кисеоника узети величина једновремене катодне поларизације, при једнаким отпорима у оба кола струје, која је потребна да би се анодни потенцијал довео до вредности теориског повратног кисеониковог потенцијала од +1,237 V. Једновременом катодном поларизацијом од око 85% добија анода потенцијал од +1,00 V који је независан од густине струје (Сл. 3).



Сл. 1.

Још једном једновременом анодном поларизацијом радне аноде помера се анодни потенцијал од +1,870 V према племенитијим вредностима и при 100%-ној суперпонираној анодној поларизацији при густини струје нула достиже вредност од +1,980 V, која је за 0,110 V племенитија од првобитне.

На електродама од глатког паладијумовог лима са парафинисаним ивицама и угловима постигнут је у 2 n - H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> напон разлагања од 1,65 V, при чему је одговарајући анодни потенцијал при густини струје нула имао вредност од +1,646 V. Пренапетост кисеоника је према томе имала вредност од +0,490 V (Таблица 2) која се добро слаже са подацима других аутора за 1 n - KOH.<sup>17)</sup> При једновременој ка-

<sup>17)</sup> A. Coehn u. Y. Osaka, l. c.

тодној поларизацији постаје анодни потенцијал знатно негативнији и пренапетост кисеоника све мања. Повратни кисеоников потенцијал се достиже на паладијумовој аноди 65%-ном једновременом катодном поларизацијом (Сл. 1). При једнакости супротних поларизација са једнаким густинама струје износи напон разлагања екстраполисан на густину струје нула 0,917 V (Таблица 2).

Т а б л и ц а 2.

## Паладијум као анода.

%	$e_z$ V	$Ae_h$ V	$\eta_{O_2}$ V	$ke_h$ V	$D_A = \text{Amp. } 10^{-4} / \text{qcm}$
100 катод.	0,94	+0,917	-0,320	-0,028	$\infty$
75 "	1,14	+1,115	-0,122	-0,025	10,1
50 "	1,49	+1,517	+0,280	-0,027	1,21
25 "	1,57	+1,612	+0,375	-0,042	0,08.
0 "	1,65	+1,646	+0,409	-0,014	0
25 анод.	1,65	+1,650	+0,413	+0,020	0
50 "	1,65	+1,650	+0,413	+0,020	0
75 "	1,66	+1,660	+0,423	$\pm 0,000$	0
100 "	1,72	+1,700	+0,461	+0,020	0

Утицај још једне једновремене анодне поларизације при густини струје нула опажа се тек на 100%, при чему се постиже потенцијална вредност од +1,700 V. При већим густинама струје постаје анодни потенцијал осетно племенитији већ при 50% суперпониране анодне поларизације (Таблица 5).

Катодни потенцијал је имао при једнострукој поларизацији вредност од -0,014 V, а средња вредност његова за све низове мерења варирала је око  $\pm 0,000$  V.

На анодама од глатког златног лима, приближно исте величине, парафинисаним као и раније, износио је напон разлагања у  $2n \cdot H_2SO_4$  2,04 V, а одговарајући анодни потенцијал при густини струје нула имао је вредност од +2,070V (Таблица 3). Пренапетост кисеоника је износила +0,833 V, и била је знатно већа од вредности других аутора<sup>18)</sup>. Са растућом катодном поларизацијом при једнаким отпорима у оба кола струје постајао је напон разлагања све мањи, а анодни потенцијал све негативнији. Повратни кисеоников потенцијал је на злату постигнут већ при 42%-ној катодној

<sup>18)</sup> A. Coehn u. Y. Osaka, I. c. T. Onoda, I. c.

поларизацији (Сл. 1), а при 100%-ној поларизацији и истим густинама струје имао је вредност од +0,950 V, екстраполисану на густину струје нула.

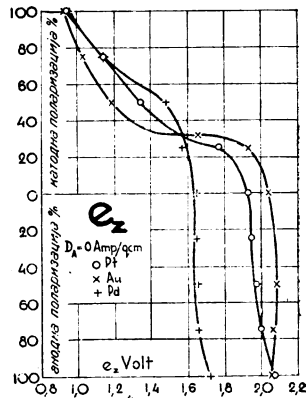
Т а б л и ц а 3.  
Злато као анода.

%	$e_z$ V	$Ae_h$ V	$\eta_{O_2}$ V	$k e_h$ V	$D_A = \text{Amp. } 10^{-4} / \text{qcm}$
100 катод.	0,92	+0,950	-0,287	-0,030	$\infty$
75 "	1,02	+1,080	-0,157	-0,055	10,8
50 "	1,18	+1,207	-0,030	-0,022	0,57
32 "	1,65	+1,660	+0,423	-0,010	—
25 "	1,92	+2,010	+0,773	-0,085	0,2
0 "	2,04	+2,070	+0,833	-0,030	0
25 анод.	—	—	—	—	—
50 "	2,08	+2,060	+0,823	+0,020	—
75 "	2,06	+2,063	+0,826	+0,003	—
100 "	2,06	+2,073	+0,836	+0,013	—

Суперпонирана анодна поларизација аноде не утиче осетно на потенцијал ни при реалним густинама струје. У опште је утицај још једне једновремене анодне поларизације на анодама од злата најмање изражен (Сл. 1).

Катодни потенцијал за све низове мерења варирао је око средње вредности од -0,030 V.

Потенцијали радних анода од платине, паладијума и злата у зависности од једновремене катодне, односно анодне поларизације при густини струје нула, манифестују се као билогаритамске, експоненцијалне криве (Сл. 1) које при анодној суперпонираној поларизацији леже међусобно скоро паралелно, а при катодној поларизацији иду према негативнијим вредности-ма. Криве потенцијала за Pd и Pt сливају се скоро једна у другу при катодним поларизацијама већим од 80%. Потенцијал злата се под утицајем једновремене катодне поларизације мења јаче од потенцијала других двају метала и између 30 и 50%-не катодне поларизације постаје за око 0,4 V негативнији.



Сл. 2.

Сл. 2 показује зависност напона разлагања на анодама од испитиваних племенитих метала, од једновремене катодне, односно анодне поларизације једносмисленом струјом. Графичка претстава је сасвим слична оној за потенцијале.

У следећим таблицама 4, 5 и 6 наведене су потенцијалне вредности при већим густинама струје до  $12 \cdot 10^{-4}$  Амр./ $\text{qcm}^2$  за сва три испитана метала. Њихов ток у зависности од правца и величине суперпониране једносмислене струје показују сл. 3, 4 и 5.

Т а б л и ц а 4.

Платина као анода.					
о/о	0	3	6	9	$12 \cdot 10^{-4}$ Амр./ $\text{qcm}^2$
100 катод.	+0,887	+0,850	+0,810	+0,780	+0,740
75 "	+1,075	+1,060	+1,120	+1,168	+1,196
50 "	+1,280	+1,335	+1,490	+1,625	+1,752
25 "	+1,733	+1,722	+1,866	+1,932	+1,997
0 "	+1,870	+1,890	+1,950	+1,993	+2,030
25 анод.	+1,886	+1,885	+1,950	+1,985	+2,015
50 "	+1,892	+1,887	+1,967	+2,000	+2,030
75 "	+1,924	+1,930	+2,000	+2,042	+2,090
100 "	+1,980	+1,988	+2,030	+2,052	+2,080

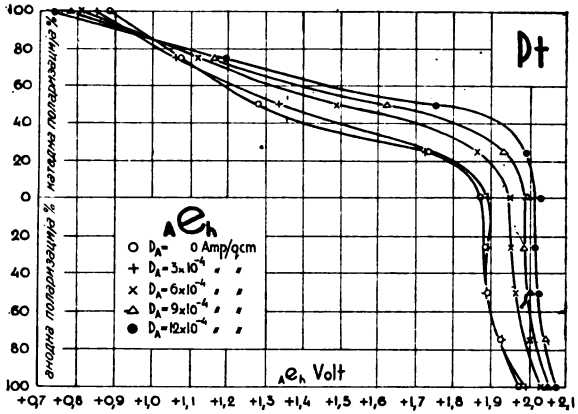
Т а б л и ц а 5.

Паладијум као анода.					
о/о	0	3	6	9	$12 \cdot 10^{-4}$ Амр./ $\text{qcm}^2$
100 катод.	+0,917	+0,891	+0,865	+0,838	+0,810
75 "	+1,115	+1,094	+1,172	+1,225	+1,262
50 "	+1,517	+1,404	+1,565	+1,610	+1,644
25 "	+1,612	+1,604	+1,650	+1,681	+1,704
0 "	+1,646	+1,670	+1,710	+1,737	+1,766
25 анод.	+1,650	+1,660	+1,702	+1,738	+1,780
50 "	+1,650	+1,665	+1,715	+1,753	+1,785
75 "	+1,660	+1,682	+1,740	+1,787	+1,830
100 "	+1,700	+1,740	+1,812	+1,868	+1,925

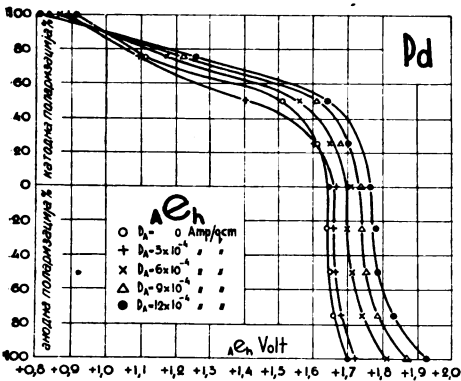
Т а б л и ц а 6.

Злато као анода.					
о/о	0	3	6	9	$12 \cdot 10^{-4}$ Амр./ $\text{qcm}^2$
100 катод.	+0,950	+0,918	+0,882	+0,850	+0,815
75 "	+1,080	+1,117	+1,165	+1,211	+1,255
50 "	+1,207	+1,377	+1,547	+1,717	+1,887
32 "	+1,660	+1,742	+1,844	+1,934	+2,022
25 "	+2,010	+1,800	+2,035	+2,072	+2,092
0 "	+2,070	+2,070	+2,078	+2,090	+2,098
25 анод.	—	—	—	—	—
50 "	+2,060	+2,068	+2,078	+2,090	+2,098
75 "	+2,063	+2,072	+2,082	+2,092	+2,100
100 "	+2,073	+2,074	+2,090	+2,098	+2,102

Као што се види постају потенцијали са повећањем густине струје све племенитији, али разлике у потенцијалима при различитим густинама струје бивају при јакој једновременој катодној поларизацији све мање, док се при 85 до 90% ној катодној поларизацији не постигне један заједнички потенцијал за све густине струје. Почевши од те потенцијалне вредности која је за сва три испитана метала скоро иста, постају потенцијали при још већим вредностима катодне поларизације са већим густинама све неплеменитији, на место да буду племенитији као што је то дотле био случај. На глаткој платини се при око 85% ној катодној поларизацији успоставља заједнички потенцијал од +1,00 V. На глатком палладијуму и глатком злату успоставља се при око 90%-ној катодној поларизацији константни потенцијал од +0,99 V, односно +1,00 V. Објашнење ових заједничких потенцијала, независних од густина струје, биће дато на другом месту.



Сл. 3.



Сл. 4.

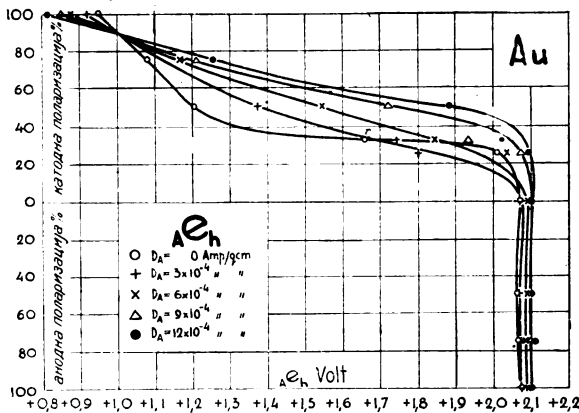
независних од густина струје, биће дато на другом месту.

### Дискусија резултата.

На испитаним металима — без обзира на почетне вредности — не постижу се при 100%-ној катодној поларизацији једносмис-



леном струјом радних анода за густину струје  $D_A = \text{Amp/cm}^2$  у оба кола струје, потпуно исти међусобно једнаки потенцијали, као што је то случај при анодној поларизацији радних катода. На радним катодама се постиже исти заједнички потенцијал од  $+0,927 \pm 0,005 \text{ V}^{19}$ ), али се потенцијали



Сл. 5.

радних анода разликују осетно међусобно и износе на платини  $+0,887$ , на паладијуму  $+0,917$  и на злату  $+0,950 \text{ V}$ . Напони разлагања се међусобно добро слажу и износе на Pt  $0,94$ , на Pd  $0,94$  и на Au  $0,92 \text{ V}$ , одговарајући вредностима које су постигнуте на ра-

дним катодама под истим условима. Узрок за неслагање потенцијалних вредности на радним анодама може се тражити у стварању оксида племенитих метала. Стварање оксида на радним катодама било је немогуће бар при сасвим малим густинама струје, а нарочито при густини струје нула, све до једнакости супротних поларизација, због сталног знатног вишка електролитички развијаног водоника. На радним анодама од племенитих метала пак је стварање оксида нарочито олакшано због сталног вишка електролитички развијаног кисеоника. Због тога су могле и при једнаким супротним напонима са једнаким густинама струје да остану мале количине нижих оксида на анодама, што може да објасни различите потенцијале стварања воде под истим експерименталним условима. Према томе се на овим анодама, нарочито од платине и злата, ствара вода из кисеоника који потиче бар делимично из одговарајућих металних оксида и из водоника који се једновремено електролитички развија. На тај начин се и ови потенцијали манифестују као потенцијали

<sup>19)</sup> П. С. Тутунџић, I. с.

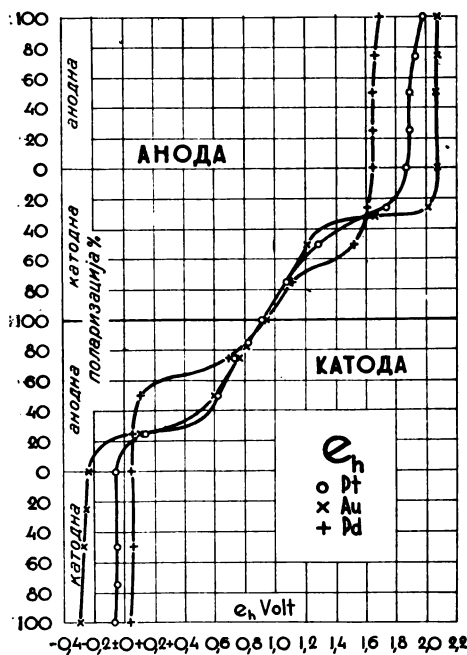
стварања воде, али уз делимично суделовање електродног материјала. Али и поред тога што у овом случају електродни материјал није индиферентан, разлика између потенцијала није велика и износи као највећа за вредности постигнуте на платини и злату око 60 mV, док је потенцијал на паладијуму врло близак средњој вредности од катода и разликује се од друга два метала за по 30 mV. На основу изразите тежње паладијума за стварањем хидрида<sup>20)</sup> могао је на њему најпре да се очекује потенцијал врло близак заједничком катодном потенцијалу од  $+0,927 \pm 0,005$  V, као потврда потпуне повратности претпостављеног потенцијала стварања воде. Крајни потенцијал на паладијуму од округло  $+0,920$  V је врло близу заједничком потенцијалу на катодама и ми га сматрамо даљим доказом правог потенцијала стварања воде од  $+0,927$  V. Паладијум се понаша при томе као један идеално индиферентан електродни материјал — бар у близини густине струје од 0 Amp/cm<sup>2</sup> — и на њему могу да се успоставе прави потенцијали стварања воде без икакве поларизације и то без осетне разлике између анодне поларизације радних катода и катодне поларизације радних анода једносмисленом струјом.

Са већим густинама струје постају потенцијали сва три метала све неплеменитији, чему може бити узрок све јачи утицај издвојеног водоника. У сваком случају су и све те наведене потенцијалне вредности при томе потенцијали стварања воде из еквивалентних количина кисеоника и водоника, али под различитим притисцима и при слабијем или јачем суделовању различитих количина оксида племенитих метала и раствореног кисеоника у различитим односима.

Када се целокупан резултат катодне и аноде поларизације једносмисленом струјом радних катода и катодне и анодне поларизације радних анода претстави заједно, добијају се за различите експерименталне услове између супротних двоструких поларизација најразличитији потенцијали водоникови и кисеоникови, односно потенцијали стварања воде у свима прелазима (Сл. 6). Према томе омогућена је за велики интервал потенцијала потпуна независност од специфичних особина различитих других метала који су се до сада

<sup>20)</sup> А. Osawa, С. 1925, II, 1332.

морали неминовно употребљавати, да би се постигло електролитичко издвајање кисеоника, односно водоника при погодним жељеним потенцијалима, који су таман потребни за изврстан процес оксидације или редукције. Ова метода омогућава



Сл. 6.

са сигурном репродукцијом и без икаквог садејства електродног материјала да се примени врло тачно баш онај потенцијал издвајања гаса, који је за извесан случај најпогоднији. Разлика у потенцијалима између 100%-не катодне поларизације радне катодне и 100%-не анодне поларизације радне аноде је велика и различита за ова три испитана племенита метала, и то је најмања на паладијуму, а највећа на злату. Интервал потенцијала при густини струје од 0 Amp/cm је на Pd 1,66 V, на Pt 2,05 V и на Au 2,36 V и налази се између потенцијалних вредности

од + 0,040 и + 1,700 V, односно - 0,075 и + 1,980 V, односно - 0,290 и + 2,073 V. При већим густинама струје повећава се овај интервал потенцијала на сваком од испитаних племенитих метала. Тако нпр. на густини струје од  $12 \cdot 10^{-4}$  Amp/cm износи он на Pd 2,00 V, на Pt 2,30 V и Au 2,54 V, између потенцијалних вредности од - 0,070 и + 1,925 V, односно - 0,205 и + 2,077 V, односно - 0,440 и + 2,102 V.

Применом ове методе деполаризације, односно суперполаризације радних електрода од племенитих метала и у различитим другим киселим, односно алкалним растворима различитих концентрација било би евентуално могућно постићи прво још већи интервал потенцијала и друго између других крајњих вредности. Поред тога могу да се изведу и вишеструка суперпонирања једносмислене струје на рад-

ним електродама посредством више помоћних електрода и да се тиме постигну још негативније, односно позитивније крајње вредности потенцијала. Поред чисто теориских резултата пружа ова метода и врло zgodnu могућност за врло fino одмеравање најразличитијих редукција и оксидација или чак претставља уопште првенствену експерименталну могућност за извођење таквих процеса.

Даља испитивања су у току.

### Извод.

Испитан је утицај суперпониране непрекидне једносмислене струје различитог правца, напона и јачине на потенцијал и на напон разлагања на радним анодама од платине, паладијума и злата у  $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$  на собној температури.

Електролитичком деполаризацијом радних анода померају се потенцијали издвајања кисеоника јако према негативним вредностима да би при једнакости супротних поларизација и густина струје у оба кола — нарочито на паладијуму — дошли скоро до вредности заједничког потенцијала радних катода од  $+0,927 \pm 0,005$  V. Крајни потенцијал при густини струје од 0 Amp/cm<sup>2</sup> износи на радним анодама од Pt  $+0,887$  V, од Pd  $+0,917$  V и од Au  $+0,950$  V.

Постигнути потенцијал стварања воде на паладијуму од округло  $+0,920$  V може да се сматра даљим доказом раније одређеног правог потенцијала стварања воде од  $+0,927 \pm 0,005$  V.

На глаткој платини се при око 85%-ној једновременој катодној поларизацији постиже заједнички потенцијал од  $+1,00$  V, који је независан од густине струје. На глатком паладијуму и глатком злату опажени су скоро исти потенцијали од  $+0,99$  одн.  $1,00$  V при 90%-ној катодној поларизацији једносмисленом струјом.

Анодном суперполаризацијом радних анода померају се потенцијали према позитивнијим вредностима, што је нарочито изразито на платини и паладијуму при већим густинама струје.

Помоћу описане методе суперпонирања још једне поларизације једносмисленом струјом може се на радним електро-

дама изазвати читав низ потенцијала издвајања кисеоника одн. водоника. Интервал потенцијала при густини струје 0 Amp/qcm износи на Pd 1,66 V, на Pt 2,05 V и на Au 2,36 V и лежи између вредности од +0,040 и +1,700 V, одн. - 0,075 и +1,980 V, одн. -0,290 и +2,073 V. При већим густинама струје је он још већи и износи на пр. при густини струје од  $12 \cdot 10^{-4}$  Amp/qcm на Pd 2,00 V, на Pt 2,30 V и на Au 2,54 V, и налази се између потенцијалних вредности од -0,070 и +1,925 V, одн. од -0,205 и +2,077 V, одн. од -0,440 и +2,102 V.

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

## Zusammenfassung.

### Gleichzeitige kathodische und anodische Gleichstrompolarisation der Arbeitselektroden.

#### II Arbeitsanoden aus Platin, Palladium und Gold.

von

Panta S. Tutundžić

Es wurde der Einfluss des ununterbrochenen überlagerten Gleichstroms verschiedener Richtung, Spannung und Stärke auf das Potential und die Zersetzungsspannung an Arbeitsanoden aus Platin, Palladium und Gold in 2n - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur untersucht.

Durch elektrolytische Depolarisation der Arbeitsanoden wurden die Sauerstoffabscheidungspotentiale stark nach der negativen Seite hin verschoben, um sich bei der Gleichheit der entgegengesetzten Polarisierungen und der Stromdichten in beiden Stromkreisen — besonders am Palladium — dem gemeinsamen Potential der Arbeitskathoden von  $+0,927 \pm 0,005$  V zu nähern. Das Endpotential bei der Stromdichte 0 Amp/qcm beträgt an den Arbeitsanoden aus Pt +0,887 V aus Pd +0,917 V und aus Au +0,950 V.

Das erreichte Wasserbildungspotential am Palladium von rund +0,920 V wird als weitere Bestätigung des schon gemes-

senen wahren Wasserbildungspotentials von  $+0,927 \pm 0,005$  V angesehen.

Am glatten Platin wird bei etwa 85%-iger gleichzeitiger kathodischer Polarisation das gemeinsame Potential von  $-1,00$  V erreicht, das unabhängig von der Stromdichte ist. Am glatten Palladium und am glatten Gold wird fast das gleiche Potential von  $+0,99$  bzw.  $+1,00$  V bei etwa 90%-iger kathodischer Gleichstrompolarisation erreicht.

Durch die anodische Überpolarisation der Arbeitsanoden werden die Potentiale nach der positiven Seite hin verschoben, was besonders bei Platin und Palladium bei höheren Stromdichten in Erscheinung tritt.

Nach der beschriebenen Methode der Überlagerung noch einer Gleichstromspannung kann man an den Arbeitselektroden eine ganze Reihe von Sauerstoff bzw. Wasserstoffabscheidungs-potentialen hervorrufen. Der Potentialbereich bei der Stromdichte  $0$  Amp/qcm beträgt am Pd  $1,66$  V, am Pt  $2,05$  V und am Au  $2,36$  V und liegt zwischen den Werten von  $+0,040$  und  $+1,700$  V, bzw.  $-0,075$  und  $+1,980$  V, bzw.  $-0,290$  und  $+2,073$  V. Bei höheren Stromdichten ist er noch grösser und beträgt z. B. bei der Stromdichte  $12 \cdot 10^{-4}$  Amp/qcm am Pd  $2,00$  V, am Pt  $2,30$  V und am Au  $2,54$  V, zwischen den Potentialwerten von  $-0,070$  und  $+1,925$  V, bzw. von  $-0,205$  und  $+2,077$  V, bzw. von  $-0,440$  und  $+2,102$  V.

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

Примљено 28 фебруара 1936 г.



## Електрична спроводљивост природних минералних вода.

### II. Минералне воде Рогашке Слатине.

од

Павле С. Тутунџића.

На основу наших ранијих испитивања речне и бунарске воде <sup>1)</sup> и њихове смеше <sup>2)</sup>, као и на основу испитивања других аутора <sup>3)</sup>, дошли смо до закључка да исте врсте вода морају имати исте факторе  $F$  и ако су тоталне количине минералних састојака у извесним границама различите. Тај закључак је експериментално проверен и потврђен на топлим и хладним минералним водама Врњачке Бање <sup>4)</sup>.

У циљу да се упознати специфична електрична спроводљивост и других наших природних минералних вода, која добива све већег значаја као важна константа за њихово познавање и оцену и да се одреде њихови фактори и провери њихова константност и помоћу њих упознају на што већем природном материјалу сличне групе вода, испитане су систематски минералне воде Рогашке Слатине са извора Стирија, Темпел и Донат. Те три минералне воде одговарају донекле топлим минералним водама Врњачке Бање прво по сличним балнеолошким особинама, а друго — што је за наш циљ нарочито интересантно — припадају и оне исто тако једној природној групи извора, без велике просторне удаљености. Када би све три минералне воде Рогашке Слатине биле сличне по међусобном односу својих минералних са-

---

<sup>1)</sup> П. С. Тутунџић. Гласн. Хем. Друшт. Кр. Југ. **3**, 33 (1932).    <sup>2)</sup> П. С. Тутунџић, *ibid.*, **2**, 77 (1931)    <sup>3)</sup> E. Bovalini e E. Vallesi, *Ann. di chim. appl.* **21**, 51 (1931).    <sup>4)</sup> П. С. Тутунџић. Гласн. Хем. Друшт. Кр. Југ. **4**, 145 (1933).



стојака, могла би се очекивати, без обзира на извесне разлике у тоталној концентрацији, као и код вода Врњачке Бање практична једнакост или бар велика сличност у бројним вредностима фактора  $F^5$ ). Минералне воде Рогашке Слатине разликују се међутим међусобно знатно и по количини и по односу неколико својих важних састојака и то у толикој мери, да се није могло очекивати међусобно слагање фактора  $F$  тих вода. Таблица 1. показује упоредно у тим минералним водама количине јона  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  и  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $HCO_3^-$  и  $H_2SiO_3$ . Поред тога наведене су бројне вредности односа по количини  $K^+ : Na^+$ ,  $Ca^{++} : Mg^{++}$  и  $Cl^- : \frac{SO_4^{--}}{2}$ . Не наведени сачинитељи, осим слободног угљен-диоксида, налазе се у водама или у тако малим количинама да не могу осетно да утичу на електрохемиско понашање вода или су пак њихове количине у свима водама приближно једнаке. Податци за воде са извора Темпел и Донат узети су из анализе *X. Moxor-чића*<sup>6)</sup>, изузимајући хидрокарбонатни јон, а за воду са извора Стирија послужили смо се анализом *E. Ludwig, T. Panzer* и *E. Zdereka*<sup>7)</sup>.

Таблица 1.

	Темпел	Стирији	Донат
	гр. у литру	гр. у кгр.	гр. у литру
$K^+$	0,1229 *)	0,0210	0,0418
$Na^+$	0,6522	1,0692	1,3855
$K^+ : Na^+$	5,30	50,9	33,1
$Ca^{++}$	0,2685	0,2259	0,1694
$Mg^{++}$	0,4636	0,6850	0,9120
$Ca^{++} : Mg^{++}$	1,72	3,03	5,39
$Cl^-$	0,0360	0,0509	0,0619
$SO_4^{--}$	0,8774	1,3393	1,7428
$Cl^- : \frac{SO_4^{--}}{2}$	12,1	13,1	14,0
$HCO_3^-$	2,0900	5,2248	4,2680
	(Н. Амброж 1921)		(Н. Амброж 1921)
	4,3135		6,6906
	(Е. Лудвиг 1905)		(Е. Лудвиг 1909)
$H_2SiO_3$	0,0414	0,0591	0,0768

\*) Битно се разликује од свих осталих познатих анализа.

<sup>5)</sup> П. С. Тутунџић, I. с. <sup>6)</sup> А. Режек, Гласн. Хем. Друшт. Кр. Југ. 2, 213 (1931). <sup>7)</sup> Лековите воде, од М. Т. Леко, Шчербакова и Х. М. Јоксимовића 1922 г. стр. 120.

Као што се из упоредних анализа види постоје разлике код ових минералних вода не само у количини, него и у односу појединих минералних састојака као калцијума, магнезијума, гвожђа и силицијум-диоксида, који се могу исталожити разлагањем одговарајућих хидрокарбоната или коагулисањем. Сличне разлике се појављују и у погледу алкалних метала и анјона хлора, сулфатног и хидрокарбонатног, што показује да се воде разликују у својим најобилнијим и карактеристичним састојцима. Да би се детаљније упознао утицај хидрокарбоната земљо-алкалних метала на вредности електричне спроводљивости и фактора  $F$  и да би се одредила промена његове бројне вредности, куване су минералне воде, поред испитивања као и раније, дуже времена на повратном хладњаку, у циљу да се кувањем разложе хидрокарбонати калцијума, магнезијума и гвожђа, и да се коагулише растворени  $SiO_2$ . *D'Arsonval*<sup>9)</sup> је одређивао спроводљивост прокључале и филтрисане минералне воде и ту спроводљивост је назвао перманентном, не интересујући се за количину и састав талога који се при томе издвојио. Кратко кључање минералне воде по нашим испитивањима, није довољно да би се потпуно разложили хидрокарбонати и издвојили са осталим материјама које изазивају временску тврдину воде. Ми смо одређивали спроводљивости за различито време трајања кувања и утврдили смо да је потребно — у зависности од врсте и количине хидрокарбоната и слободног угљен-диоксида — кувати минералне воде по неколико часова да би се ови потпуно разложили и сталожили. Талози који су добивени при кувању сакупљани су засебно и затим анализирани, а на куваним водама су после хлађења и засићавања ваздухом одређивани електрична спроводљивост и суви остатак и израчунавани фактори  $F_k$ . Да је разлика између испитиваних минералних вода била у главном само у количини калцијум- и магнезијум-хидрокарбоната, односно гвожђа и силицијум-диоксида, могло би се очекивати да ће фактори куваних вода, без обзира на тоталну количину растворених материја бити међусобно исти. Али пошто постоји и знатна разлика у количини калијумовог, натријумовог, хлорног и сулфатног јона и у њиховом

<sup>9)</sup> *D'Arsonval, Bordas et Touplain, Ann. des falsif. 1923, vol. XVI p. 16, 268, 408; 1924, vol. XVIII, p. 154. D'Arsonval et Bordas, C. R. 1924, vol. CLXXIX p. 912.*

међусобном односу, то је теориски било сасвим оправдано очекивање да и фактори  $F_k$  куваних минералних вода неће моћи да буду међусобно једнаки. Теориски је било сасвим разумљиво да ће се фактори смањити после кувања за приближно пропорционалне износе, у колико њихово смањивање не изазивају једновремено већим делом и хидрокарбонат гвожђа и силицијум-диоксид, поред калцијум- и магнезијум-хидрокарбоната.

За испитивање су употребљене свеже минералне воде из оригинално пуњених боца и то само оне које нису у опште имале талога. Специфична спроводљивост је одређивана као и раније по Колраушовој методи у посудама у облику бочица или помоћу великих електрода за уроњавање које су се показале као веома погодне за ова испитивања, нарочито за контролу спроводљивости при кувању воде. Сва одређивања су вршена на константној температури од  $18 \pm 0,1^\circ$ . Резултати више одређивања који су се већином добро међусобно слагали, узимани су као средње вредности и унети су у таблице. Извесна количина угљен-диоксида која је могла да оде из воде приликом пуњења боца или доцније при нашем раду, није узимана у обзир због тога, што слободан угљен-диоксид у минералним водама, у колико не мења равнотежу растворених материја, у опште не утиче осетно на електричну спроводљивост, као што је експериментално утврђено <sup>9)</sup>.

Суви остаци су одређивани у кварцним и изузетно у стакленим шољама на температури од  $105^\circ$  и тек оне тежине које се после вишечасовног сушења после два узастопна мерења нису мењале више, него што је износила средња грешка, узимане су као крајње вредности. Суви остаци су изражени као mg по 1 литру воде.

Минералне воде су куване у погодним колбновима а кување са вертикалним хладњацима, чиме је избегнута промена првобитне концентрације испаравањем једног дела воде. Пошто је постигнута константна спроводљивост, што је био знак да су промене које изазива кување биле завршене, остављена је вода заједно са талогом да се охлади, филтрирани је талог склоњен за даље испитивање, а у филтрату су

<sup>9)</sup> W. Kocaczewsky, Physico-chemie des eaux minérales 1929, p. 13. Ту се налази и остала литература.

после засињавања ваздухом одређивани електрична спроводљивост и суви остатак.

Талози од кувања свих проба једне исте минералне воде скупљани су у једну средњу пробу и анализирани. На тај начин добивене су средње вредности састава талога из појединих минералних вода. Квантитативна аналитичка одређивања су вршена по познатим методама које су у општој употреби.

Резултати испитивања некуваних и куваних минералних вода изложени су у табlici 2.

Таблица 2\*)

Проба	Стирија			Темпел			Донат		
	$\chi_{18} \times 10^6 \Omega^{-1}$	а mg по 1 л.	F	$\chi_{18} \times 10^6 \Omega^{-1}$	а mg по 1 л.	F	$\chi_{18} \times 10^6 \Omega^{-1}$	а mg по 1 л.	F
1	4181	3750	8,97	4474	4047	9,05	7381	7362	9,97
2	4151	3703	8,92	4485	4048	9,03	7437	7396	9,94
3	4006	3575	8,92	4094	3675	8,98	8016	8016	10,00
4	4097	3656	8,92	4210	3775	8,97	7559	7559	9,96
5							6794	6735	9,91
Средња вредност F			8,93			9,01			9,95
	Кувана вода	$F_k$		Кувана вода	$F_k$		Кувана вода	$F_k$	
1	2189	1690	7,73	2418	1927	7,97	4376	3599	8,23
2	2158	1690	7,83	2356	1863	7,91	4122	3705	8,39
3	2094	1661	7,94	2153	1724	8,01	4851	4087	8,42
4	1792	1376	7,68	2103	1686	8,02	4537	3803	8,38
5	1727	1336	7,77						
Средња вредност $F_k$			7,79			7,97			8,36

Према горњим резултатима кретала се електрична спроводљивост Стирије између  $4006$  и  $4181 \times 10^6 \Omega^{-1}$ , а суви остатак између  $3575$  и  $3750$  mg по 1 литру, док је фактор F имао вредности од  $8,92$  до  $8,97$  и средњу вредност од  $8,93$ . Куване пробе су имале спроводљивост од  $1727$  до  $2189 \times 10^6 \Omega^{-1}$ , а суви остаци су износили од  $1336$  до  $1690$  mg по 1 литру.

\*) Делимично према мерењима К. Канарева.

Фактор  $F_k$  је био мање константан од фактора  $F$  и кретао се између 7,68 и 7,94, са средњом вредношћу од 7,79.

Електрична спроводљивост Темпела је варирао између 4094 и  $4485 \times 10^6 \Omega^{-1}$ , а суви остатци између 3675 и 4048 mg по 1 литру. Фактор  $F$  је варирао у уским границама од 8,97 до 9,05 и његова средња вредност је износила 9,01. Код куванних проба кретале су се спроводљивости између 2103 и  $2418 \times 10^6 \Omega^{-1}$ , а суви остатци између 1686 и 1927 mg по 1 литру. Фактор  $F_k$  је знатно мање варирао, него код Стирије, и то између 7,91 и 8,02 и средња вредност његова је била 7,97.

У зависности од јаке минерализације имала је електрична спроводљивост Доната знатно веће вредности и то од 6794 до  $8016 \times 10^6 \Omega^{-1}$ , а суви остатци су варирали између 6735 и 8016 mg по 1 литру. Фактор  $F$  се мењао нормално између 9,91 и 10,00, а средња вредност његова је била 9,95. Спроводљивост куване воде је била знатно мања и кретала се између 4376 и  $4851 \times 10^6 \Omega^{-1}$ , при чему су и суви остатци имали знатно мање вредности и то од 3599 до 4087 mg по 1 литру. Фактор  $F_k$  имао је граничне вредности 8,23 и 8,42, а средња вредност његова је била 8,36.

Из наведених експерименталних података може се и у овом случају извести потврда ранијег закључка, да делимична промена тоталне концентрације једне минералне воде, без битне промене међусобног односа састојака, не утиче на средњу вредност фактора  $F$ . Максимално варирање количине сувог остатка од око 100 mg по 1 литру у Стирији, у куваној Стирији од 350 mg, у Темпелу од 373 mg, у куваном Темпелу од 241 mg и нарочито изразито у Донату чак и од 1281 mg и у куваном Донату од 488 mg по 1 литру, не утиче практично на вредности фактора  $F$ , као ни фактора  $F_k$ , што може обратом да служи као доказ да и поред знатних варијација у концентрацији свих минералних вода Рогашке Слатине<sup>10)</sup>, остају оне по својој врсти и по међусобном односу минералних састојака у главном непромењене. Према томе може се и у овом случају употребити фактор  $F$  као важна константа за контролу минералних вода, нарочито у погледу евентуалних промена врста минерализатора и њиховог међусобног односа, поред електричне спроводљивости која служи за брзу и сигурну контролу њихове тоталне концентрације.

<sup>10)</sup> А. Режек, I. с.

Фактор  $F_k$  поред свог теориског значаја даје могућност да се једна минерална вода контролише са повећаном сигурношћу и нарочито да се ближе упознају пре хемиске анализе евентуалне битне промене које могу да наступе у саставу извесне минералне воде. Ако се фактор  $F$  промени знатно може се са великом сигурношћу, као што је већ наведено, изводити закључак о промени првобитног карактера воде, али се не може знати ништа ближе о самој врсти промене. Остане ли при томе фактор  $F_k$  исте воде константан, може се извести закључак да се однос у калцијум- и магнезијум- хидрокарбонату променио међусобно или према осталим састојцима и тако изазвао промену фактора  $F$ . У случају да се и фактор  $F_k$  исте воде промени осетно, може се као узрок претпоставити или само промена у перманентним састојцима која је нашла израза и у самој промени фактора  $F$  или пак и тотална промена односа свих састојака дотичне минералне воде, и временских и перманентних. Поред та три главна случаја може се очекивати и такав, да се и поред промене карактера воде не опази она видно на фактору  $F$ , али да се у фактору  $F_k$  појави, што још подиже његов значај за познавање и контролу минералних вода. Поред тога имају фактори  $F$  и  $F_k$  свога значаја и за идентификацију и донекле и за класификацију минералних вода, и то нарочито фактор  $F_k$ . Као што ће одмах бити изложено носе хидрокарбонати калцијума и магнезијума преко 40% целокупне електричне спроводљивости, и ако се теориски може претпоставити да има минералних вода различитог састава и карактера, а ипак са врло сличним факторима  $F$ , може се свакако са пуно сигурности рећи да те воде неће имати сличне и факторе  $F_k$ . Другим речима ако две минералне воде имају приближно једнаке и факторе  $F$  и факторе  $F_k$ , онда је врло вероватно да су оне бар истога карактера, ако не и квантитативно истога састава.

Упоређењем фактора  $F$  и  $F_k$  минералних вода Стирије и Темпела долази се до закључка да између њих у главном квалитативно нема велике разлике ни у погледу временских, ни у погледу перманентних састојака, изузимајући алкалне метале чији је однос према хемиској анализи знатно другогачији. Поред тога види се да знатан део њихове електричне спроводљивости потиче од хидрокарбоната земљо-алкалних

метала и мало гвожђа, јер се спроводљивост Стирије смањује после кувања за 47,6%, а спроводљивост Темпела за 46%. Фактори  $F$  и  $F_k$  минералне воде Донат знатно се разликују од одговарајућих фактора првих двеју вода и према томе они у сагласности са резултатима хемиске анализе показују различит карактер ове минералне воде од првих двеју, и у погледу временских и у погледу перманентних састојака. Док промена електричне спроводљивости за некуване и куване прве две воде износи скоро исто око 47% и показује исти однос стабилних и нестабилних састојака вода, докле смањење електричне спроводљивости куване воде Донат износи само 39% и самим тим манифестује други однос сачинитеља у тој води. Те разлике се показују јасно и у процентуалној промени фактора минералних вода после кувања. Фактори минералних вода Стирије и Темпела мењају се за 12,7 односно за 11,5%, а фактор воде Донат мења се за округло 16%.

Упоређењем фактора Врњачких топлих минералних вода са факторима минералних вода Рогашке Слатине долази се до закључка да се те воде међусобно знатно разликују и то поглавито у погледу временских састојака, у главном калцијум- и магнезијум- хидрокарбоната. Врло је карактеристично то што су фактори  $F_k$  куваних вода Стирија и Темпел веома слични по бројним вредностима факторима  $F$  топлих минералних вода Врњачке Бање.<sup>11)</sup> Минерална вода Донат се разликује од горњих вода, што се јасно види и из велике разлике фактора за те воде.

Талози који се издвајају после кувања минералних вода показују следећи састав у процентима:

	Стирија	Темпел	Донат
$\text{SiO}_2$	3,14	1,88	4,87
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,14	0,13	0,06
$\text{CaO}$	20,67	19,00	9,98
$\text{MgO}$	28,63	30,62	37,05
$\text{CO}_2$	47,52	48,30	48,22

Из горње таблице се види да калцијум- и магнезијум- карбонат сачињавају 96,76% од талога Стирије, 97,90%

<sup>11)</sup> П. С. Тутунџић, I. с.

од талога Темпела и 95,10% од талога Доната. Осим тога и из ових резултата јасно излази да и поред приближно истих количина карбоната за све три воде, однос калцијум- и магнезијум- карбоната у првим двама водама је приближно исти, док вода Донат показује знатну разлику, што према нашим ранијим наводима и условљава једним делом знатно веће вредности фактора  $F$  и  $F_k$  за ту воду, истичући њен другојачији карактер.

На основу свих наведених експерименталних резултата испитивања ових минералних вода, који потврђују практичну независност фактора  $F$  и  $F_k$  од тоталне концентрације воде, долази се до закључка да ови фактори, нарочито у вези један с другим, могу имати поред свог практичног значаја за контролу првобитног састава воде и извесну теориску важност за ближе упознавање минералних вода у опште и за одређивање њиховог карактера. У томе циљу примењујемо ове наше методе испитивања и на друге природне минералне воде.

Београд. Завод за Физичку хемију и Електрохемију. Технички факултет Универзитета.

## Zusammenfassung

### Elektrische Leitfähigkeit natürlicher Mineralwässer. II Die Mineralwässer von Rogaška Slatina.

von

Panta S. Tutundžić

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> sind wir zu dem Ergebniss gekommen, dass verschiedene Mineralwässer gleichen Charakters und ähnlicher Zusammensetzung gleiche Faktoren  $F$  haben werden, ungeachtet der verschiedenen Gesamtkonzentration. Um weitere Bestätigungen dieses Ergebnisses an natürlichen Mineralwässern zu bekommen, und ausserdem um auch die elektrischen Leitfähigkeiten zu ermitteln, die als wichtige

<sup>1)</sup> P. S. Tutundžić, Bull. Soc. Chim. Roy. Yougoslavie, **2**, 77 (1931); **33** (1932); **4**, 145 (1933).



Konstante immer mehr Beachtung finden, wurden die Mineralwässer von Rogaška Slatina (ehemaliger Rohitscher Sauerbrunn) und zwar von den Quellen Styria, Tempel und Donat untersucht. Es zeigte sich dabei, dass ungeachtet der verschiedenen Gesamtkonzentration in den einzelnen Wasserproben, die Faktoren  $F$  für jedes von den drei untersuchten Mineralwässern seinen spezifischen konstanten Wert hatten. Der Mittelwert des Faktors  $F$  für das Mineralwasser Styria betrug 8,93, für das Mineralwasser Tempel 9,01 und für das Mineralwasser Donat 9,95, woraus zu ersehen war, dass die beiden erstgenannten Wasser einen sehr ähnlichen Charakter haben, was auch aus der chemischen Zusammensetzung folgt und dass das Mineralwasser Donat ganz verschieden von den beiden anderen ist. Der Unterschied in der Gesamtkonzentration zwischen den einzelnen Wasserproben betrug für Styria ca. 100 mg., für Tempel ca. 370 mg. und für Donat sogar ca. 1280 mg. pro Liter, ohne dass sich dabei ein Unterschied zwischen den einzelnen entsprechenden Faktoren bemerkbar machte, was besagt, dass sich trotz der Änderung der Gesamtkonzentration das Verhältniss einzelner Mineralbestandteile untereinander nicht geändert hat.

Dieselben Mineralwasser wurden ausserdem auch mehrere Stunden bis zur Konstanz der elektrischen Leitfähigkeit am Rückflusskühler gekocht, um die Hydrokarbonate des Kalziums, Magnesiums und des Eisens zu zersetzen und das gelöste  $\text{SiO}_2$  zu koagulieren. In den filtrierte und mit Luft gesättigten Wässern wurden wie früher die elektrischen Leitfähigkeiten und die Trockenrückstände bestimmt und die entsprechenden Faktoren  $F_k$  berechnet. Es zeigte sich, dass die elektrische Leitfähigkeit des gekochten Wassers Styria um 47,6% und des gekochten Wassers Tempel um 46,0% kleiner war, während die Leitfähigkeitsverkleinerung des gekochten Wassers Donat nur 39% ausmachte. Die Faktoren  $F_k$  der gekochten Wässer hatten die Mittelwerte für Styria von 7,79, für Tempel 7,97 und für Donat 8,36. Daraus ersieht man, dass die beiden ersten Mineralwässer grosse Ähnlichkeit untereinander haben wie in den temporären, so auch in den permanenten Bestandteilen, während das Wasser Donat auch in Anbetracht der permanenten Bestandteile bedeutend absteht.

Durch diese Methode der Bestimmung der Faktoren  $F$  und  $F_k$  ist die Möglichkeit gegeben, nicht nur eine genaue und schnelle Kontrolle der Gesamtkonzentration eines Mineralwassers

mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmung auszuführen, sondern auch — was noch wichtiger ist — jede Änderung im Charakter des Mineralwassers und im Verhältniss der einzelnen Bestandteile schnell und leicht zu erfassen. Durch die Bestimmung des Faktors  $F_k$  ist es möglich, sogar ohne chemische Untersuchung zu entscheiden, ob die Änderung in der Zusammensetzung des Mineralwassers nur durch temporäre Bestandteile, besonders Kalzium- und Magnesium- hydrokarbonat allein oder nur durch permanente Bestandteile oder durch alle zugleich verursacht worden ist.

Ausserdem kann es möglich sein, auf Grund der Zahlenwerte der Faktoren  $F$  und  $F_k$  eine schnelle Identifizierung der Mineralwässer auszuführen und sogar nach den Werten dieser Faktoren ähnliche Wässer in verwandte Gruppen zu klassifizieren.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

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

Примљено 3 марта 1936 г.



## Teški metali u prirodnim mineralnim vodama

(Drugo saopćenje<sup>1)</sup>)

od

Stanka Miholića.

Ja sam g. 1933. upozorio na paralelitet, koji postoji između karakterističnog sadržaja na teškim metalima u pojedinim mineralnim vodama i tektonskih odnosa mjesta, na kome te vode izvire i pokazao, da *arhajske* orogenoj fazi odgovaraju mineralne vode, koje sadržaju Ni i Co, *variscčke* vode sa Sn, a *alpinske* one sa Pb i Zn. Dalja ispitivanja, koja su od onda izvršena i u Švedskoj i kod nas, dopuštaju nam, da tada prikazanu sliku upotpunimo i proširimo.

Pravilnost, koja se pokazala u odnosu tektonike izvornog područja i metalizacije mineralnih voda odražuje se i u metalizaciji rudišta, što je lako razumljivo, ako držimo na umu genetsku vezu između rudišta i mineralnih voda. Ideja o vezi tektonskih odnosa i metalizacije rudišta nije nova. Izrekao ju je još sredinom prošlog vijeka *Elie de Beaumont* u nešto drugočajijem obliku, a njegovi su učenici sa busolom u ruci krstarili po francuskom centralnom plateau-u tražeći rasjede u pravcu WSW—ENE, za koje se po definiciji držalo, da su srebronosni<sup>2)</sup>. U novije vrijeme iznio je tu misao ponovo *L. de Launay*<sup>3)</sup>, koji evropska rudišta dovodi u vezu sa orogenim epohama u prošlosti i dijeli ih na rudišta prekambrijska, variscčka (Sn) i tercijarna (Pb i Zn). U najnovije pak doba *L. de Launay*<sup>4)</sup> dijeli magmatska rudišta u tri grupe. U prvu spadaju rudišta Cr, Ni i Fe, u drugu pirit ( $\text{FeS}_2$ ), Au i Cu, a u treću S, Cu, Zn, Pb i

<sup>1)</sup> Cf. Glasn. Hem. društ. Kr. Jugosl., 4, 107 (1933).    <sup>2)</sup> L. de Launay, La science géologique, [3], 1922.    <sup>3)</sup> L. de Launay, Gites métallifères, 1, 241 (1913),    <sup>4)</sup> Chem. Abstr. 29, 5780 (1935).

Hg. Sličnim pravcem pošao je i *W. Lindgren*<sup>5)</sup> kod prikazivanja rudišta u Sjevernoj Americi. Pri tom je obradio ne samo rudišta nastala magmatskom metalizacijom, već i rudišta nastala biogenom metalizacijom. *S. v. Bubnoff*<sup>6)</sup> s pravom je istakao: „Nije potrebno naglasiti, da se naša podjela Evrope, koja se osniva na stratigrafiji i strukturi, odražuje i u razmještanju rudišta. Ali jedva je moguće poći već sada tim dosad zanemarenim putem analize pomoću ispitivanja rudišta, sve dok sakupljeni materijal nije s tog naročitog glедиšta proučen“. *L. Kober*<sup>7)</sup> pak kaže: „I kod rudišta mogu se razabrati cikličke serije i to kako kod magmatskih rudišta, tako i kod sedimentarnih“. *B. M. Goldschmidt*<sup>8)</sup> ipak misli, da se iz dolaženja i nagomilavanja izvjesnih elemenata samo u iznimnim slučajevima (U, Pb, He) može zaključivati starost slojeva, ali da se po njima često može da odredi način postanka, jer je nagomilavanje izvjesnih elemenata vezano za određene uslove. On ističe, da su neki elementi (Ni, Cr, Pt) vezani pretežito za bazične eruptivne mase, pa da se mogu stoga smatrati karakterističnim elementom bazičnih eruptiva.

U vezi sa svim tim nazorima proveden pregled montanističke i hidrološke literature, a jednako i vlastita istraživanja autorova, pokazala su, da izvjesni teški metali mogu ipak da igraju ulogu karakterističnog elementa (Leitelement) ne samo u pogledu načina postanja pojedinih rudišta, već i u pogledu geološke periode, u kojoj su ta rudišta nastala. Prema tome ti karakteristični elementi igraju istu ulogu u geokemijskoj metodi određivanja starosti raznih pukotina i rasjeda, koju ulogu igraju karakteristični fosili (Leitfossil) kod paleontološke metode određivanja starosti raznih slojeva. Tako primjerice poznata magmatska rudišta Ni i Co pretežito pripadaju arhaiku, a rudišta Pb i Zn alpinskoj orogenoj fazi, dok je za rudišta Sn već ranije utvrdio *L. de Launay*, da gotovo sva pripadaju variscičkoj orogenoj fazi.

Ranije prikazanu sliku možemo danas upotpuniti i u drugom pravcu. U jednu ruku u pogledu arhajske metalizacije mineralnih voda, a u drugu ruku u pogledu kaledonske metalizacije, koje je potonje pitanje u prvom saopćenju izričito ostalo otvoreno.

<sup>5)</sup> *W. Lindgren*, Mineral deposits [4], 1933, 886. <sup>6)</sup> *S. v. Bubnoff*, Geologie von Europa, 1, 60 (1926). <sup>7)</sup> *L. Kober*, Die Orogentheorie, 1933, 165. <sup>8)</sup> *Naturwiss.* 20, 947 (1932).

Područje arhajskog orogena najbolje je proučeno u sjevernoj Evropi, u Skandinaviji i Finskoj, klasičnim zemljama za proučavanje evropskog arhajskog orogena. Dalje prema jugu proteže se od francuskog centralnog plateau-a preko Vogeza, Schwarzwalda i Češke sve do podolskog masiva druga arhajska masa (frankopodolski greben<sup>9</sup>, koja je međutim kod kasnijih orogenih pokreta raskomadana, a od česti i potonula i bila prekrita mlađim i najmlađim naslagama. Poradi toga teško joj je odrediti granice. *L. de Launay*<sup>10</sup>) u svojoj geologiji Francuske kaže, da su u Francuskoj svi tektonski elementi stariji od variscičkih potpuno nesigurni i hipotetički, a isto vrijedi i za zapadne Alpe. Tek u istočnim Alpama (Štajerska) mogu se po *F. Heritsch* u razabrati neke nesumnjivo arhajske jezgre, koje on smatra nastavkom češke mase<sup>11</sup>), ali bi ih mi radije doveli u vezu sa arhajskom jezgrom, koju naslućujemo u dubini panonske ravnice. U još su većoj mjeri nesigurni arhajski elementi na krajnjem jugozapadu (zapadni Portugal i tirenska masa) i na krajnjem jugoistoku Evrope (rodopski i trački masiv). Upotrijebimo li međutim rezultate ispitivanja metalizacije rudišta i mineralnih voda u području skandinavskog arhajskog orogena i kod proučavanja srednje, jugozapadne i jugoistočne Evrope, postaje nam slika jasnija i mi već sada možemo da uhvatimo bar konture arhajskih masiva u tim područjima.

Jedno je danas sigurno, a to je, da u arhaikumu moramo razlikovati više orogenih ciklusa, ako se u njihovom broju i ne slažu svi autori. *W. T. M. Forbes*<sup>12</sup>) prema podacima iz Sjeverne Amerike uzimlje šest ovakvih ciklusa, (keewatin, timiskamian, algoman, huronski, keweenawan i kasni prekambrijski), a jednako i *A. G. Högbom*<sup>13</sup>) prema podacima iz Skandinavije (katarhajski, botnički, serarhajski, kalevički, jatulički i jotnički). Pri tom bi katarhajski orogeni ciklus odgovarao laurentinskom, botnički keewatinu, kalevički i jatulički huronskom, a jotnički keweenawanu. *Ch. Schuchert* i *C. O. Dunbar*<sup>14</sup>) razlikuju u Sjevernoj Americi tri arhajska orogena ciklusa (laurentinski, algoman i penokean), *J. J. Sederholm*<sup>15</sup>) u Skandinaviji četiri (svi-

<sup>9</sup>) Naturwiss., 22, 209 (1934).    <sup>10</sup>) L. de Launay, Géologie de France, 1921.

<sup>11</sup>) S. v. Bubnoff, Geologie von Europa, 1, 8 (1926).    <sup>12</sup>) Science

74, 294, (1931).    <sup>13</sup>) A. G. Högbom, Fennoskandia, 1913, 16 i Sveriges jord

och grund, 1927, 71.    <sup>14</sup>) Ch. Schuchert i C. O. Dunbar, Historical Geology, [3], 1933, 65 i 106.

<sup>15</sup>) J. J. Sederholm u. W. Salomon, Grundzüge der Geologie, 2, 21 (1926).

onički, botnički, ladogički i kalevički), a *E. Krenkel*<sup>16)</sup> tri: rane svekofenide (svionide), koji odgovaraju laurentinskom orogenom ciklusu, kasne svekofenide (bottnide), koji odgovaraju algomanu i lappokarelide, koji odgovaraju keweenanu.

Metalizacija rudišta i minera'lih voda dopušta nam za sada, da geokemijski razlikujemo samo dva arhajska orogena ciklusa u smislu *Stille* ovog orogenog vremenskog zakona<sup>17)</sup>: jedan *stariji* (algomanski ili kalevički), koji karakterizuju rudišta i mineralne vode, koje sadržaju *uran* i produkte njegovog radioaktivnog raspadanja i jedan *mladi* (huronski ili jatulički), koji karakterizuju rudišta i mineralne vode, koje sadržaju *nikalj* i *ko-balt*, a koji je geokemijski već obrađen u prvom saopćenju kao *arhajski orogeni ciklus*.

Kod uranovih rudišta moramo međutim strogo lučiti *magmatska* rudišta, koja nas ovdje jedina interesuju od *biogenih*, u kojima je uran nagomilan biogenom koncentracijom. Među potonja spadaju nalazi arhajskog ugljena u Švedskoj sa 0,06—7%  $UO_2$  (Hällefors, Grythyttä, Skrikerum, Nora, Ryddarhyttä, Ämmeberg, Kallmora, Dannemora)<sup>18)</sup> kambrijskog ugljena (kolm) sa 0,34—0,38%  $UO_2$  (Karlsro, Ulunda)<sup>19)</sup> i bituminozni silurski škrljajac u pokrajini Västergötland, u kome je utvrđen uran<sup>20)</sup>. Jednako se nećemo kod nalazišta produkata uranovog radioaktivnog raspadanja (Ra, He) osvrnati na petrolejske vode u *Njemačkoj*<sup>21)</sup> i *Rusiji*<sup>22)</sup>, koje sadržaju radija do  $1460 \cdot 10^{-10}$  g u kg, jer se i u tom slučaju radi o biogenoj koncentraciji.

Magmatska rudišta urana nalazimo u Evropi u *Norveškoj* (Stavanger, Hitterö, Ryfilke, Strömsheim, Evje, Gorta, Moss, Raade), *Švedskoj* (Alnö, Kärarvet, Finnbo, Broddbo, Öregrund, Granmuren, Ytterby, Orust, Noll, Gränna, Slättåkra, Torpa), *Sovjetskoj Rusiji* (Kjem, Klimeck, Žitomir, Jekaterinoslav), *Engleskoj* (Redruth, Grampound, St. Austell, Callington, Gunnislake), *Belgiji* (Vielsalm), *Francuskoj* (Saint-Yrieux, Saint-Symphorienles-Bois), *Njemačkoj* (Reichenbach, Neustädtel, Oberschlema, Bergen, Falkenstein, Eibenstock, Johanngeorgenstadt, Schneeberg, Freiberg, Kupferberg), *Čehoslovačkoj* (Zinnvald, Jáchy-

<sup>16)</sup> Naturwiss **21**, 282 (1933). <sup>17)</sup> Kober, Orogenie, **1933**, 80.

<sup>18)</sup> H. Hedström, Om vårt lands uranhaltiga bergarter, **1923**, 6. <sup>19)</sup> R. Mauzelius, Tekn. Tidskr. Kemi & Bergvet, **1914**, № 2. <sup>20)</sup> Landin, Ibid., **1905**,

30. <sup>21)</sup> Naturwiss., **23**, 739 (1935). <sup>22)</sup> Доклады Акад. Наук СССР, **1932**, 55.

mov, Neydek, Lauterbach, Horní Slavkov, Píbram, Pisek), *Rumunjskoj* (Băita), *Portugalu* (Urgeiriça, Vizén, Viaris, Sabugal, Nellas), *Švajcarskoj* (Val Bregaglia), *Italiji* (Vesuvio), *Bugarskoj* (Strelča) i *Turskoj* (Edirne).

Mineralnih voda, u kojima je određen uran ima vrlo malo, a sve se nalaze u Portugalu. Tako je *P. Forjas*<sup>23)</sup> našao U spektroskopski u jednom vrelu u području *Cambres. Herculano de Carvalho*<sup>24)</sup> našao je U u vrlo slabo mineraliziranim vodama u području *Caria* (maksimalno 0,090 g krute tvari u kg) i to u vrelu Milagrosa  $10000 \cdot 10^{-10}$  g U u kg. dok je u vrelima Lusitana, Favacal, Lemeirão i Marineto dokazao U kvalitativno, a *Ch. Lepierre*<sup>25)</sup> našao je u vodi São Vicente  $100 \cdot 10^{-10}$  g U u kg.

Od produkata radioaktivnog raspadanja urana nađen je Ra u nizu mineralnih voda i to u Portugalu: *Caria*<sup>26)</sup> (vrelo Marineto  $0,34 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg, vrelo Favacal  $0,004 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg) i Urgeiriça<sup>27)</sup>  $2150 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg; Španiji: *La Toja*<sup>28)</sup>  $1,1-5,3 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg; Francuskoj: *Bagnoles-de l'Orne*<sup>29)</sup>  $0,22-1,09 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg; Njemačkoj: *Saalfeld a. Saale* (Heilquelle)<sup>30)</sup>  $109 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg i *Oberschlema* (Hindenburgquelle)<sup>31)</sup>  $0,577 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg i Austriji *Gastein*<sup>32)</sup>  $1,54 \cdot 10^{-10}$  g Ra u kg.

Mnogo je veći broj mineralnih voda, u kojima je nađen radon. Kako je međutim radon u malim količinama u prirodi veoma raširen, pa poradi toga imamo veliki broj slabo radioaktivnih voda, to ćemo uzeti u obzir samo one vode, u kojima Rn dolazi u količinama većim od 100 MJ, a to tim više, što se prema zaključcima njemačkog balneološkog društva samo takova vrela mogu smatrati radioterapeutski djelatnim. Takova su vrela nađena u Norveškoj: *Simoadalen*<sup>33)</sup> 164,5 MJ, Švedskoj: *Boden*<sup>34)</sup> 172 MJ, Francuskoj: *Ballon d'Alsace* (Elsasser Belchen) (Source de la Savoureuse, zapadna grana 256 MJ, Source de la Savoureuse, istočna grana 175 MJ, Source de l'Hôtel Stauffer

<sup>23)</sup> Compt. rend., **191**, 97 (1930). <sup>24)</sup> Ibid., **191**, 95 (1930). <sup>25)</sup> Ibid. **191**, 96 (1930). <sup>26)</sup> Herculano de Carvalho, Compt. rend., **191**, 95 (1930) <sup>27)</sup> Ch. Lepierre, Bull. Inst. Hydrol. et Climat. **3**, 96 (1925). <sup>28)</sup> F. Diaz de Rada, Ann. soc. espan. Fis. Quim., **24**, 259 (1926). <sup>29)</sup> P. Loisel, Compt. rend., **169**, 791 (1919). <sup>30)</sup> Chem. Zentr., **1926**, I, 2081. <sup>31)</sup> Geol Rundsch., **23**, 212. <sup>32)</sup> H. Mache i F. Kraus, Phys. Ztschr., **27**, 205 (1926). <sup>33)</sup> E. Poulsson, Videnskapselsk. skrifter. I. Math. naturw. Kl. **1914**, № 8. <sup>34)</sup> N. Sahlbom, Arkiv för Kemi, Min. och Geol., **6**, № 3. (1915).

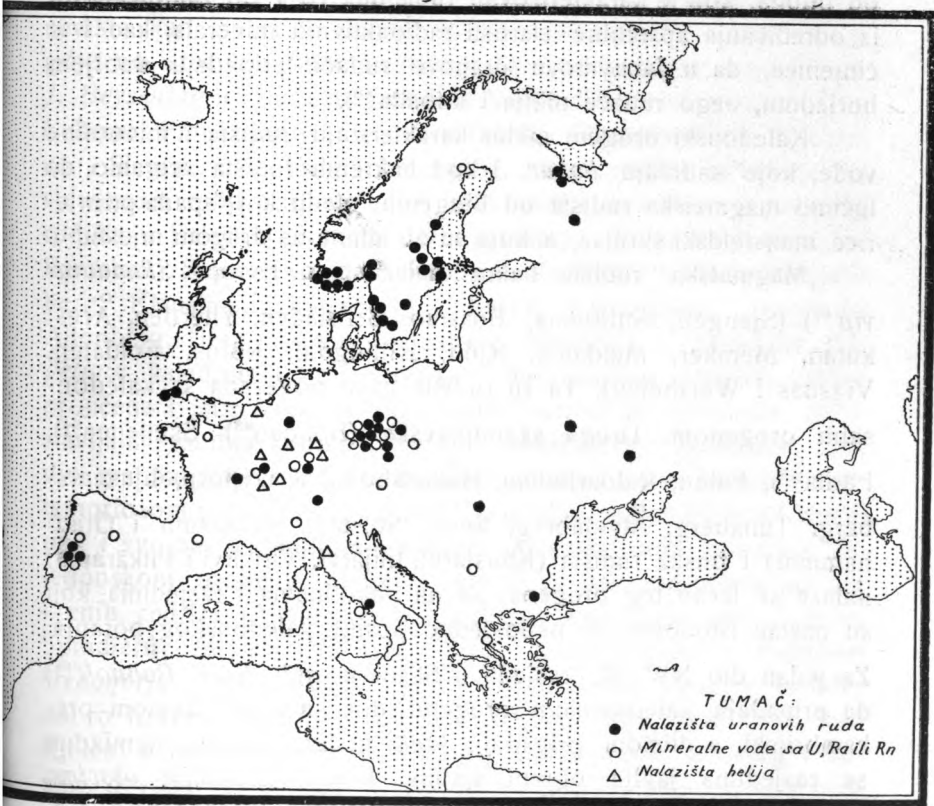


173 MJ<sup>35</sup>), *Sainte-Marguerite*<sup>36</sup>) (Source des Loches) 245 MJ, *Chateldon*<sup>37</sup>) 291—368 MJ i *Eagnères - de - Luchon*<sup>38</sup>) 143 MJ; Njemačkoj: *Flinsberg* (Badequelle) 200 MJ, *Landeck* 200 MJ, *Brambach* (Neue Quelle<sup>39</sup>) 2270 MJ, *Grenzquelle*<sup>40</sup>) 361 MJ, *Wiesenquelle* 176 MJ, *Sprudel* 104 MJ), *Oberschlema*<sup>41</sup>) (Hindenburgquelle 13500 MJ, *Bismarckquelle* 3000 MJ, *Heinrichsge-senke* 1000 MJ), *Jägergrün* 200 MJ, *Steben* 150 MJ i *Bader-Baden*<sup>42</sup>) 125 MJ; Čehoslovačkoj: *Toplice-Šanov* 126 MJ. i *Jáchymov* (toplo vrelo<sup>43</sup>) 450 MJ, voda iz rudnika<sup>44</sup>) 2250 MJ); Austriji: *Gastein*<sup>45</sup>) 256—308 MJ; Portugalu: *Caria*<sup>46</sup>) 190 MJ; Španiji: *La Toja*<sup>47</sup>) 240 MJ i *Valdemorilla*<sup>48</sup>) 600 MJ; Italiji: *Lurisia*<sup>49</sup>) 2700 MJ i *Ischia* (izvor za kupanje 500 MJ, stari rimski izvor<sup>50</sup>) 370 MJ); Jugoslaviji: *Niška Banja*<sup>51</sup>) (bunar kod uprave) 127 MJ i Grčkoj: *Kamena Vourla*<sup>52</sup>) 179 MJ.

Treći elemenat, koji stoji u genetičkoj vezi sa uranom i radijem je helij, koji dolazi kao pratilac hidrotermalnih pojava čisto magmatskog karaktera kao primjerice u talijanskim i japanskim sofionima i solfatarama, gdje plinovi, koji se sastoje poglavito od ugljikovog dvokisa sadrže relativno znatne količine helija, pa u plinovima, koji izlaze iz nekih terma u Francuskoj, u kojima helij dolazi zajedno sa dušikom. *Ch. Moureu* i *R. Biquard*<sup>53</sup>) ispitivali su plinove, koji izlaze iz termalnih voda u Francuskoj i našli prosječan sadržaj od 0,2% He. Samo Lymbe-vrelo kod mjesta *Bourbon-Lancy* sadržaje 1,8% He, a Romain-vrelo kod *Maizières-a* 5,3% He. Kasnije našao je *Ch. Moureu*<sup>54</sup>) u plinovima iz mineralnog vrela u *Santenay-u* do 10% He. Plinovi

<sup>35</sup>) R. Delaby, R. Charonnat i M. Janot, *Compt. rend.*, **193**, 1434 (1931) i **195**, 1295 (1932). <sup>36</sup>) Ch. Jacquet, *Compt. rend.*, **183**, 227 (1926). <sup>37</sup>) A. Blanquet, *Ann. Mines*, [13], **5**, 82 (1934). <sup>38</sup>) A. Lepape, *Compt. rend.*, **185**, 1292 (1927). <sup>39</sup>) H. Fresenius i A. Czapski, *Chem. Zentr.*, **1911**, II, 984. <sup>40</sup>) M. Weidig, *Chem. Zentr.*, **1911**, II, 983. <sup>41</sup>) *Geol. Rundsch.*, **22**, 112. <sup>42</sup>) C. Engler i H. Sieveking, *Z. anorg. Chem.*, **53**, 1 (1907). <sup>43</sup>) F. Behounek, *Journ. de Phys. et le Radium*, [6], **6**, 48 (1925). <sup>44</sup>) *Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien*, **114**, 354 (1925). <sup>45</sup>) *Österr. Bäderbuch*, **1928**, 125. <sup>46</sup>) *Ann. de l'Inst. d'Hydrol. et de Climat.*, **3**, 96 (1925). <sup>47</sup>) F. Diaz de Rada, *Ann. soc. espan. Fis. Quim.*, **24**, 259 (1926). <sup>48</sup>) *Ann. de l'Inst. d'Hydrol. et de Climat.*, **3**, 96 (1925). <sup>49</sup>) L. Francesconi i R. Bruna, *Ann. chim. applicata*, **23**, 534 (1933). <sup>50</sup>) C. Engler i H. Sieveking, *Z. anorg. Chem.*, **53**, 1 (1907). <sup>51</sup>) D. K. Jovanović, *Глас Срп. кр. акад.*, **CXLV**, 209 (1931). <sup>52</sup>) M. Per-tessis, *Compt. rend.*, **198**, 1053 (1934). <sup>53</sup>) *Compt. rend.*, **146**, 435 (1908). <sup>54</sup>) *J. Chem. Soc.*, **123**, 1905 (1923).

iz mineralne vode kod *Lille*-a<sup>55</sup>) sadržaju 0,8‰, a oni iz mineralne vode u *Kuntzig*-u 0,3‰ He. U Njemačkoj<sup>56</sup>) sadržaje plin iz mineralne vode u *Wildbad*-u 0,71‰, *Baden-Baden*-u 0,85‰ i *Dürkheim*-u 1,8‰ He. U talijanskim soffionima našao je *G. Porlezza*<sup>57</sup>) 0,26‰ He, a *P. Ginori Conti*<sup>58</sup>) dokazao ga je u soffionima *Larderella*.



Sl. 1. Pregled evropskih nalazišta uranovih ruda, radioaktivnih mineralnih voda i nalazišta helija.

Sl. 1. prikazuje nam nalazišta uranovih ruda, radioaktivne mineralne vode i nalazišta helija u Evropi. Usporedimo li tu kartu sa kartom evropskog arhajskog orogena<sup>59</sup>), opazit ćemo topo-

<sup>55</sup>) L. Dollé, *Chim. et Ind.* **30**, Num. spéc., str. 277 (1934). <sup>56</sup>) *Naturwiss.*, **23**, 236 (1935). <sup>57</sup>) *Giorn. chim. ind. appl.*, **2**, 638 i 687 (1920). <sup>58</sup>) *Ibid.*, **15**, 500 (1933). <sup>59</sup>) *Glasn. Hem. društ. Kr. Jugosl.*, **4**, 113 (1933).

grafsku koordinaciju obiju fenomena, za koje držim, da se mogu dovesti i u uzročnu vezu. Pri tom pada u oči, da su nalazišta niklja i kobalta, koja također pripadaju arhajskom orogenu topografski redovno odijeljena od nalazišta urana, pa prema tome jedna i druga rudišta pripadaju različitim orogenim ciklusima. Da je orogeni ciklus, koji prate nalazišta urana vremenski stariji od onoga, koji je karakterizovan rudištima Ni i Co zaključujemo iz određivanja apsolutne starosti radioaktivnih minerala, kao i iz činjenice, da u Jáchymovu uranove rudače pripadaju dubljem horizontu, nego rudače niklja i kobalta<sup>60)</sup>.

Kaledonski orogeni ciklus karakterizuju rudišta i mineralne vode, koje sadržaju *bakar*. I kod bakrenih rudišta moramo da lučimo magmatska rudišta od biogenih, među koje spada primjerice mansfeldski škriľjac, a koja su obađena na drugom mjestu<sup>61)</sup>.

Magmatska rudišta bakra nalazimo u Evropi *Skandinaviji*<sup>62)</sup> (Sjangeli, Sulitelma, Bossmo, Beitstaden, Ytteröen, Åreskutan, Meraker, Meldalen, Kjöli, Killingdal, Röros, Foldalen, Vigsnäs i Walahejen). Ta su rudišta usko povezana sa kaledonskim orogenom. Druga skandinavska (Boliden<sup>63)</sup>, Skellefteå<sup>64)</sup>, Färla<sup>65)</sup>, Falun, Riddarhyttan, Håkansboda, Kafveltorp, Ljusnarsberg, Tunaberg, Åtvidaberg, Vena, Solstad, Skrikerum i Gladhammar) i finska rudišta (Kuusjärvi, Ilijärvi, Orijärvi i Pitkäranta) nalaze se izvan tog orogena, ali na pukotinama i rasjedima, koji su nastali istodobno ili neposredno poslije kaledonskog boranja. Za jedan dio NW-SE rasjeda u Skåne-u drži *S. v. Bubnoff*<sup>66)</sup> da pripadaju kaledonskom orogenu, dok su ostali dijelom prekambrijski, a dijelom pripadaju kredi ili tercijaru. U najmlađim se rasjedima javlja olovni sjajnik. I na *Britanskim otocima* postoji očita veza između bakrenih rudišta i kaledonskog orogena, tako u Irskoj u Donegal-u, gdje nalazi halkopirita pripadaju kaledonskoj orogenoj fazi, pa na Mount-Leinster-u, gdje se u silurskim škriľjcima javljaju rudišta bakra, koja su starija od variscičkih rudišta kositra u Cornwall-u, dalje u Engleskoj (Dol-

<sup>60)</sup> S. v. Bubnoff, *Geologie v. Europa*, 2 [1], 626 (1930). <sup>61)</sup> *Glasn. Hem. društ. Kr. Jugosl.*, 5, 158 (1934). <sup>62)</sup> A. G. Högbom, *Fennoskandia*, 1913, 169. <sup>63)</sup> *Chem. Abstr.*, 29, 5781 (1935). <sup>64)</sup> *Ibid.*, 29, 2118 (1935). <sup>65)</sup> *Chem. Zentr.*, 1902, I, 826. <sup>66)</sup> S. v. Bubnoff, *Geol. v. Europa*, 2 [1], 671 (1930); *Naturwiss.* 21, 457 (1933).

gelly, Mendip-Hills), gdje je po *Greenly*-ju metalizacija bakrom uslijedila za vrijeme ili neposredno poslije kaledonske orogeneze<sup>67)</sup>. U Cornwall-u (Carn Brea, Redruth, St. Endellion i Liskeard) nalazimo bakrena rudišta na kaledonskim rasjedima. Elemente, koji pripadaju kaledonskom orogenu, a s njima u vezi bakrena rudišta, nalazimo i dalje prema istoku, ali rasijane i nesuvisle kao na pr. u *Belgiji* (Bohan, Membre<sup>68)</sup> i *Njemačkoj*, gdje na istočnom rubu Rajnskog škriljastog gorja nalazimo po *J. Beyschlag*-u<sup>69)</sup> niz magmatskih rudišta (Niedermarsbeg, Twiste, Leitmar, Frankenberg, Geismar, Talitter, Oberscheid<sup>70)</sup>, Horhausen, Siegen, Dillenburg i Lehrbach). Slična rudišta nalazimo i na sjevernom rubu gorja (Mechernich). Dalje nalazimo magmatska rudišta u Falačkoj (Nahetal, Donnersberg), Odenwaldu (Nieder-Ramstadt), Schwarzwald (Schlapbach, Neubulach), Harzu (Ramelsberg, Klausthal, Lauterberg) i Saskoj (Bräunsdorf, Freiberg, Altenberg, Berggiesshübl, Annaberg, Neudorf). U zapadnim *Sudetima* kaledonska je tektonika i metalizacija relativno dobro proučena i jače izražena od kasnije variscijske. Krkonoše predstavljaju granitnu kupolu okruženu kristaliničnim škriljcima. Veći dio granita potječe od kaledonske intruzije, pa je kasnijom metamorfozom prešao u gnajsganit<sup>71)</sup>. Istočni Sudeti (Orlické Hory) pak i svojom tektonikom i svojom metamorfozom pripadaju kaledonskom orogenu. U uskoj je vezi sa tim područjem niz bakrenih rudišta (Altenburg, Kupferberg, Rokytnice nad Jizerou, Špindlerův Mlýn i Obří důl). Dalje prema istoku u *Poljskom sredogorju* (Lyssa Gora), gdje je kaledonski orogen također dobro izražen, nalazimo bakrena rudišta (Medziana Gura kod Kjelca) u milonitiziranoj kontaktnoj zoni između srednjeg i donjeg devona. U ostaloj Evropi veza između kaledonskog orogena i magmatskih bakrenih rudišta nije više očita, ali je vjerovatna. Takovih rudišta imademo u *Španiji* (Huelva) *Francuskoj* (Pontgibaud, Alais, Servoz), *Švajcarskoj*<sup>72)</sup> (Wallensee, Mürt-schenalp, Val-Puntaiglas, Ruis, Tamina, Colm da Bovs, Val-d' Hérens, Val-d' Anniviers, Avers), *Italiji* (Pratomagno, Predazzo, Montecatini, Riparbella, Ozieri), *Austriji* (Serfaus, Brixleg, Schwaz, Kitzbühel, Leogang, gdje su prema istraživanjima *F. Schwarz*-a<sup>74)</sup>

<sup>67)</sup> S. v. Bubnoff, Loc. cit., 2, [1], 169 (1930). <sup>68)</sup> Ann. Soc. sci. Bruxelles [B], 54, 127 (1934). <sup>69)</sup> Chem. Zentr. 1919, III, 515. <sup>70)</sup> Ibid., 1930, I, 1918. <sup>71)</sup> S. v. Bubnoff, Geol. v. Europa, 2, [1], 534 (1930). <sup>72)</sup> Ibid., 640. <sup>73)</sup> J. Früh, Geogr. d. Schweiz, 2, 236 (1932). <sup>74)</sup> Chem. Zentr., 1930, II, 1056

bakrena rudišta mlađa od tamošnjih nikljenih ruda, zatim Defereggen-Tal, Staniska, Schlaiten, Lienz, Friesach, Wolfsberg), *Čehoslovačkoj* (Příbram, Kremnica, Smolnik), *Mađarskoj* (Parád, Recsk), *Jugoslaviji* (Rude, Bakovići, Trošnik, Bor, Majdan-Pek, Jasikovo, Moravica, Studena<sup>75</sup>), *Rumunjskoj* (Dognácza, Nagyág, Baia-de-Aramă, Kapnik-Bánya, Neamt), *Bugarskoj* (Burgas) i *Sovjetskoj Rusiji* (Pečora, Verhne-Kištimsk).

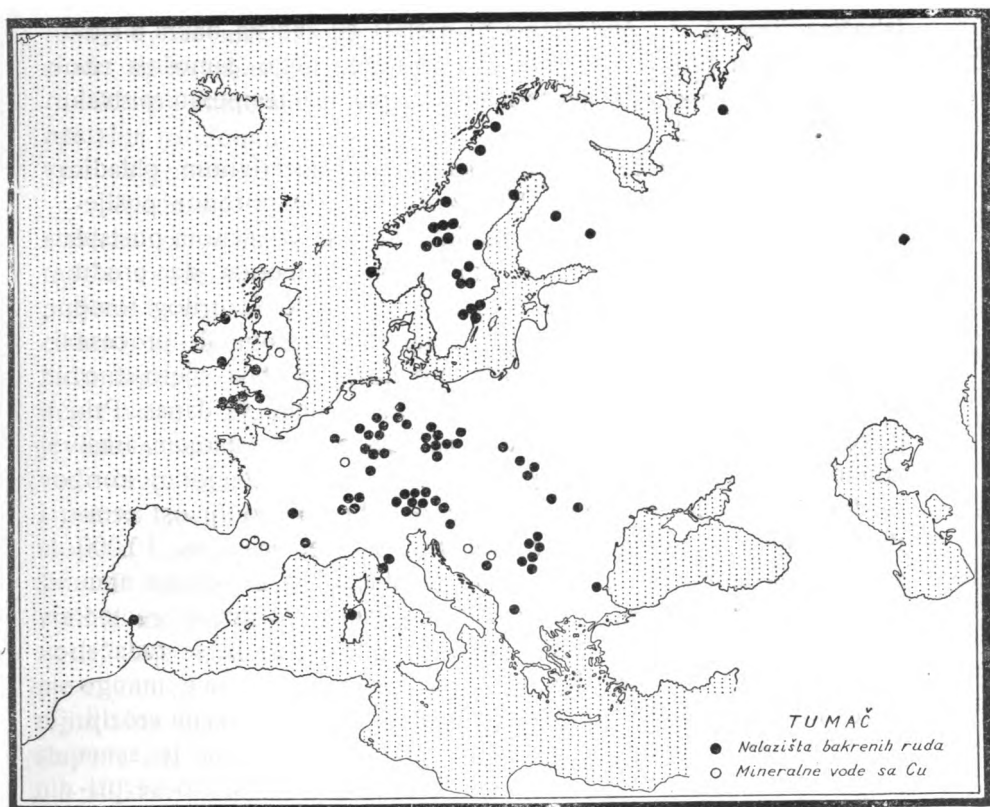
Mineralne vode, koje od teških metala sadrže pretežito bakar nađene su u Švedskoj u *Strömstad*-u, gdje je *N. P. Hamberg* g. 1879. u Lavljem izvoru našao 0,00013 g Cu u kg, u Engleskoj u *Harrogate*-u (Staro sumporno vrelo, Montpellier-vrelo i Željezovito vrelo), u kojima je *A. Woodmansey* našao bakar, u Francuskoj gdje je *M. J. Golse*<sup>76</sup>) odredio bakar u nizu mineralnih voda: *Contrexeville* (0,000007 g Cu u kg), *Eaux-Chaudes* (0,000023 i 0,000028 g Cu u kg), *Bagnères-de-Bigore* (0,000008 g Cu u kg) i *Capvern* (0,000009 g Cu u kg), u Italiji, gdje su *R. Nasini*, *M. G. Levi* i *F. Ageno*<sup>77</sup>) u vodi u *Roncegno* našli 0,01169 g Cu u kg, a *P. Spica* i *G. Schiavon*<sup>78</sup>) u vodi vrela Fonte Jolanda kod mjesta *Staro* 0,000531 g Cu u kg pa u Jugoslaviji gdje prema analizi *E. Ludwig*-a<sup>79</sup>) Vrelo crvene rijeke kod *Srebrenice* sadržaje 0,0065 g Cu u kg, a Vitriolno vrelo 0,0016 g Cu u kg, dok je u vrelima Mala kiselica, Velika kiselica i Crni Guber prisutnost bakra utvrđena kvalitativno, pa vrelo *Statina Iliđa*, koje po *E. Ludwig*-u<sup>80</sup>) sadrži 0,0010 g Cu u kg.

Sl. 2. prikazuje nam evropska nalazišta bakrenih ruda i mineralne vode, u kojima je nađen bakar. Usporedimo li tu kartu sa kartom evropskog kaledonskog orogena, opazit ćemo opet topografsku koordinaciju.

Nameće se sada pitanje, kako da teoretski protumačimo opažene pravilnosti. Postoje za to tri mogućnosti.

1) Koja će se rudača na jednom mjestu u pukotini da izluči, ovisi u prvom redu o temperaturi, a zatim i o tlaku, koji na tom mjestu vlada, pa prema tome ovisi indirektno i o udaljenosti toga mjesta od magmatskog ognjišta. U jednoj te istoj pukotini nalazit će se prema tome na raznim mjestima razne

<sup>75</sup>) Földtani Közlöny, 65, 50 (1935). <sup>76</sup>) Arch. of Med. Hidrology, 12, 237 (1934). <sup>77</sup>) Gazz. chim. ital., 39, II, 481 (1909). <sup>78</sup>) Ibid., 32, I, 75 (1902) <sup>79</sup>) М. Т. Лeko, А. Шчербаков и X. М. Jоксимовић, Лековите воде и клим. места у Кр. СХС, 1922, 20. <sup>80</sup>) Ibid., 56.



Sl. 2. Pregled evropskih nalazišta bakrenih ruda i mineralnih voda, u kojima dolazi bakar.

rudače, te na taj način dobivamo serije rudača, koje su potpuno analogne po nama opaženoj vremenskoj sukcesiji: uran, nikalj, kobalt, bakar, kositar, olovo i cinak<sup>81)</sup>. Pošto su stare naslage u pravilu duže bile izložene eroziji, to su one mnogo jače erodirane, pa se kod njih javljaju u pukotinama rudače, koje odgovaraju sve dubljoj metalizaciji. Prirodno je dakle, da će se kod najstarijih slojeva javljati uranove rudače, pošto su sve više partije odavna pale žrtvom erozije, dok će se kod najmlađih slojeva, gdje je erozija tek počela, javljati rudače olova i cinka. Kod ovih uspjelo je *W. H. Newhouse-u*<sup>82)</sup> odrediti temperaturu, kod koje su nastale. Temperatura varira između 70°C (sfalerit iz Bostona, Kentucky) i 275°C (sfalerit iz Echigo-a, Japan). Prema

<sup>81)</sup> Dr. F. Angel — Dr. R. Scharizer, *Grundr. d. Mineralparagenese*, 1932, 49. <sup>82)</sup> *Economic Geology*, 28, 744 (1933).

istraživanjima A. L. Anderson-a<sup>83</sup>) nastala su rudišta bakra u sjevernom Idahu prije i kod više temperature, nego tamošnja rudišta olova i cinka. Za kasiterit ( $\text{SnO}_2$ ) pak leži temperatura stvaranja iznad  $500^\circ\text{C}$ .

2) Drugo tumačenje vodi računa o progresivnom ohlađivanju zemlje i debljanju zemljine kore, koje je prirodna posljedica ohlađivanja. Pošto dakle zemljina kora sa vremenom postaje deblja, to se produljuje i put, kojim metali moraju da prođu od magmatskog ognjišta, pa do površine zemlje. U prilog tome shvaćanju govori i znatna razlika u karakteru orogenih procesa u vrijeme arhaikuma i u tercijaru, po kojoj postaje vjerojatno, da je zemljina kora u arhaikumu bila tanja, nego je danas. Prigovor, da se pojave oledbe, koje zapažamo i u najstarijem arhaikumu ne daju složiti sa predodžbom o tankoj zemljinoj kori, otpada, kad uzmemo u obzir relativno slabu provodljivost zemljinih slojeva za toplinu. L. de Launay<sup>84</sup>) kaže, da se već 10.000 godina nakon što se zemljina kora skrutnula, ne bi toplina unutrašnjosti osjećala jače, nego se osjeća danas. Međutim geotermijski gradient bio bi veći, nego je danas, pa bi se rudače, koje se danas izlučuju duboko pod zemljom, stvarale mnogo bliže površini i time naravski bile i mnogo brže izložene eroziji.

3) Treće tumačenje polazi sa pretpostavke, da je sama magma na različitim mjestima zemlje raznog sastava, što se primjerice javlja kod tercijarnih eruptiva, pa dovodi do toga, da razlikujemo različite petrografske provincije. Protiv ovog tumačenja govori činjenica, da se kod tektonskih procesa, koji pripadaju jednoj periodu, javlja za tu periodu karakteristična metalizacija bez obzira na mjesto, na kome se tektonski proces odigrava. Kositrena metalizacija prati variscički orogen na Malajskom poluotoku, jednako kao u Cornwallu ili u Portugalu, premda prvo nalazište pripada pacifičkoj, drugo atlantskoj, a treće mediteranoj petrografskoj provinciji. U vezi s time mogli bi spomenuti i mišljenje L. Kober-a<sup>85</sup>), po kome bi ispod arhajskih masa (kratogena) bila bazaltna, a ispod paleozojskih, mezozojskih i tercijarnih orogena granitna magma. Međutim ni ova pretpostavka ne tumači razliku između starije i mlađe arhajske, te starije i mlađe paleozojske (kaledonske i variscičke) metalizacije,

<sup>83</sup>) Ibid., 25, 160 (1920). <sup>84</sup>) L. de Launay, La science géolog., [3], 1922, 715. <sup>85</sup>) L. Kober, Das Weltbild der Erdgeschichte, 1932, 59 i Die Orogentheorie, 1933, 28.

tim više, što metalizaciju karakterističnu za jednu orogenu periodu ne nalazimo samo u području dotičnog orogena, već i u rudištima i mineralnim vodama, koje se javljaju u pukotinama nastalim istodobno u arhajskim masivima, koji ne stoje u nikakvoj vezi sa granitnom magmom samog orogena.

Rjeđe sastojine, koje nalazimo u mineralnim vodama postale su važne i kao indikator, da li se u konkretnom slučaju radi o vadoznoj ili juvenilnoj vodi. *Vadozne* su one vode, koje potječu iz atmosferskih oborina i koje prema tome sudjeluju u ciklusu, kome je podvrgnut najveći i najznačajniji dio zemljine hidrosfere: iz mora, jezera i rijeka dižu se dnevno ogromne količine vode u obliku vodene pare, zgušćuju se u hladnijim slojevima atmosfere i vraćaju kao oborine na zemlju. Jedan dio te vode brzo ispari, drugi oteče površinom, treći prodre u zemlju i nakon što je prošao na duljem ili kraćem putu kroz zemljine slojeve, opet izlazi na pojedinim mjestima kao vrelo na površinu. Površinom otiče voda potocima i rijekama, dok se opet ne vrati u more i time završava ciklus. *Juvenilnim* nazivamo one vode, koje se u velikim dubinama oslobađaju iz rastaljene magme u obliku pregrijane vodene pare, kondenzuju u višim hladnijim slojevima i konačno izlaze na površinu, da po prvi put stupe u ciklus. Magmu ne smijemo smatrati tek masom rastaljenih silikata i alumosilikata, već je to koloidalna smjesa rastaljenih silikata i alumosilikata sa pregrijanom vodenom parom, znatno manjeg viskoziteta i nižeg tališta, nego bi to odgovaralo kemijskom sastavu samih silikata. Tek kad ta masa počinje da kristalizuje, izlučuju se velike količine pregrijane vodene pare, koje uzrokuju čitav niz vulkanskih pojava, gdje čine oko 98% svih vulkanskih ekshalacija i dovode do stvarbe mnogih termalnih vrela u vulkanskim područjima. Pojam vadoznih i juvenilnih voda uveo je u nauku *Eduard Suess*<sup>86)</sup>. Radi uloge, koju ta distinkcija igra u geologiji i geokemiji, nastojalo se već za rana naći kriterije, po kojima bi se u konkretnom slučaju moglo zaključiti, radi li se o vadoznoj ili juvenilnoj vodi. Sa raznih strana predloženi su razni kriteriji:

1. Sastav, temperatura i količina juvenilne vode u jednom vrelu konstantna je i ne zavisi od godišnjih razlika u temperaturi i oborinama. Vadozne vode, ako potječu iz velikih dubina,

<sup>86)</sup> Verhandl. Ges. deut. Naturfor. Ärzte 1902.



pokazuju vrlo male razlike, koje variraju prema geološkim prilikama vrela<sup>87)</sup>, pa prema tome taj kriterij nije uvijek siguran.

2. Juvenilne se vode odlikuju karakterističnim sastavom, na što je upozorio *A. Gauthier*<sup>88)</sup>. Po njemu bi juvenilne vode bile uvijek vezane za rasjede, u kojima se izlučuju rudače (metalizirani rasjedi), a sadržaju fluor, bor, fosfor, arsen, brom, jod, natrijev sulfid, natrijev hidrokarbonat, kremični dvokis, silikate alkalija, željezo, bakar i dr. Od plinova dolaze u tim vodama amonijak, dušik, argon, neon, helij, radon, vodik, a eventualno i metan. Tome nasuprot manjkaju u juvenilnim vodama hidrokarbonati kalcija i magnezija, nitrati i kisik, dočim hloridi i sulfati alkalija dolaze samo u manjim količinama. Za neke elemente i kod primarne hidrotermalne metalizacije mogao bi taj kriterij i da vrijedi. Mi međutim često susrećemo i sekundarnu metalizaciju mineralnih voda. I vadozne vode protječući kroz rudišta mogu da primu fluor, bor i teške metale, pa stoga ni taj kriterij nije u svakom slučaju pouzdan. Osim toga dolazi bor često u sedimentnom kamenju, u pepelu nekih vrsta ugljena<sup>89)</sup> i u čilskoj salitri, pa prema tome može bor u mineralnim vodama biti biogenog, a ne magmatskog porijekla. U najnovije vrijeme drže *J. Bordet* i *A. Pereira Forjaz*<sup>90)</sup>, da su našli siguran indikator za juvenilne vode u germaniju, koji dolazi u nekim francuskim (*Vichy*) i portugalskim mineralnim vodama (*Gerez, Corredoura, Caldas de Rainha, Pedras Salgadas*).

3. Još g. 1847. smatrao je *R. Bunsen*<sup>91)</sup> kod svojih istraživanja mineralnih voda na Islandu prisutnost dušika u vodama u istom omjeru, koji odgovara topivosti njegovoj u vodi, dokazom za vadozno porijeklo vode. Kasnije je *F. Henrich*<sup>92)</sup> istraživao plinove, koji su u mineralnoj vodi otopljeni i određivao omjer između dušika i plemenitih plinova. U atmosferskom dušiku iznosi primjesa plemenitih plinova 1,2%. Kod voda vadoznog porijekla očekivat ćemo omjer, koji se ne će znatno razlikovati od omjera u atmosferskom zraku, a to su istraživanja *Henrich*-ova kod čitavog niza izvora i pokazala. S druge strane ima vrela, kod kojih procenat plemenitih plinova u dušiku iznaša 1,8% i više. Ta se vrela po njemu moraju smatrati

<sup>87)</sup> Vierteljahrschr. d. naturfor. Ges. in Zürich, **72**, 252 (1927). <sup>88)</sup> Compt. rend., **150**, 436 (1910). <sup>89)</sup> Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **1932**, 402. <sup>90)</sup> Chimie et industrie, Num. spec. **1933**, 260. <sup>91)</sup> Ann. Chem. Pharmazie, **62**, 48 (1847). <sup>92)</sup> Ber. deut. chem. Ges., **55**, 3021 (1922).

juvenilnima. Međutim ni taj kriterij nije posve besprijekoran. Sam *Henrich* iznaša neke primjere, gdje dušik otopljen u vodi nekih vrela sadržaje do 1,93% plemenitih plinova, a ipak se iz čitavog položaja vrela razabire, da je njihovo juvenilno porijeklo malo vjerojatno, pa stoga treba ovu pojavu pripisati drugim uzrocima. Najvjerojatnije je, da su jedan dio dušika potrošile bakterije, koje se nalaze u spomenutim vrelima.

4. Sa strane biologa postavljen je u novije doba još jedan kriterij za prosuđivanje, da li je jedna voda juvenilna ili ne, a to je prisutnost karakterističnih termofilnih organizma u juvenilnim vodama, specijalno cijanoficeja, od kojih primjerice *Mastigocladus laminosus* Cohn i *Phormidium laminosum* Gom. dolaze u termama na najrazličitijim mjestima zemlje, dok u drugim vodama uopće ne dolaze. Da tu pojavu protumače, postavili su *W. H. Weed* i *B. M. Davis* hipotezu, da su vrela, u kojima ti organizmi dolaze ostaci jednog perioda, kad je na čitavoj zemlji vladala mnogo viša (ca 50°C) prosječna godišnja temperatura. Oni te terme stoga smatraju juvenilnim za razliku od vadoznih, u kojima spomenute cijanoficeje ne dolaze. *N. N. Voronihin*<sup>93)</sup>, koji je istraživao termalna vrela na Kavkazu i koji smatra, da najstariji juvenilni izvori potječu iz kasnijeg oligocena ili starijeg miocena, drži, da je vegetacija cijanoficeja u tim vrelima iskonska, koja se djelomice sačuvala i u izvorima, koji su se kasnije ohladili. Uz to mišljenje prijanja i *H. Molisch* No bez obzira na to, što se pojava termofilnih organizama može tumačiti i na drugi način, kako to čini primjerice teorija adaptacije, koju danas zastupaju *A. A. Elenkin*, *V. Vouk*<sup>94)</sup> i *G. H. Schwabe*<sup>95)</sup>, a koja tvrdi, da su termofilni organizmi postali takovima postepeno adaptacijom iz vrsta, koje žive u hladnoj vodi, sama činjenica opstanka termofilnih organizama mogla bi samo upućivati na okolnost, da se radi o termi, koja se održala kroz prošle geološke periode, a nipošto na to, da dotična terma daje juvenilnu vodu. Stoga držim, da bi se u ovom slučaju ispravnije moglo govoriti o starim vrelima (*paleokrene*), za razliku od novih (*kenokrene*), nego o juvenilnim i vadoznim vodama. Jasno je, a u vulkanskim se predjelima često dešava, da jedno posve re-

<sup>93)</sup> N. N. Voronihin, Esquisse de la végétation algologique des sources thermales du Caucase. Юбилейный Сборник Н. П. Бородина, стр. 15 i 18.

<sup>94)</sup> Internat. Revue f. Hydrobiologie, 1923. <sup>95)</sup> Naturwiss. 23, 158 (1935).

centno vrelo daje juvenilnu vodu, dok inače iz geološki vrlo starih vrela može da izvire vadozna voda. Osim temperature određuju kvalitativan sastav termalne flore i faune i kemijski faktori, što specijalno vrijedi za diatomeje<sup>96</sup>). Na taj način mogle bi nam kvalitativne razlike da posluže kao indikatori za kemijski sastav termalne vode. Poznato je, da su organizmi neobično osjetljivi na pojedine kemijske tvari, pa bi nam tako prisutnost ili odsutnost pojedinih organizama mogla pružiti dragocjen putokaz kod kemijskog ispitivanja mineralnih voda.

Konačno rjeđe sastojine u mineralnim vodama imaju i svoje biološko i medicinsko znamenovanje. *K. Spiro*<sup>97</sup>) upozorio je na činjenicu, da mnogi elementi kojima dosad biokemija nije posvećivala naročitu pažnju dolaze u životinjskom organizmu kao normalna sastojina kao na pr. bakar, cinak, kositar, arsen, fluor, brom, jod, mangan, olovo i dr. Kod nekih životinjskih vrsta dokazana je i prisutnost vanadija, stroncija, bora i svena. Po *W. Heubner*-u<sup>98</sup>) su mangan i bakar za život životinja neophodno potrebiti i to u prvom redu kao katalizatori u organizmu, dok je za cinak pitanje još neriješeno. *E. Brandenburg*<sup>99</sup>) pak pokazao je, da je bakar potrebit za normalan rast zobi (*Avena sativa L.*). dok su *H. S. Reed* i *J. Dufrenoy*<sup>100</sup>) utvrdili, da pomanjkanje cinka kod *Citrus* vrsta dovodi do karakteristične bolesti (mottle leaf). Već je g. 1914. *R. Glénard*<sup>101</sup>) izrazio misao, da bi razni metali, koji u mineralnim vodama dolaze u malim količinama (germanij, bismut, kobalt, hrom, kositar, galij, berilij, molibden i dr.) često mogli da imaju specifično terapeutsko djelovanje. Osim toga već su sada neki od teških metala našli i terapeutsku primjenu (bakar kod anemije, kositar kod furunkuloze, olovo kod karcinoma, vanadij kao antisifilitikum itd.). Pri tom se terapeutsko djelovanje očituje već kod vrlo malih količina. *W. Pfannenstiel* i *H. J. Jusatz*<sup>102</sup>) našli su, da se nakon uzimanja nekih mineralnih voda, koje sadržaju teške metale povećaje baktericidno djelovanje krvi, pa prema tome i imunitet organizma prema raznim infekcijama.

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

<sup>96</sup>) Ibid., str. 158.   <sup>97</sup>) Deut. Med. Wochenschr. 51, 633 (1925).   <sup>98</sup>) Verh. deut. Ges. f. innere Medizin, 1933, 254.   <sup>99</sup>) Naturwiss., 23, 327 (1935).  
<sup>100</sup>) Compt. rend., 198, 1535 (1925).   <sup>101</sup>) La Presse Méd. 1914, cit. po Chem.-Zentr. 1927, 1, 765.   <sup>102</sup>) Z. exper. Medizin, 90, 540 (1933).

## Abstract

### The Occurrence of Heavy Metals in Mineral Waters

(Second communication)

by

Stanko Miholić.

To the three groups of mineral waters in which they can be divided according to their contents of heavy metals<sup>1)</sup> two new groups have been added as a result of further investigations. One group is characterized by *uranium* and the products of its radioactive transformations and correspond to the *older Archean* folding, the younger Archean folding being characterized by Ni and Co. Only such radioactive waters, however, are considered which contain radioactive substances of magmatic origin, as a number of highly radioactive oil-field waters has been discovered recently in Russia nad Germany, where the radioactive substances were accumulated by biochemical processes. The second group of mineral waters is characterized by *copper* and corresponds to the *Caledonian* folding.

There are three possible explanations of the correspondence of the heavy metal contents of mineral waters with the tectonic conditions of their sources:

1st Older orogenic elements are eroded to deeper levels and expose metallic veins formed at greater depths and higher temperatures (U, Ni, Co, Cu, Sn), while the younger elements are eroded only superficially and expose veins formed at a low temperature (Pb, Zn).

2nd The thickness of the earth crust increased with geologic time. Consequently the geothermal gradient was near the surface much larger before and characteristic ore veins were formed nearer the surface.

3rd The magna being different at different points of the

---

<sup>1)</sup> Cf: Brit. Chem. Abstr., 1934, A, 531; Chem. Abstr. 28, 3153 (1934); Chem. Zentr, 1934, I, 2105.

earth, basic in one place and acid in another, different ore veins were formed in different localities.

The author believes, that the second explanation combined to a certain degree with the first would suit best the observed facts.

Примљено 9 марта 1936 г.

## Дестилација мрког угља из рудника „Алексинач“

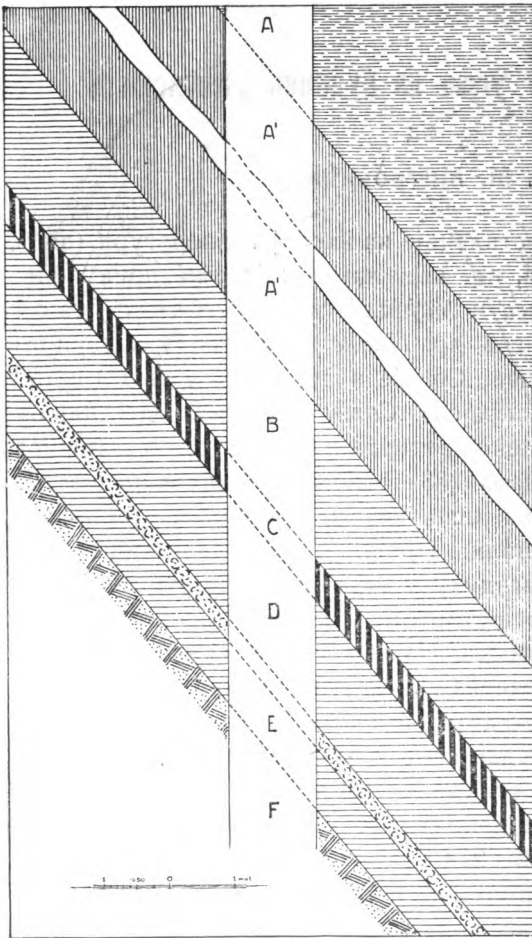
од

**В. М. Митровића.**

Лабораториске дестилације на ниској температури (швеловање) наших угљева, по податцима које смо прикупили, радили су: проф. *Самец* и *Мајндл*<sup>1)</sup> и проф. *Самец*<sup>2)</sup> са серијом словеначких угљева, др. *Павле Јовановић*<sup>3)</sup> са серијом угљева из старих граница Србије и др. инж. *Dolch*<sup>4)</sup> са 50 угљева из свију наших крајева. *Самец* и *Мајндл* дестилишу по 50 гр. угља у стакленој реторти и налазе да се количина катрана креће у границама 0,63—5,20% рачунајући резултате на влажан угаљ. Ближа испитивања продуката добивених дестилацијом нису вршили. Проф. *Самец* дестилише по 2 кгр. угља сушеног на ваздуху у нарочито конструисаној пећи са узиданом гвозденом ретортом, у којој се време дестилације креће од 24—48 часова. Налази код 26 испитаних угледа од 1,8—14,9% катрана рачунајући на угаљ са хигроскопном влагом. Даје даље резултате детаљне анализе свију продуката дестилације. Др. *Јовановић* даје само бројне резултате дестилације и налази код испитаних угљева од 1,8—23,8% катрана. Ближе испитује једино добивени полукокс. Др. *Dolch* код 50 испитаних угледа налази 2,2—21,0% катрана и даје анализу гаса и квалитет добивеног полукокса. Закључује, да Југославија има добре мрке угљеве и да би се техничка дестилација исплатила, нарочито код угљева са доста влаге и мало пепела, јер дају задовољавајућу количину катрана и полукокс доброг квалитета са високом калоричном вредношћу.

1) Технички лист, стр. 217 (1924). 2) Техн. лист, стр. 237 (1927), Рударски и топионички весник стр. 263 (1924). 3) Др. Павле Јовановић: Збирка анализе угља у Краљевини С.Х.С. 1925. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 36, 558 (1923).

У нашем заводу извршено је детаљно испитивање парафинског шкриљца из алексиначке котлине <sup>5)</sup> и било је од интереса извршити слична испитивања и са угљем из рудника „Алексинач“, јер се изнад и између слојева угља у овоме



Сл. 1. Шематски пресек угљених слојева у руднику „Алексинач“.

пресек слојева са назначеном дебљином (сл. 1). Горњи слој парафинског шкриљца А, одвојен је од слоја угља В, слојем сивог јало-

руднику налазе слојеви парафинских шкриљца. За поређење резултата извршили смо поновно испитивање парафинског шкриљца из алексиначке котлине са лично узетим просечним материјалом са места близу села Суботинце. Лежишта ових шкриљца геолошки испитује Геолошки Институт Краљевине Југославије, а технички, с обзиром на индустријску експлоатацију, Управа Држ. Монопола. Према податцима, која даје *Ms. Kee* <sup>6)</sup> лежишта су моћна, са дебљином главног слоја од 9 стопа, а по испитивањима у Шкотској, дестилација даје око 15% катрана.

Од управе рудника „Алексинач“ добили смо шематски

<sup>5)</sup> Гласн. Хем. Друшт. Кр. Југослав. 4, 211 (1933). <sup>6)</sup> Shale Oil, 1925.

вог шкриљца А, чија је дебљина око 50 м. и који чини повлату угљеним слојевима. Дебљина слоја угља В, износи 1,5 м. Испод овога слоја налази се слој од 0,40 м. угља друге врсте, који се по саставу, изгледу и особинама разликује од угља из осталих слојева, и који управа рудника назива „гасни угаљ“. Затим слој угља D од 1,20 мет. и најзад слој угља од 0,60 мет. који је од горњег слоја одвојен јаловим уметком од сиве глине. Као подлога слојева долази сиви пешчар F. За испитивања смо добили два угледа од по 100 кгр.: просечну пробу из слојева В, D и Е у односу дебљине слојева — „мрки угаљ“ и „гасни угаљ“ из слоја С. Рудник из слојева В, D и Е прањем и сортирањем добива трговачке врсте мрког угља, а „гасни угаљ“ из слоја С продаје одвојено за нарочите сврхе, најчешће као гориво за генераторе, пошто има доста испарљивих састојака.

За испитивање су угледи угља и шкриљца испитани и осушени на ваздуху. Техничком анализом добивени су резултати у табелици 1.

Т а б л и ц а 1.

	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљцац
Хигроскопне влаге	11,92%	4,70%	4,15%
Пепела	7,12%	24,70%	71,80%
Целокупног сумпора	4,12%	10,03%	0,36%
Сумпора у пепелу	0,61%	0,97%	—
Сумпора сагорљивог	3,51%	9,06%	—
Азота	0,27%	1,52%	1,66%
Кокса	50,15%	46,53%	77,30%
Испарљивих материја	37,93%	48,77%	18,55%
Топлотна моћ — горња	5788 кал.	5483 кал.	—

„Гасни угаљ“ садржи велику количину сумпора и пепела и доста испарљивих састојака.

Дестилација је рађена у Фишер-овој обртној пећи са по 15 кгр. Приликом дестилације, после 15—20 минута, на око 150° почиње развијање гасова; на 200—300° после 30—40 мин. дестилација воде, а после 40—60 мин. на 380—420° дестилација катрана. Температура пећи и даље се постепено пење до 540—550°, када престаје развијање гасова. Цела дестилација траје 120—140 минута. Просечни резултати дати су у табелици 2.



Т а б л и ц а 2.

	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
Катрана	6,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	23,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Полукокса	58,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	53,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	72,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Воде	23,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Гаса на тону мат.	41 м <sup>3</sup>	56 м <sup>3</sup>	45 м <sup>3</sup>
„Швелне воде“	12,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

„Швелна вода“, се добива, када се од укупне количине воде добивене дестилацијом одузме хигроскопна влага. Пада у очи мала количина „швелне воде“ и велика количина катрана код гасног угља, што се слаже са *Winkler*-овим<sup>7)</sup> наводима за дестилацију шкриљаца, по којима количина катрана зависи од количине „швелне воде“. Шкриљац са мање „швелне воде“ даје при дестилацији већу количину катрана.

Добивени полукокс има црну боју, порозан је и трошан. Има следећи састав:

Т а б л и ц а 3.

	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
Хигроскопске влаге	2,30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,57 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Пепела	11,42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	41,91 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	69,88 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Сумпора укупног	4,61 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
Сумпора у пепелу	1,34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,76 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
Сумпора сагорљивог	3,27 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	6,69 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
Испарљивих материја	20,82 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,82 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Топлотна моћ — горња	6727 кал.	4057 кал.	840 кал.

Укупна количина сумпора код полукокса из мрког угља се повећала, а код гасног смањила. И код угљева и код шкриљца остало је у полукоксу доста испарљивих материја. Модерне шкотске пећи дестилишу шкриљце у којима остаје после дестилације 3—4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> угљеника. У овим пећима требало би очекивати већу количину катрана и гасова, а код угљева и већу топлотну моћ полукокса. Полукокс из угљева због своје трошности не би могао непосредно да се употреби као гориво за обична ложишта. Спрашен, или брикетирани додатком смоле претстављао би добро индустријско гориво, нарочито полукокс мрког угља, који има релативно мало пепела.

Водени дестилат има жуто-прљаву боју, непријатан мирис и алкалну реакцију, која потиче од амонијака и пири-

<sup>7)</sup> *Winkler, Der estländische Brennschiefer, стр. 73 (1933),*

динских база. Количина воденог дестилата зависи од количине влаге у сировини и количине воде, која се ствара дестилацијом. За индустрију овај дестилат претставља најчешће баласт. Може да се искористи за израду амонијум-сулфата, ако има доста амонијака и његових једињења и за гнојење њива, наводњавање, ако се претходно ослободи од суспендованих честица катрана. Прерада на амонијум-сулфат, по податцима из литературе, исплаћује се ако је количина амонијака и амонијачних једињења већа од 6—8 гр. у једном литру. Да би се ова количина повећала, у последње време дестилише се претходно осушена сировина са 1—2% влаге.

Количина амонијака и амонијачних једињења одређена је у воденим дестилатима из укупног алкалитета, одузимањем алкалитета који потиче од пиридинских база. Срачунато на  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  добивено је:

На 1п сировина	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
	1,74 кгр.	0,938 кгр.	3,57 кгр.

Количине су и сувише мале да би се прерада дестилата овог састава исплатила у индустрији.

Количина азотних једињења у воденом дестилату зависи од количине азота у сировини и температуре дестилације. Тек на вишљој температури од око 750° почиње интензивније распадање азотних једињења. По податцима, које даје *Ms. K-e*<sup>8)</sup> шкотска индустрија, код које се дестилација врши на високој температури и код које се у реакционој зони пећи достиже температура од 815°, даје око 65% азота из сировина у облику амонијачних једињења. Тако би на пример наш шкриљац дао, срачунат на искоришћење азота од 65%, 46 кгр.  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  на тону.

**Гасовити дестилат.** Количина и састав гасова зависи од начина дестилације, максималне температуре и хлађења дестилата. Из гасова, апсорпцијом са течним растварачима, или чврстим порозним материјама (активним угљем итд), или хлађењем и компресијом, може се издвојити „гасни бензин“. Ми смо гасове пропуштали кроз испиранице са парафинским уљем (т. кључања 320°) и добили смо на тону сировина гасног бензина

<sup>8)</sup> 1. с.

	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
гасног бензина на тону	1,2 кгр.	2,1 кгр.	2,1 кгр.
спец. тежина на 20°	0,686	0,684	0,665

Састав дебензираног гаса дат је у таблци 4.

Т а б л и ц а 4.

	мрки угаљ	„гасни угаљ	шкриљац
CO <sub>2</sub>	10,0 <sup>0</sup> /о	запр. 8,8 <sup>0</sup> /о	запр. 11,4 <sup>0</sup> /о
Угљоводоника C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	5,4 <sup>0</sup> /о	” 13,2 <sup>0</sup> /о	” 14,2 <sup>0</sup> /о
незасићених угљоводоника C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub>	1,2 <sup>0</sup> /о	” 0,4 <sup>0</sup> /о	” 1,0 <sup>0</sup> /о
CO	2,4 <sup>0</sup> /о	” 2,1 <sup>0</sup> /о	” 1,8 <sup>0</sup> /о
H <sub>2</sub>	14,4 <sup>0</sup> /о	” 28,0 <sup>0</sup> /о	” 11,5 <sup>0</sup> /о
CH <sub>4</sub>	4,3 <sup>0</sup> /о	” 3,1 <sup>0</sup> /о	” 1,5 <sup>0</sup> /о
O <sub>2</sub>	12,4 <sup>0</sup> /о	” 4,2 <sup>0</sup> /о	” 10,0 <sup>0</sup> /о
N <sub>2</sub> из разлике	51,9 <sup>0</sup> /о	” 40,2 <sup>0</sup> /о	” 47,9 <sup>0</sup> /о
Топлотна моћ — доња	1814 кал/м <sup>3</sup>	3291 кал/м <sup>3</sup>	3063 кал/м <sup>3</sup>

Топлотна моћ нађена је рачунски по једначини:

$$95/100 (30,6 \text{ H} + 30 \text{ CO} + 95,8 \text{ CH}_4 + 163,3 \text{ C}_n \text{ H}_n)$$

Велика количина азота и кисеоника у гасу не потиче од дестилације већ од непотпуног заптивања апаратуре. По податцима, које даје *Scheithauer*<sup>9)</sup> гас у шкотској индустрији садржи око 1<sup>0</sup>/о кисеоника и око 6<sup>0</sup>/о азота. Ако се ово узме у обзир, гасови које смо ми добили имали би знатно већу топлотну моћ. Приближно око 5000 кал/м<sup>3</sup>.

Катран добивен дестилацијом има мрку боју са зеленкастим преливом и на оби ној собној температури конзистенцију бутера. Састав катрана дат је у табели 5.

Т а б л и ц а 5.

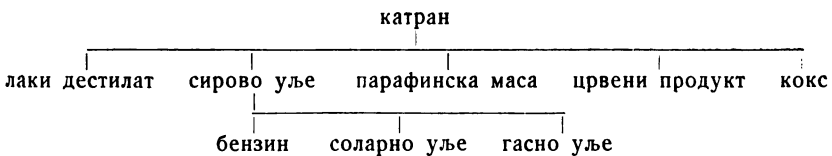
	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
Воде	14,5 <sup>0</sup> /о	8 3 <sup>0</sup> /о	7,8 <sup>0</sup> /о
Спец. тежина на 20°	1,046	0,959	0,899
Тачка топлења	20°	25°	конз. бутера
Примесака укупно	8,5 <sup>0</sup> /о	3,7 <sup>0</sup> /о	3,2 <sup>0</sup> /о
Примесака органских	4,9 <sup>0</sup> /о	2,2 <sup>0</sup> /о	1,2 <sup>0</sup> /о
Примесака неорганских	3,6 <sup>0</sup> /о	1,5 <sup>0</sup> /о	2,0 <sup>0</sup> /о
Парафина (срач. на чист катр.)	11,6 <sup>0</sup> /о	5,2 <sup>0</sup> /о	8,7 <sup>0</sup> /о
Фенола	19,1 <sup>0</sup> /о	11,9 <sup>0</sup> /о	1,3 <sup>0</sup> /о

Из предњих анализа види се, да катрани садрже знатну количину воде и механичких примесака. Количина примесака,

<sup>9)</sup> Scheithauer, Die Schwelteere (1922).

Углавном прах од сировина и полукокса, зависи од апаратуре за дестилацију и трошности сировина, односно полукокса. У Фишер-овој инсталацији за дестилацију није предвиђено ефикасно уклањање прашине и стога је количина примесака у катрану знатна. Суспендована механичка нечистоћа у катрану повлачи и већу количину воде, јер се приликом нагле кондензације дестилата ствара емулзија воде и катрана, а чврсти примесци делују као нека врста стабилизатора ове емулзије. Споријим хлађењем дестилата отежава се ова емулзија, па и добивени катран садржи мању количину воде. У индустрији катран садржи воде 0,3—1,0%, а исто тако и незнатну количину механичких примесака. Из предњих анализа види се да мрки угаљ садржи мало парафина и доста киселих ароматичних једињења.

Фракциона дестилација катрана вршена је са обзиром на техничку прераду према доњој шеми:



Као лаки дестилат одваја се фракција до 150°, сирово уље, све док кап дестилата не очврсне на леду, што треба да покаже почетак дестилације парафинске масе, која се дестилише до краја. При крају дестилације дестилат постаје јасно црвен — црвени продукти, који се одвајају засебно.

Фракционом дестилацијом катрана према датој шеми добивено је:

Т а б л и ц а б.

Почетак дестилације	мрки угаљ „гасно угаљ“ шкриљца		
	95°	85°	95°
до 150° воде	14,5%	8,3%	7,6%
лаког дестилата	5,3%	5,6%	4,4%
сировог уља	25,4%	26,6%	25,6%
парафинске масе и црв. прод.	20,6%	41,4%	45,7%
кокса	31,6%	15,2%	12,5%
губитка	2,6%	5,3%	4,7%

Поређењем резултата види се да катран из „гасног угља“ приближно, по фракционој дестилацији, одговара катрану из шкриљца, а да се код катрана из мрког угља добива мање парафинске масе и више кокса.

Детаљнијим испитивањем појединих фракција нађено је:

Таблица 7.

	мрки угаљ „гасни угаљ“ шкриљац		
	Лако уље		
спец. тежина на 15°	0,841	0,805	0,760
јодни број по Вијс-у	79,0	89,2	85,9
незасићених једињења срачунатих на амилен	38,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	43,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	42,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Сирово уље			
спец. тежина на 15°	0,954	0,892	0,826
јодни број по Вијс-у	84,0	73,0	49,2
нез. јед. срачунатих на амилен фенола	41,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	35,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	24,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	37,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Парафинска маса			
фенола	38,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
парафина	8,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	19,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
тачка топљења парафина	50,5°	49,0°	48,5°

Лако и сирово уље имају релативно знатну количину незасићених једињења, односно висок јодни број, што је од значаја за рафинисање, јер велика количина незасићених једињења повлачи и велике губитке приликом рафинисања. Дестилати добивени фракционом дестилацијом катрана рафинишу се индустријски углавном на два начина: са конц. сумпорном киселином и раствором натријум-хидроксида и испирањем са етил-алкохолом. У првome случају сумпорна киселина везује базне састојке и раствара незасићена једињења, која имају тенденцију да се полимеризирају и стварају смоласте продукте, натријум-хидроксид служи за уклањањем киселих састојака. Рафинисање алкохолом оснива се на већој растворљивости примесака од неутралног уља. Мешање сирових дестилата са алкохолом, обично у односу 1:1, на одређеној температури добивају се два слоја, који се један од другог одвајају. Из слоја са алкохолом, овај се регенерисањем поново добија. Процентуално искоришћење катрана и количина добивених трговачких продуката непосредно зависе од количине састојака, који се рафинисањем уклањају. Велика количина незасићених једињења, базних и киселих састојака у катрану, повлачи знатне губитке на рафинисању, компликованију прераду и већу потрошњу средстава за рафинисање. Само рафинисање може да се изведе на два начина: или се сирови дестилати прво рафинишу, па

затим поново фракционирају, или се прво фракционира и после тога рафинише. У пракси се ради на оба начина.

Ми смо рафинисали сирове дестилате на начин, који је употребљен у шкотској индустрији, подешавајући услове рада, који одговарају раду у пракси. Сирови дестилати мешани су са 5% конц. сумпорне киселине и остављани на миру 3—4 часа да се изврши одвајање слојева. Затим се испира водом и разблаженим раствором натријум-хидроксида. Добивени продукти мешају се затим са 5%-ним раствором NaOH и остављају да стоје 3—4 часа. После издвајања слојева врши се завршно испирање водом.

Рафинисањем сировог угља пре фракционирања добијено је:

Таблица 8.

	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
Губитак на рафинисању	75,8%	39,4%	23,0%
спец. теж. рафината	0,868	0,841	0,820

#### Фракциона дестилација сировог угља после рафинисања:

	135°	120°	136°
Поч. дестилације			
до 200° (тешки бензин)	6,2%	15,7%	19,7%
од 200—250° (соларно уље)	37,3%	42,0%	47,4%
„ 250—300° гасно уље	38,0%	31,1%	24,6%
преко 300°	12,5%	8,6%	4,6%

Велики губитак на рафинисању код сировог угља из мрког угља потиче од знатне количине фенола и знатне количине незасићених једињења.

Губитци на рафинисању код прве фракције, лаког угља, мањи су и за дестилате из угљева и за дестилате из шкриљца, овај губитак износи око 20%. Када се сви продукти добивени дестилацијом сировина и прераде катрана срачунају на тону сировог материјала сушеног на ваздуху добивају се бројеви дати у табlici 9.

Из предње таблице може се извести закључак: да мрки угаљ даје мало катрана слабог квалитета, због велике количине састојака, који се морају рафинисањем уклонити. Гасни угаљ даје доста катрана са мање фенола и незасићених једињења, те је према томе и његов квалитет бољи. У поређењу са мрким угљем даје полукокс слабог квалитета, са доста

Т а б л и ц а 9.

	мрки угаљ	„гасни угаљ“	шкриљац
сировог катрана	68,1 кгр.	230,2 кгр.	104 кгр.
катрана без примесака	52,5 „	202,7 „	92,8 „
дестилационе воде укупно	232,6 „	87,3 „	82,8 „
полукокса	585,3 „	537,3 „	722,3 „
топл. моћ полукокса—горња	6725 кал.	4057 кал.	840 кал.
гаса	41 м <sup>3</sup>	55,8 м <sup>3</sup>	45,0 м <sup>3</sup>
топлотна моћ гаса за м <sup>3</sup>	1814 кал.	3291 кал.	3063 кал.
амонијум-сулфата—(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,7 кгр.	0,9 кгр.	3,5 кгр.
гасног бензина сировог	1,2 „	3,1 „	2,1 „
лаког бензина т. кљ. до 150°			
сировог	0,4 „	1,3 „	0,5 „
тешког бензина т. кљ. до 200°			
сировог	2,5 „	5,4 „	4,6 „
гасног и соларног уља сировог	3,4 „	25,1 „	25,0 „
парафина	1,2 „	11,3 „	8,4 „
парафинског уља	11,8 „	84,1 „	33,9 „
губитака на рафинисању сировог уља	75,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	39,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	23,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
фенола	26,0 кгр.	15,3 кгр.	1,3 кгр.

пепела и сумпора. Полукокс мрког угља претставља гориво високе топлотне вредности. Катран парафинског шкриљца у поређењу са катранима из угљева, има мање незасићених једињења и киселих састојака, тако да је приликом рафинисања његово искоришћење на трговачким продуктима најбоље.

Количина катрана и код угљева и код шкриљца довољна је за техничку експлоатацију, јер се као доња граница за рентабилност дестилације узима 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. У Средњој Немачкој индустрија прераде мрког угља дестилацијом добијала је 1926 г. просечно 7,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> катрана рачунајући на сиров угаљ. *R. Heinze*<sup>10)</sup> даје као доњу границу рентабилности дестилације мрког угља 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> катрана рачунајући на угаљ без влаге.

На питање, да ли је код нас боље и рентабилније дестилирати мрке угљеве или парафинске шкриљце? Тешко би се могло одговорити са сигурношћу. Према досадашњим испитивањима, у нашој земљи има доста богатих лежишта добрих парафинских шкриљаца, али исто тако и угљева који дестилацијом дају довољну количину катрана за техничку

<sup>10)</sup> R. Heinze, Entstehung, Veredlung und Verwertung der Kohle, 1930.

експлоатацију. Из резултата, које су објавили *П. Јовановић*<sup>11)</sup> и *Dolch*<sup>12)</sup> види се да имамо угљева, који би према количини катрана добивеног дестилацијом, могли доћи у обзир за техничку експлоатацију, јер је та количина већа од средњих вредности са којима ради страна индустрија. И „гасни угаљ“ из рудника „Алексинач“ припада, са обзиром на добивену количину и састав катрана, доброј и богатој сировини. Да би се на постављено питање позитивно одговорило, потребно је познавати, осим количине катрана, који се добива дестилацијом и ближи састав свију продуката дестилације, јер и од састава, а не само од количине, зависи рентабилност. Из резултата, које смо ми добили види се на пример: да мрки угаљ из рудника „Алексинач“ даје полукокс доброг квалитета, али катран слабог, а да „гасни угаљ“ из истог рудника, из слојева који се граниче са слојевима мрког угља, даје кокс слабог, а катран доброг квалитета, који по саставу приближно одговара катрану испитаног парафинског шкриљца, а исто тако и катрану из угљева, који се у другим земљама технички прерађују. И може бити да ми имамо доста лежишта мрких угљева, који ће дестилацијом дати добар полукокс и доста доброг катрана. На пр.: мрки угљеви са мало пепела и сумпора и доста битуминозних састојака. Ако се ствари посматрају на овај начин, потребно је извршити детаљније испитивања свију продуката добивених дестилацијом, подешавајући колико је год могуће ова испитивања техничкој преради. Из резултата лабораториског испитивања може се донети закључак, не само о вредности испитане сировине него и на погоднијем начину даље прераде добивеног катрана и осталих продуката. Уколико се више лабораториска испитивања приближују начину рада у индустрији, утолико ће и донесени закључак о техничком искоришћењу бити тачнији и поузданији. И само када на овај начин познајемо наша лежишта парафинских шкриљаца и мрких угљева моћићемо да одговоримо и на постављено питање, шта је боље и рентабилније прерађивати, мрке угљеве или шкриљце? Цео овај рад треба схватити као покушај и прилог познавању домаћих сировина, које долазе у обзир за техничку прераду сувом дестилацијом на ниској температури.

<sup>11)</sup> I. c.      <sup>12)</sup> I. c.



## И з в о д

Извршена су упоредна испитивања свију продуката дестилације на ниској температури, који су добивени у Фишеровој обртној пећи, за две врсте угља из рудника „Алексинач“ и парафинског шкриљца из алексиначке котлине са лежишта близу села Суботинце. Нађено је: да „мрки угаљ“ из рудника „Алексинач“, просечна проба из I, III и IV слоја, даје дестилацијом добар полукокс и релативно мало чистог катрана (5,2%), који садржи доста креозота и незасићених једињења, а мало парафина. Напротив, „гасни угаљ“ из II слоја, даје дестилацијом кокс слабог квалитета и 20,3% доброг катрана, који је по саставу сличан катрану испитаног парафинског шкриљца. Шкриљац даје дестилацијом 9,3% катрана, који у поређењу са катраном из угљева садржи мало креозота и незасићених једињења.

Рађено у Хемиско-техничком Заводу — Технички факултет, Београд.

### Zusammenfassung

#### Die Schwelerei von Braunkohle aus der Grube „Aleksinatz“.

von

V. M. Mitrović

Sämtliche Schwelprodukte, die in dem *Fischer*-schen rotierenden Ofen erhalten wurden aus den beiden Sorten der Kohle aus der Grube „Aleksinatz“ und aus dem Ölschiefer aus der Gegend von Aleksinatz (Dorf Subotinze) wurden vergleichend untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass die Durchschnittsprobe der Braunkohle aus der I, III und IV Schicht (Abb. 1) bei der Schwelerei einen guten Halbkoks und verhältnismässig wenig reinen Teers (etwa 5,2%) gibt. Dieser Teer enthält ziemlich viel Kreosote und ungesättigte Verbindungen, aber wenig Paraffine. Dagegen gibt die Gaskohle aus der II Schicht bei der Schwelerei einen mindenwertigen Halbkoks, aber 20,3% eines guten Teers, der nach seiner Zusammensetzung sehr ähnlich demjenigen aus dem untersuchten Ölschiefer ist. Durch die Schwelerei des Ölschiefers erhält man 9,3% Teer, der im Vergleich mit demjenigen aus den untersuchten Kohlen wenig Kreosote und ungesättigten Verbindungen enthält.

Beograd, Chemisch-technisches Institut, Technische Fakultät der Universität.

Примљено 10 марта 1936 г.

## Пажња ауторима.

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

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око  $\frac{1}{2}$  стране) и 2) *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* свoga чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

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

## Паžња ауторима.

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

prof. **N. Pušin**, Kr. Aleksandra ul. 73, Tehn. Fakul., Beograd.

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

Svaki 50 otisaka više staju:

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

## ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лабораторије да је отворила

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

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

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

### Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

Engleska-Jugoslavenska

## DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sircetnu kiselinu jestivu i tehničku, žestu za denaturisanje, metilni alkohol, formol, sredstva za rastapanja za fabrikaciju lakova, ulja za impregniranje, čisti kreozot.

Proizvodi na pilani:

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

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

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — ул. Краљице Наталије, 88.