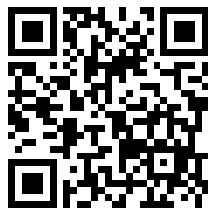

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

GoogleTM books

<http://books.google.com>



ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

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

Књига 7.

Година 1936.

**БЕОГРАД
1936**

*„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 благодарећи материјалној
помоћи фонда Луке Ћеловића-Требињца.*

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:

др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:

инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

Редакција:

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

Rédacteur en chef:

Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:

Dr. R. D. ŽIVADINović.

Secrétaire:

Ing Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

Rédaction:

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

Редакционн одбор:

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

САДРЖАЈ 7. КЊИГЕ.

Свеска 1.

	Стр.
Шести извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију	1
Први извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију	10
René Dubrisay: Неколико нових чињеница о реакцијама оксидације и њиховом механизму . .	15
Н. А. Пушкин и Р. Д. Живадиновић: О једном базичном галијум-нитрату	17
Stanko Miholić: Kemijska analiza termalne vode u Vrdniku	21
Stanko Miholić: Kemijska analiza Vilminog vrela u Slatini Radenci	31
М. Вукадиновић: Питање одређивања пепела код угља	35
Mata Mudrovčić: „Fotohemijska osetljivost merkuri-nitrata“ (Primjedbe k radnji Sretena Šljivića i Drage Nikolić)	41
С. Шљивић и Д. Николић: О фотохемиској осетљивости меркури-нитрата. (Одговор на примедбе г. Мате Мудровчића)	43
Библиографија. Н. А. Пушкин: Jean Timmermans — Les solutions concentrées, theorie et applications aux mélanges binaires de composés organiques . .	45
Из Хемиског друштва Кр. Југославије	46
В. М. Митровић: Стандардизација метода и утврђивање услова за хемиско-техничка испитивања	50
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије	58

Свеска 2, 3 и 4.

	Стр.
Mladen Deželić: О питању повећања концентрације теške воде у обичној води фракционаном кристализацијом	65.
Н. А. Пушкин: Бинарни системи који садрже AsBr_3 као компоненту	73.
Драгољуб Милосављевић: Van der Waals-ова и Clausius-ова једначина стања материје	79.
Драгољуб Милосављевић: О једначини стања стварних гасова	87.
Mladen Deželić: Molekularni spojevi pirollovih derivata .	91
Ј. Хубен и Р. Д. Живадиновић: О естрима иминоугљене киселине, имино-тиол-, оксимино тиол- и дитио-мравље киселине	115.
Stanko Miholić: Biohemija joda	133.
Панта С. Тутунџић Електрична спроводљивост природних минералних вода III. Минералне воде: Буковичка Кнез Милош, Паланачка, Ломничка и Младеновачка	141.
Реферати:	
S. Miholić: Kondenzovana materija	149. —
Н. А. Пушкин: Специфична реакција на $\beta\beta'$ -дихлор-дигил-сулфид (иперит)	153. —
А. Леко: О хидрогенацији примарног катрана под разним условима	156. —
М. Ж. Инђић: Нови начин проучавања особина угља	157. —
М. Б. Пајевић: Нове брзе методе за анализу цемента	159. —
Paul H. Prausnitz: О novijoj aparaturi za kemijske laboratorije s osobitim obzirom na staklene filtre	160.
Spisak časopisa i njihovih skraćenica	164
Errata	166
Некролог: † Мирослав В. Николић	167

complete
R6544
Књига 7.

1936.

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.

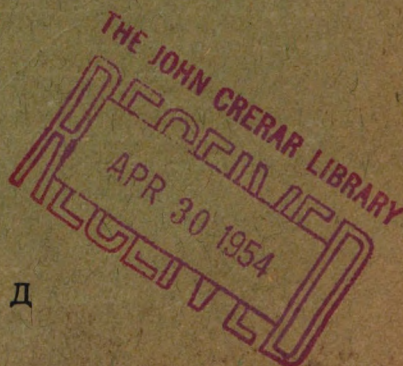
Редакција:
Кр. Александра ул. 73,
Технички Факултет, Београд.

Rédacteur en chef:
Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

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

БЕОГРАД
1936



„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.
Шести извештај Одбора за атомске тежине интер- националне уније за хемију	1
Први извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију	10
René Dubrisay: Неколико нових чињеница о реак- цијама оксидације и њиховом механизму . .	15
Н. А. Пушкин и Р. Д. Живадиновић: О једном ба- зичном галијум-нитрату	17
Stanko Miholić: Кemijska analiza termalne vode u Vrdniku	21
Stanko Miholić: Кemijska analiza Vilminog vrela u Slatini Radenci	31
М. Вукадиновић: Питање одређивања пепела код угља	35
Mata Mudrovčić: „Fotohemijska osetljivost merkuri- nitrate“ (Primjedbe k radnji Sretena Šljivića i Drage Nikolić)	41
С. Шљивић и Д. Николић: О фотохемиској осет- љивости меркури-нитрата. (Одговор на при- медбе г. Мате Мудровчића)	43
Библиографија. Н. А. Пушкин: Jean Timmermans: Les solutions concentrées, theorie et applications aux mélanges binaires de composés organiques . .	45
Из Хемиског друштва Кр. Југославије	46
В. М. Митровић: Стандардизација метода и утвр- ђивање услова за хемиско-техничка испи- тивања	50
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југо- славије	58

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

Књига 7.

1936.

Свеска 1.

Шести извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију¹⁾.

Овај извештај обухваћа период од дванаест месеци: од 30 септембра 1934 до 30 септембра 1935.

У табели атомских тежина извршене су три промене. Промењена је атомска тежина тантала од 181,4 на 180,88 и атомска тежина радијума од 225,97 на 226,05, а ново је уврштен протактинијум са атомском тежином 231.

Угљеник. — Већ од извесног времена изгледало је, да је интернационална вредност за атомску тежину угљеника (12,00) сувише ниска. Многа нова одређивања густоће и компресибилитета гасовитих угљоводоника и оксида угљеника дала су веће вредности. Осим тога изотопна тежина C^{12} према резултатима добивеним помоћу спектрографа маса изгледа, да је незнатно већа од 12,00, ако се прерачуна на њену хемиску вредност²⁾, а ако се претпостави, да је концентрација изотопа C^{13} $1/106^3)$ или $1/410^4)$ од оне за C^{12} , порасће просечна вредност за смешу обеју изотопа за око 0,01.

Пошто хемиска одређивања атомске тежине угљеника, нису још завршена, остављена је у табели стара вредност за атомску тежину угљеника премда је вредност 12,01 по свему ближе истини од вредности 12,00.

Калијум. — *Johnson*⁵⁾ је одреди однос $KCl: Ag$. Пет узорака калијум-хлорида приређено је из разних препарата, на следећи начин.

1. Норвешки калијум-оксалат. Шест пута прекристализован као оксалат, једанпут као хлорид, а за тим топљен.

¹⁾ Скраћен превод са енглеског. ²⁾ *Proc. Roy. Soc. A.* **149**, 400 (1935); *Nature*, **135**, 541 (1935). ³⁾ *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **35**, 1212.

⁴⁾ *Proc. Roy. Soc. A.* **149**, 400 (1935); *Nature*, **135**, 541 (1935). ⁵⁾ *J. Phys. Chem.* **39**, 781 (1935).

2. Немачки калијум-нитрат. Десет пута прекристализован као нитрат, три пута таложен као хлорид са хлороводоником и топљен, најзад прекристализован из воде.

3. Немачки калијум-хлорат. Десет пута прекристализован као хлорат, а затим жарењем претворен у хлорид.

4. Немачки калијум хлорид. Једанпут прекристализован из воде, два пута таложен са хлороводоником и топљен, прекристализован из воде, затим из хлороводоничне киселине која има константну тачку кључања, поново прекристализован из воде и топљен.

5. Калијум-хлорид добивен из језера Searles у Северној Америци. Једанпут прекристализован из разблаженог амонијака, два пута из воде, једанпут из нормалне хлороводоничне киселине, осам пута из воде и топљен.

Свих је пет узорака најзад три пута прекристализовано из воде, филтровано кроз сунђерасту платину и понова прекристализовано.

Со је приређена за мерење топљењем у атмосфери азота у чамцу од легуре платине и родијума, од ње начињена 1/5-н раствор у води, коме је кап по кап додаван 1/5 н раствор еквивалентне количине чистог сребра. После стајања од 13 до 15 дана на обичној температури, раствор са талогом је охлађен на 0° С и дефинитивна тачка титрације је одређена потенциометријски по методи *Johnson*-овој

Просечна вредност за однос KCl: Ag из 15 одређивања износи 0,691108, из чега се добива атомска тежина за калијум 39,100, која је вредност тек незнатно већа од вредности, које су у новије време добили други из истог односа и од оне, која је ушла у интернационалну табелу.

Хром. — *Nunez* ⁶⁾ је поново одредио атомску тежину хрома из односа хромилхлорида и сребра као и сребрахлорида. Сув калијум-бихромат, који је шест пута прекристализован из слабо киселог раствора, помешан је са сувим натријум-хлоридом, који је шест пута таложен са хлороводоником. На смешу, која се налазила у евакуисаном стакленом апарату, пуштена је кап по кап концентрована сумпорна киселина, добивени хромилхлорид сакупљен над металним сребром у праху, подвргнут више пута фракционовој де-

⁶⁾ Anal. Soc. Espan. Fis. Quim. 33, 533 (1935).

стилацији у евакуисаном стакленом апарату, и најзад затопљен у стаклене куглице.

Код рада са хромилхлоридом обраћена је пажња, да се продукт не излаже светлости, како се не би распао, пошто је на светлост осетљив.

После мерења стаклене куглице, које су садржавале хромилхлорид, разбивене су под водом и хлорид таложен са раствором готово еквивалентне количине чистог сребра. Дефинитивна тачка титрације одређена је нефелометријски, а затим је сребра-хлорид сакупљен, испран, сушен и мерен. Растворени сребра-хлорид одређен је нефелометријски.

Просечна вредност из 8 одређивања за однос CrO_2Cl_2 : 2 Ag износи 0,718053, а за однос CrO_2Cl_2 : 2 AgCl износи 0,540429, из чега се добива за хром атомска тежина 52,013, која се вредност подудара са вредношћу у интернационалној табели.

Арсен. — *Baxter и Frizzell*⁷⁾ одредили су однос AsCl_3 : J_2 тако, да су одређене количине арсен-трихлорида хидролизовали са Na_2HPO_4 и оставили да настала арсенаста киселина реагује са одмереним готово еквивалентним количинама јода у скоро неутралном раствору. Недостатак AsCl_3 или J_2 надокнађен је помоћу разблажених раствора једне или друге супстанце.

Арсен-трихлорид очишћен је више пута поновљеном фракционованом дестилацијом у евакуисаном апарату и сакупљен у одмереним стакленим куглицама. Један део јода приређен је из калијум-јодида и очишћен трократно дестилацијом, док је други део јода приређен жарењем J_2O_5 . Оба препарата најзад су очишћена сублимацијом преко вруће платине у струји ваздуха. Хидролиза арсен-трихлорида и реакција са арсенастом киселином извршена је у евакуисаном апарату све до одређивања дефинитивне тачке титрације.

Просечна вредност за однос AsCl_3 : J_2 из 28 одређивања износи 0,714200, из чега се добива за арсен атомска тежина 74,917, која се вредност подудара са оном у интернационалној табели.

Телур. — *Hönigschmid и Baudrexler*⁸⁾ су упоредили телур-

⁷⁾ J. Am. Chem Soc. 57, 851 (1935). ⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 223, 91 (1935).

тетрахлорид са сребром. Телур је растворен у азотној киселини, добивени базични нитрат четири пута прекристализован из азотне киселине, жарењем претворен у телур-диоксид, растворен у хлороводоничној киселини и таложен са хидрацином као метал. Пошто је талог осушен, дестилован је у струји водоника (I). Други узорак, који је раније послужио код испитивања телур-тетрабромид, очишћен је на исти начин само је задња дестилација извршена у вакууму (II). *Gerlach* је испитао спектрографски оба препарата и нашао, да не садрже нечистоће.

Очишћени метал грејан је у апарату из кварцног стакла са хлором, који није садржавао кисеоника све дотле, док се није смеша дихлорида и тетрахлорида, која је у почетку настала, потпуно претворила у тетрахлорид. Тетрахлорид је двапут сублимисан у струји хлора и хлороводоника и сакупљен у одмереној цеви из кварцног стакла. Пошто је топљен у атмосфери хлора, продукт је охлађен у атмосфери азота.

Код анализе телур-тетрахлорид је растворен у винској киселини и упоређен са одмереним еквивалентним количинама чистог сребра на уобичајен начин. Сребра хлорид је сакупљен и одмерен.

Просечна вредност из 18 одређивања за однос TeCl_4 : 4 Ag износи 0,624416, а за однос TeCl_4 : 4 AgCl 0,469955, из чега се добива за телур атомска тежина 127,63, која је вредност тек незнатно већа од вредности, коју су недавно добили *Hönigschmid*, *Sachtleben* и *Wintersberger* из анализа телур тетрабромид и синтеза сребра-телурида (127,61).

Тербијум. — *March*⁹⁾ је очистио тербијумов препарат, који се састојао у главном из гадолинијума, диспрозијума и тербијума, фракционисаним таложењем диметилфосфата све док се у препаратима гадолинијум и диспрозијум спектроскопски нису више могли да нађу. Затим је тербијум таложан помоћу оксалне киселине као тербијум-оксалат, талог испран и сушен на ваздуху на 30° С. Одмерене количине оксалата жарене су у лончићима из кварцног стакла прво на ваздуху на 1000° С, а затим у водонику на 700—800° С, нагло охлађене водом и понова мерене. Друге одмерене количине оксалата растворене су у разблаженој сумпорној ки-

⁹⁾ J. Chem. Soc. 1934, 1972; 1935, 772.

селини, која је садржавала мангано сулфата и титрисане са раствором калијум-перманганата.

Просечна атомска тежина за тербијум израчуната из ових аналитичких података износи 158,89. Та је вредност нижа од оне, коју је *Urbain* нашао из односа $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: $Tb_2(SO_4)_3$, али се подудара са налазом *Aston*-овим, да је тербијум једноставан елеменат са атомском тежином 158,91.

Еуропијум. — *Meyers* и *Hopkins*¹⁰⁾ су упоредили еуропијум-хлорид са сребром. Полазећи од материјала, који се састојао поглавито од самаријума, еуропијума и гадолинијума, изведена је прво фракционована кристализација двоструких магнезијумових нитрата уз додатак нешто бизмута, да се лакше одвоји самаријум од еуропијума. Затим је изведена фракционована кристализација једноставних нитрата еуропијума и гадолинијума уз додатак нешто бизмута, да се лакше одвоји еуропијум од гадолинијума. Ова је процедура поновљена неколико пута. Најзад су употребљене оне фракције (три од њих дванаест), које спектроскопски нису показивале никакве нечистоће.

Еуропијум-хлорид приређен је тако, да је еуропијум-оксид растворен у одмереној бочици од кварцног стакла у хлороводоничној киселини, сушен у струји сувог хлороводоника и полагао угрејан до топљења. Одмерена со употребљена је са чистим сребром на уобичајени начин,

Просечна вредност за однос $EuCl_3$: 3 Ag из 10 одређивања износи 0,79926, из чега се добива атомска тежина за еуропијум 152,30, која је вредност знатно већа од оне у интернационалној табели као и од оне, коју је недавно нашао *Aston* (151,90).

Тантал. — *Hönigschmid* и *Schlee*¹¹⁾ су упоређивали тантал-пентабромид са сребром. Калијум-тантал-флуорид прекристализован је шест пута из флуороводоничне киселине, а затим претворен у танталову киселину помоћу вруће концентроване сумпорне киселине. Калијум-сулфат уклоњен је испирањем, а сушена танталова киселина жарена на 1000° C. *Prandtl* и *v. Hevesy* су испитали препарат помоћу X-зрака и утврдили отсуство ниобијума и цирконијума, али је препа-

¹⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. **57**, 241 (1935). ¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **221**, 129 (1934).

рат још увек садржавао 0,1% торијума. Топљењем препарата са содом и излуживањем смањен је садржај торијума на 0,01%.

Тантал-пентабромид приређен је на два начина. Први се састојао у загревању тантал-оксида са угљеном у струји азота и брома. Добивени тантал-пентабромид очишћен је фракциононовом дестилацијом у евакуисаном апарату и сакупљен у стаклене куглице, које су затим затопљене.

Други се начин састојао у том, да је оксид прво претворен у сулфид загревањем на 1000°C у струји сумпороводоника и сумпороугљеника а затим је из сулфида приређен бромид у струји азота и брома. Добивени тантал-пентабромид очишћен је фракциононовом дестилацијом у струји азота и брома и сакупљен у стаклене куглице, које су затим затопљене.

Одмерене куглице разбијене су у хладном раствору оксалне киселине, а танталова киселина, која се излучила, поново је растворена загревањем у току неколико сати. Кад се течност охладила, бистри је раствор филтрован, а комадићи стакла сакупљени и одмерени. Раствор је упоређен на уобичајени начин са сребром.

Просечна вредност са однос TaBr_5 : 5Ag из 14 одређивања износи 1,07613, из чега се добива за тантал атомска тежина 180,884, што се добро подудара са *Aston*-овим налазом, да је тантал једноставан елеменат са атомском тежином 180,89 и оправдава измену вредности за тај елеменат у интернационалној табели.

Радиогено олово. — *Baxter* и *Alter*¹²⁾ су одредили атомску тежину код неколико врста радиогеног олова. У сваком случају приређен олова-хлорид, који је очишћен таложењем као сулфид, кристализацијом као нитрат и хлорид и сублимацијом хлорида у струји хлороводоника. Однос олова-хлорида према сребру одређен је на уобичајени начин помоћу методе једнаке опалесценције. Резултати за атомску тежину радиогеног олова разног порекла јесу следећи: уранинит (*Besner Mine, Parry Sound, Ontario, Canada*) 206,052, оловни смолинац (*Great Bear Lake, Northwestern Territory, Canada*) 206,058, циртолит (*Hybla, Ontario, Canada*) 206,20, циртолит I (*Bedford, New York, Сјед. државе*) 205,954,

¹²⁾ J. Am. Chem. Soc. 57, 467 (1935).

циртолит II (Bedford, New York, Сјед. државе) 206,072, галенит (Katanga, Африка) 206,027. Резултати се подударају са ранијим одређивањима од *Marble-a*, *Baxter-a* и *Alter-a* и *Hönigschmid-a*.

Радијум. — *Hönigschmid* и *Sachtleben*¹³⁾ су одредили атомску тежину радијума из односа $\text{RaBr}_2 : \text{RaCl}_2$. Употребљено је пет грама радијум-бромида, које је ставила на расположење Union Minière du Haut-Katanga. Препарат је садржавао 98,83 атомских-% радијума и 1,17 атомских-% баријума. Пошто је препарат десет пута прекристализован као хлорид таложењем са хлороводоником у псуди од кварцног стакла, атомски проценат баријума спао је на 0,3. Петнаест даљих прекристализација дале су материјал са атомском тежином 226,005. Трећа серија прекристализација из хлороводоничне киселине дала је најзад материјал, који по испитивању *Gerlach* овом није садржавао више од 0,002 — 0,003 атомских-% баријума, а та количина могла би да снизи атомску тежину радијума само за 0,002—0,003.

Из тако очишћеног радијум-хлорида приређен је радијум-бромид више пута поновљеним испаравањем са великим вишком бромоводоничне киселине у посуди од кварцног стакла. Затим је препарат осушен у струји азота и бромоводоника, температура постепено повишена на 750°C, препарат одмерен, претворен у хлорид загревањем у струји хлора и хлороводоника прво на 300°C, а затим на 750°C и поново мерен.

Просечна вредност за однос $\text{RaBr}_2 : \text{RaCl}_2$ из 8 одређивања износи 1,299423, из чега се добива атомска тежина за радијум 226,050, која је за 0,08 виша од вредности, до које је *Hönigschmid* дошао неколико година раније радећи са знатно мањом количином материјала. Нова вредност (226,05) уврштена је у интернационалну табелу.

Протактинијум. — *v. Grosse*¹⁴⁾ радећи са материјалом, који су изоловали *v. Grosse* и *Agruss*, одредио је однос $2 \text{K}_2\text{PaF}_7 : \text{Pa}_2\text{O}_5$. После двократног таложења са водоник-пероксидом из разблажене сумпорне киселине препарат у спектрографу није показивао никакву нечистоћу. Двоструки флуорид приређен је растварањем протактинијум-оксида у флуороводо-

¹³⁾ Z. anorg. allg. Chem. **221**, 65 (1934). ¹⁴⁾ Proc. Roy. Soc. A **150**, 363 (1935).

ничној киселини уз додатак потребне количине калијум-флуорида. Добивени кристали прекристализовани су два пута из флуороводоничне киселине.

После сушења у вакууму над фосфор-пентоксидом на 20°C двоструки флуорид претворен је у сулфате испаравањем са сумпорном киселином у вишку, а затим је протактинијум таложен као хидроксид са амонијаком, сакупљен, филтрован, жарен на 800°C и одмерен.

Просечна вредност за однос $2\text{K}_2\text{PaF}_7 : \text{Pa}_2\text{O}_5$ из два одређивања износи 1,6328, из чега се добива атомска тежина за протактинијум 230,6, што одговара теориски очекиваној вредности за протактинијум (231).

*G. P. Baxter,
O. Hönigschmid, P. Lebeau.*

АТОМСКЕ ТЕЖИНЕ 1936.

	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	Протактинијум	Pa	91	231
Бром	Br	35	79.916	Радијум	Ra	88	226.05
Ванадијум	V	23	50.95	Радон	Rn	86	222
Водоник	H	1	1.0078	Ренијум	Re	75	186.31
Волфрам	W	74	184.0	Родијум	Rh	45	102.91
Гадолинијум	Gd	64	157.3	Рубидијум	Rb	37	85.44
Галијум	Ga	31	69.72	Рутенијум	Ru	44	101.7
Гвожђе	Fe	26	55.84	Самаријум	Sm	62	150.43
Германијум	Ge	32	72.60	Селен	Se	34	78.96
Диспрозијум	Dy	66	162.46	Силицијум	Si	14	28.06
Ербијум	Er	68	167.64	Скандијум	Sc	21	45.10
Еуропијум	Eu	63	152.0	Сребро	Ag	47	107.880
Жива	Hg	80	200.61	Стронцијум	Sr	38	87.63
Злато	Au	79	197.2	Сумпор	S	16	32.06
Индијум	In	49	114.76	Талијум	Tl	81	204.39
Иридијум	Ir	77	193.1	Тантал	Ta	73	180.88
Итербијум	Yb	70	173.04	Телур	Te	52	127.61
Итријум	Y	39	88.92	Тербијум	Tb	65	159.2
Јод	J	53	126.92	Титан	Ti	22	47.90
Кадмијум	Cd	48	112.41	Торијум	Th	90	232.12
Калај	Sn	50	118.70	Тулијум	Tm	69	169.4
Калијум	K	19	39.096	Угљеник	C	6	12.00
Калцијум	Ca	20	40.08	Уран	U	92	238.14
Касиопеијум	Sr	71	175.0	Флуор	F	9	19.000
Кисеоник	O	8	16.0000	Фосфор	P	15	31.02
Кобалт	Co	27	58.94	Хафнијум	Hf	72	178.6
Криптон	Kr	36	83.7	Хелијум	He	2	4.002
Ксенон	X	54	131.3	Хлор	Cl	17	35.457
Лантан	La	57	138.92	Холмијум	Ho	67	163.5
Литијум	Li	3	6.940	Хром	Cr	24	52.01
Магнезијум	Mg	12	24.32	Цезијум	Cs	55	132.91
Манган	Mn	25	54.93	Церијум	Ce	58	140.13
Молибден	Mo	42	96.0	Цинк	Zn	30	65.38
Натријум	Na	11	22.997	Цирконијум	Zr	40	91.22

**Први извештај „атомске комисије“ интернационалне
уније за хемију.**

Претседник: *F. W. Aston.*
N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins, G. Urbain.

Објављујући ову прву табелу изотопа, комисија се нада, да ће она користити свима колегама који су заинтересовани у својим радовима о променама у језгру. Имена многобројних истраживача, на основу чијих је радова састављена ова табела, нису назначена. Табела треба редовно да буде контролисана, а предвиђено је и њено допуњавање.

Умољавају се аутори који раде на питањима из ове области да сепарате својих радова упуте сваком поједином члану комисије, на адресу:

Dr. F. W. Aston, Trinity College, Cambridge.

Prof. N. Bohr, Universitet Kobenhavn.

Prof. O. Hahn, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Prof. W. D. Harkins, University of Chicago, Ill., U.S.A.

Prof. G. Urbain, 1, rue Victor-Cousin, Paris.

Интернационална табела стабилних изотопа за 1936.

Курзивом писани бројеви претстављају приближне или индиректним мерењима одређене вредности. Бројеви у загради претстављају сумњиве вредности. Слова а, b, c, итд. означају којим се редом по количини јављају изотопе.

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе*) (M)	Релативни однос (у %)	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)
H	1	1	99.98	Si	14	28	89.6
D		2	0.02			29	6.2
T		3	(7×10^{-8})			30	4.2
He	2	4	100	P	15	31	100
Li	3	6	7.9	S	16	32	96
		7	92.1			33	1
Be	4	(8)	(0.05)			34	3
		9	99.95	Cl	17	35	76
B	5	10	20			37	24
		11	80	A	18	36	0.33
C	6	12	99.3			38	0.05
		13	0.7			40	99.62
N	7	14	92.62	K	19	39	93.4
		15	0.38			40	0.01
O	8	16	99.76			41	6.6
		17	0.04	Ca	20	40	96.76
		18	0.20			42	0.77
F	9	19	100			43	0.17
Ne	10	20	90.00			44	2.30
		21	0.27	Sc	21	45	100
		22	9.73	Ti	22	46	8.5
Na	11	23	100			47	7.8
Mg	12	24	77.4			48	71.3
		25	11.5			49	5.5
		26	11.1			50	6.9
Al	13	27	100	V	23	51	100
				Cr	24	50	4.9
						52	81.6
						53	10.4
						54	3.1

*) Атомска тежина изотопа.

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)
Mn	25	55	100	Kr	36	78	0.42
Fe	26	54	6.5			80	2.45
		56	90.2			82	11.79
		57	2.8			83	11.79
		58	0.5			84	56.85
						86	16.70
Co	27	59	100	Rb	37	85	72
Ni	28	58	68.1			87	28
		60	27.2	Sr	38	86	10
		(61)	(1.7)			87	6.6
		62	3.8			88	83.4
		64	0.9	Y	39	89	100
Cu	29	63	68	Zr	40	90	48
		65	32			91	11.5
Zn	30	64	50.4			92	22
		66	27.2			94	17
		67	4.2			96	1.5
		68	17.8	Nb	41	93	100
		70	0.4	Mo	42	92	14.2
Ga	31	69	61.5			94	10.0
		71	38.5			95	15.5
Ge	32	70	21.2			96	17.8
		72	27.3			97	9.6
		73	7.9			98	23.0
		74	37.1			100	9.8
		76	6.5	Ru	44	96	5
As	33	75	100			(98)	
Se	34	74	0.9			99	12
		76	9.5			100	14
		77	8.3			101	22
		78	24.0			102	30
		80	48.0			104	17
		82	9.3	Rh	45	103	100
Br	35	79	50	Pd	46	102	c
		81	50			104	a
						105	a
						106	a
						108	a
						110	b

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)
Ag	47	107	52.5	Cs	55	133	100
		109	47.5	Ba	56	135	5.9
Cd	48	106	1.5			136	8.9
		108	1.0			137	11.1
		110	15.6			138	74.1
		111	15.2	La	57	139	100
		112	22.0	Ce	58	140	89
		113	14.7			142	11
		114	24.0	Pr	59	141	100
		116	6.0	Nd	60	142	36
In	49	113	4.5			143	11
		115	95.5			144	30
Sn	50	112	1.1			145	5
		114	0.8			146	18
		115	0.4	Sm	62	144	3
		116	15.5			147	17
		117	9.1			148	14
		118	22.5			149	15
		119	9.8			150	5
		120	28.5			152	26
		122	5.5			154	20
		124	6.8	Eu	63	151	50.6
Sb	51	121	56			153	49.4
		123	44	Gd	64	155	21
Te	52	122	2.9			156	23
		123	1.6			157	17
		124	4.5			158	23
		125	6.0			160	16
		126	19.0	Tb	65	159	100
		128	32.8	Dy	66	161	22
		130	33.1			162	25
J	53	127	100			163	25
Xe	54	124	0.08			164	28
		126	0.08	Ho	67	165	100
		128	2.30	Er	68	166	36
		129	27.13			167	24
		130	4.18			168	30
		131	20.67			170	10
		132	26.45				
		134	10.31				
		136	8.79				

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Релативни однос (у %)
Tm	69	169	100	Pt	78	192	d
Yb	70	171	9			194	b
		172	24			195	a
		173	17			196	a
		174	38			198	c
		176	12	Au	79	197	100
Cr	71	175	100	Hg	80	196	0.10
Hf	72	176	5			(197)	(0.01)
		177	19			198	9.89
		178	28			199	16.45
		179	18			200	23.77
		180	30			201	13.67
Ta	73	181	100			202	29.27
						203	0.006
W	74	182	22.6			204	6.85
		183	17.3	Tl	81	203	29.4
		184	30.2			205	70.6
		186	29.9	Pb	82	(203)	
Re	75	185	38.2			204	1.50
		187	61.8			(205)	
Os	76	186	1.0			206	28.3
		187	0.6			207	20.1
		188	13.4			208	50.1
		189	17.4			(209)	
		190	25.1			(210)	
		192	41.5	Bi	83	209	100
Ir	77	191	33	Th	90	232	(100)
		193	67	U	92	235	<1
						238	>99

Неколико нових чињеница о реакцијама оксидације и њиховом механизму

ОД

René Dubrisay-a.

На дан 27 маја ове године г. проф. *René Dubrisay* из Париза одржао је на седници Хемиског друштва Кр. Југославије — секција Београд, предавање о горњој теми и љубазно ставио редакцији на расположење извод свог предавања.

Г. *René Dubrisay* је изложио у кратко резултате које су он и његови сарадници постигли у својим истраживањима. Пре свега излаже рад г. *Saint-Maxen*-а о оксидацији раствора хидрохинона. Већ је давно познато да се у осутству катализатора ови раствори не оксидишу, или ако се оксидишу, та се оксидација врши са крајњом спорошћу. У присуству манганових једињења или једињења метала сличних мангану, оксидација се врши, — и ово се да лако објаснити претпоставком да наизменично формирање и распадање виших оксида ових метала ствара молекуле активног кисеоника. Ово објашњење не би се могло применити на алкалне растворе хидрохинона, који се међутим такође брзо оксидишу на ваздуху. Г. *Saint-Maxen* је вршио физичко-хемиска испитивања алкалних раствора хидрохинона, служећи се општом методом коју је још раније препоручио г. *Dubrisay*, изучавајући једно за другим, а са различитим садржајем алкалија, електричну спроводљивост, густину апсорбовања према разним зрачењима видљивог спектра и брзину оксидације. На тај начин он је утврдио да та брзина расте са количином моно-натријум деривата који се налази у раствору. Према томе природно је претпоставити да баш хидролитичко распадање овог натријум-деривата ствара активни облик (који може да се окси-

дише) хидрохинона. Ово је у толико вероватније што апсорпциони спектар хидрохинона у алкалном раствору има велике сличности са апсорпционим спектром хинона, док међутим у киселим или неутралним растворима ови спектри су сасвим различити. Ово је један од ретких, ако не и једини пример, где активирање лако оксидишућег тела може бити директно утврђено.

Г. *Dubrisay* излаже затим резултате истраживања у сарадњи са г. *Emschwiller*-ом о једном посебном случају антикисеоничног дејства. Одавно је било познато да се јодоформ у раствору да лако оксидисати под дејством светлости, при чему се ослобађа јод. Али ова појава показује извесне необјашњиве неправилности. На пример у извесним растварачима оксидација постакнута дејством светлосних зракова, продужава се и даље у помрчини, док се у другим случајевима зауставља.

Аутори су запазили да је у мраку оксидација јодоформа била катализована истовременим присуством јодоводоничне киселине и јода. Али се дешава да се чак и у присуству ових катализатора оксидација заустави. Изгледало је вероватно да то долази услед нечистоћа, које се налазе у растварачу, па ма овај био и пречишћен уобичајеним методама. У ствари радећи по техници *Mignonac*-а (дуго кључање у присуству бакарног праха и дестилација) може се констатовати и у мраку спонтана оксидација јодоформа. Али почетак реакције је или успорен, или чак и потпуно заустављен додавањем минималних количина нечистоће (фенол, хидрохинон, анилин и пирол у концентрацији од 1/1.000.000, пиридин и азобензол у концентрацији од 1/1000 итд.) у 1%-ни раствор јодоформа у бензолу. Ово су међутим бар што се тиче првих наведених супстанаца, количине које је немогуће открити ни једном хемиском или физичко-хемиском методом. Тако се да објаснити да су се чак и са бензолима сматраним као апсолутно чистим, појавиле необјашњиве аномалије.

О једном базичном галијум-нитрату

од

Н. А. Пушина и Р. Д. Живадиновића

Галијум-нитрат слично алуминијум-нитрату лако се раствара у апсолутном алкохолу. Ако се пак раствору галијум-нитрата у апсолутном алкохолу дода етар који је претходно сушен преко металног натријума, испада моментално из раствора бели ситни талог.

Овако добивена аморфна бела супстанца приликом загревања у епрувети испушта воду која се кондензује на хладнијим местима епрувете у виду водених капљица. Јаче загревана развија нитрозне гасове. После краћег жарења у тиглу остаје безводни галијум-триоксид Ga_2O_3 .

У води се добивена аморфна супстанца делимично раствара уз појаву белог пахуљастог талога. Водени раствор кисело реагује на лакмус. При додавању мале количине разблажене азотне киселине пахуљаста талог се потпуно раствара.

Експериментални део.

Метални галијум (од Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall — Aschersleben) третиран је са концентрованом азотном киселином на воденом купатилу, све док галијум није прешао потпуно у раствор. Затим је раствор галијум-нитрата упариван на воденом купатилу све док се на површини раствора није појавила скрама. Овако добивени концентровани раствор галијум-нитрата убрзо, пошто се скине са воденог купатила, изкристалише.

Кристали галијум нитрата растворени су у апсолутном

алкохолу на воденом купатилу на 40—50°. Пошто је целокупна количина галијум нитрата прешла у раствор, додаван је алкохолном раствору етар, који је претходно сушен преко металног натријума, у великом вишку. После краћег стајања талог је одфилтрован на стакленој нучи и добро испран са сувим етром. Затим је талог са нучом стављен у вакуум-ексикатор (CaCl_2) и евакуисан све док и последњи трагови етра практично нису уклоњени.

Овако добивена супстанца је анализирана. Галијум је квантитативно одређен жарењем супстанце до Ga_2O_3 а NO_3 група је одређена помоћу нитрометра по *Lunge*-у.

Анализа је дала следеће резултате:

0,1113 гр супстанце је дало	0,0646 гр Ga_2O_3
0,1539 " " " "	0,0895 " "
0,1078 гр супстанце је дало	8,2 ccm NO на 24°, (754,5 mm, 23°),
0,1232 " " " "	9,7 " NO " 21°, (754,6 mm, 22°).

	Прорачунато:	Нађено:
За $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ односно	43,24% Ga	43,17 и 43,26% Ga.
$\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,23% NO_3	19,15 и 20,0 % NO_3 .

Према томе базична галијумова со која је добивена на горе описани начин, има састав: $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ односно $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ова со за разлику од галијум-тринитрата, -трихлорида и многих других галијумових соли, није хигроскопна и пошто претставља лако приступачно и постојано галијумово једињење, може да служи као полазна супстанца за добијање других галијумових једињења.

За алуминијум, један од најближих аналога галијума, нашао је *A. Ditte*¹⁾ једну базичну со, која је по свом саставу слична нашој галијумовој соли. *Ditte*-ов базични алуминијум-нитрат има састав $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, односно $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ова со се за $\frac{1}{2}$ молекуле воде разликује од наше. Није искључено да ће се састав обеју базичних соли при детаљнијем испитивању показати потпуно аналогим.

¹⁾ A. Ditte, Compt. rend. 110, 782 (1890).

Извод.

Описан је начин добијања и састав једног базичног галијум-нитрата. Аналитички податци за Ga и NO_3 -групу у овом нитрату одговарају формули: $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, односно $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Zusammenfassung

Ueber ein basisches Galliumnitrat

von

N. A. Pušin und R. D. Živadinović

Es wurde die Herstellung und Zusammensetzung eines basischen Galliumnitrates beschrieben. Die Analysenzahlen für Ga und die NO_3 -Gruppe entsprechen der Formel: $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Institut für physik. Chemie und Elektrochemie.
Technische Fakultät, Universität, Beograd.

Примљено 25 јула 1936.

Kemijska analiza termalne vode u Vrdniku

od

Stanka Miholića

Geokemijska istraživanja zapadno-slavonskog gorja¹⁾ dala su jedan kriterij više u potvrdu mišljenja, da su planine hrvatsko-slavonskog međurječja zaostali timori starijeg (vjerojatno arhajskog) masiva, koji pokazuju vrlo malo boranja, već su omeđeni poglavito rasjedima²⁾ Ta istraživanja govore u prilog pretpostavci, da se kod tih planina ne radi o alpinotipnoj tektonici tj. o boranju i šarijažama za vrijeme krede i tercijara, već o t.zv. germanotipnoj tektonici u smislu *Stille*-ovom³⁾, gdje je morfološki relief nastao dizanjem i spuštanjem blokova duž rasjeda. Ovi rasjedi mogu da pripadaju raznim orogenim periodama, ali su rasjedi, duž kojih se danas odvija hidrotermalna djelatnost, nastali u miocenu i pokazuju tipičnu alpinsku (Pb, Zn) metalizaciju.

U vezi sa tim ranijim istraživanjima provedeno je geokemijsko ispitivanje Fruške gore. U pogledu Fruške gore iznio je u najnovije vrijeme *V. Laskarev*⁴⁾ mišljenje, da se u njenom sastavu javljaju dalekosežne šarijaže kristaliničnih škriljaca preko krede u pravcu sa juga na sjever kao na pr. kod Crvene krečane. Na nekim mjestima (Brankovac) prodrli su kristalinični škriljci među slojeve gornjokredinog pješčenjaka. Na temelju svojih opažanja dolazi *V. Laskarev* do zaključka, da je tektonika Fruške gore alpinotipnog karaktera i da je nastala u jednoj od tektonskih faza između gornje krede i gornjeg oligocena.

Dosadnja geološka istraživanja Fruške gore utvrdila su niz

¹⁾ Glasn. Hem. druš. Kr. Jug. **6**, 51, 121, 169 (1935). ²⁾ J. M. Жујовић, Општа геологија, **1923**, str. 296. ³⁾ Cf. L. Kober, Die Orogen Theorie, **1933**, str. 34. ⁴⁾ Геол. анал. Балк. полуостр. **10**, 5 (1930).

rasjeda pretežito W-E smjera, koji pripadaju raznim geološkim periodama.

Na sjevernom obronku prodrle su duž rasjeda znatne serpentinske mase, koje na mnogo mjesta (Gologlava, Mekani Čot, Srednje brdo, Remetinac, Široki čer, Cerova strana, Gradac, Kralova stolica, Gregetek šuma) prati dolomit⁵⁾. Prema istraživanjima *F. Tućana*⁶⁾ stoji dolomit sa serpentinom u genetskoj vezi, a dolazi pretežno u obliku zrnatih nakupina (pisolit) rjeđe u formama, koje potsjećaju na sedru. Po momu mišljenju nastao je taj dolomit hidrotermalnom metamorfozom iz serpentina. Mjestimice javlja se i kalcit, te aragonit⁷⁾, što također govori u prilog hidrotermalne geneze. Dok je serpentini, odnosno njegovo matično kamenje po *A. Koch-u*⁸⁾ prodrlo gornjo silurske kristalinične škriljce koncem krede, to je po *F. Koch-u*⁹⁾ serpentini u Fruškoj gori kao i u Bosni i u Hrvatskoj vrlo staro kamenje, svakako starije od kredinih sedimenata. Važno je, što je *F. Tućan*¹⁰⁾ u dolomitu našao niklja. Tako dolomit iz Rakovca sadržaje 0,18% Ni, onaj iz beočinskog potoka 0,05% Ni, dok je u dolomitu iz Crnog potoka više manastira Jazak utvrđen nikalj u tragovima. Prema tome opažena hidrotermalna metamorfoza na sjevernom obronku pokazuje jasno elemente *mlađe arhajske (Ni, Co) metalizacije*, što znači, da je mineralna voda, koja je tu metamorfozu prouzrokovala, u dubini prolazila kroz rasjede, u kojima su se u mlađem arhaiku staložila rudišta niklja (a vjerojatno i kobalta). Na južnom obronku opažamo na gornjo-silurskim kristaliničnim škriljcima i na permskom vapnencu duž rasjeda na nekoliko mjesta (Grgurevci, Kovačevac, Carinski vrh, Vrdnik, Belengjir) promjene hidrotermalnog karaktera: izlučivanje željeznog oksida i dalekosežno izlučivanje kremenca. On je u vapnencu mjestimice našao bakrene rude (halkopirit CuFeS_2 , koji je na površini prešao gotovo sasvim u malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ i azurit $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Po *T. Jakšiću*¹¹⁾ ovi su vapnenci često dolomitični ili bogati željezom, tako da na pojedinim mjestima prelaze u siderit, dok se na drugim mjestima nalaze oveći komadi uprskani i prožeti malahitom i azuritom. Hidrotermalna metamor-

⁵⁾ Mathem. naturw. Ber. Ungarn, 13, Tabla I (1897). ⁶⁾ Glasn. hrv. prirod. druš. 25, 195 (1913). ⁷⁾ Mathem. naturw. Ber. Ungarn, 13, 80 (1898). ⁸⁾ Ibid. str. 85. ⁹⁾ Glasn. hrv. prirod. druš. 31, 75 (1919) ¹⁰⁾ Ibid. 25, 194 (1913). ¹¹⁾ Mathem. naturw. Ber. Ungarn, 13, 59 (1897). ¹²⁾ Izvještaj o geološko-rudarskim prilikama vrdničkog ugljenonosnog basena (Rukopis).

foza na južnom obronku sadržaje dakle elemente *kaledonske* (Cu) *metalizacije*. Istodobno opažamo, da su ti rasjedi na južnom obronku mlađi od onih na sjevernom.

Druga grupa rasjeda duž sjevernog obronka Fruške gore proteže se od Petrovaradina preko Ledinaca do Rakovca. S tim je rasjedom u vezi mlađa eruptivna djelatnost (poglavito trahiti), koji po A. Koch-u pripadaju gornjoj kredi, a u kojima su kod Ledinaca na rasjedima nađene olovne rude¹³⁾, čime bi za Frušku goru bili utvrđeni i elementi *alpinske* (Pb, Zn) *metalizacije*. Mlađi se eruptivi (trahiti) javljaju duž rasjeda i na južnom obronku, naročito okolini Vrdnika¹⁴⁾. Ovdje su trahiti po A. Koch-u¹⁵⁾ provalili u gornjem mediteranu, po F. Koch-u¹⁶⁾ u sarmatu ili pontikumu, dok je po T. Jakšiću¹⁷⁾ trahit probio ne samo oligocen, nego djelomice i pleistocenski prapor, pa bi prema tome bio mlađi i od ovoga. Na južnom rubu Morintovačke šume prekriven je trahit 4–5 m debelom naslagom prapora. Kod Vrdnika izbijaju trahiti na površinu istočno i zapadno od željezničke stanice, dok su 2½ km južnije u dolini Velikog potoka bušenjem dosegnuti u dubini od 449 m¹⁸⁾. I kod rasjeda druge grupe opažamo dakle, da su oni na južnom obronku mlađi od onih na sjevernom.

Rasjedi kod Vrdnika vode nas do treće grupe rasjeda i pokreta, koji pripadaju postalpinoj tektonici, kojoj američki geolozi¹⁹⁾ daju karakter zasebnog orogena (Cascadian), ali koju za sad još ne možemo sa sigurnošću geokemijski definirati²⁰⁾. Kod Ledinaca padaju sarmatski slojevi vrlo strmo, gotovo okomito²¹⁾. Levantinske naslage leže sjeverno od Dunava oko 150 m niže, nego na južnoj. Iz toga zaključuje A. Koch²²⁾, da je spuštanje panonske nizine u levantinu još uvijek trajalo. Po V. Laskarevu²³⁾ i levantinski su slojevi dislocirani, a izdizanje planine u obliku svoda, koje se pruža pravcem W-E još je mlađeg datuma (pleistocen). I na južnom su obronku sarmatski slojevi jako poremećeni, pa je koncem sarmata razlomljen ugljonošni kompleks slo-

¹³⁾ Földtani Közlöny, 35, No 7–9 (1903). ¹⁴⁾ Glasn. hrv. prirod. druš, 25, 206 (1913). ¹⁵⁾ Mathem. naturw. Ber. aus Ungarn, 13, 123 (1897). ¹⁶⁾ Glasn. hrv. prirod. druš. 31, 78 (1919). ¹⁷⁾ Loc cit. ¹⁸⁾ Vijesti geol. povjerenstva Kr. Hrv. i Slav, 3/4, 148 (1914). ¹⁹⁾ Cf. Ch. Schuchert - C. O. Dunbar, Historical Geology, [3] 1933, str. 64. ²⁰⁾ Ima razloga vjerovati, da ju karakterizuju rudišta žive. ²¹⁾ Földt. Közlöny, 33, № 7–9 (1903). ²²⁾ Ibid. ²³⁾ Геол. анал. Балк. полуостр. 10, 5 (1930).

jeva u vrdničkom basenu, gdje ugljonosni oligocenski slojevi leže neposredno na gornjo silurskim kristaliničnim škriljcima. Prema podacima T. Jakšića²⁴⁾ rasjedi brazde NW-SE. Jedan dio rasjeda pada prema SW, drugi prema NE tvoreći tako antiklinalu u samom basenu. Antiklinalu stvorila je svojom provalom trahitna masa. Od ovih je rasjeda najvažniji onaj, koji ide od Popovog brega NNW-SSE pravcem, zakreće zatim u NW-SE, prolazi južno od Južnog okna, a završava kod Morintova. Rasjed pada prema SW pod kutom od 67°. Teren na jugozapadu spustio se za 7—8 m. U milionitiziranoj zoni tog rasjeda kod Južnog okna treba da tražimo vodonosni sloj termalne vode. Ovi se rasjedi opažaju i dalje prema istoku od vrdničkog basena²⁵⁾, a javljali su se u manjoj mjeri i kasnije. Da se orogeni pokreti nisu ni danas posve primirili, na to upućuje neobično velik geotermijski gradient u vrdničkom rudniku i jak gorski tlak, koji eksploataciju ugljenika otežava i poskupljuje. U pogledu geotermijskog gradienta L. de Launay²⁶⁾ međutim ističe, da blizina eruptivnih masa odmah znatno povišuje geotermijski gradient ne samo u blizini recentnih utrnulih vulkana, kao onih u Auvergni, već i kod mnogo starijih masa, kao primjerice u blizini pliocenskih bazalta. Prema tome bi porast geotermijskog gradienta u Vrdniku mogao da bude u vezi i sa pliocenskim erupcijama trahita. Povećani pak gorski tlak tumači T. Jakšić²⁷⁾ bubrenjem gline, od koje su u glavnom izgrađeni oligocenski slojevi, zbog postepene adsorpcije vode.

Još jedan kriterij za orogene procese, kojima je Fruška gora u svojoj geološkoj prošlosti bila poprište, daje nam paleogeografija²⁸⁾. Područje današnje Fruške gore bilo je kopno u kambriju, donjem siluru, donjem i srednjem devonu, karbonu, kredi i miocenu, dok je u drugim geološkim periodama bilo pokrito morem. Periode izdizanja odgovaraju mlađem arhajskom, kalendonskom, variscičkom i alpinskom orogenu. Geokemijski utvrđeni su elementi mlađe arhajske, kaledonske i alpinske metalizacije, dok su stratigrafski utvrđena tri orogena: prealpinski (vjerovatno variscički), alpinski i postalpinski. Tako bi od šest orogenih perioda, koje su u Evropi utvrđene, u Fruškoj gori bilo zastupljeno pet. Jedino starijem arhajskom orogenu, koji u Jugoslaviji uopće jedva gdje susrećemo, ne nalazimo traga. Postojanje

²⁴⁾ Loc. cit. ²⁵⁾ Mathem. naturw. Ber. Ungarn, 13, 102 (1897). ²⁶⁾ L. de Launay, La science géologique, [3] 1922, str. 102. ²⁷⁾ Loc. cit. ²⁸⁾ Cf. S. v. Bubnoff, Geologie von Europa, [1] 1926.

kaledonske metalizacije u toliko je interesantnije, što ju nalazimo jasno izraženu i dalje prema istoku (Banatsko gorje, Majdanpek, Bor) i prema jugozapadu (bosanska serpentinska zona, gdje je *E. Ludwig* našao bakar u mineralnim vodama Srebrenice i Slatine Ilidža), a i prema zapadu, gdje je bakar u podređenim količinama utvrđen u termalnoj vodi u Velikoj. Tako bi već prema dosadanjim podacima mogli da zaključimo, da je kaledonska orogeneza kod nas igrala daleko vidniju ulogu, no što se to do nedavna uzimalo.

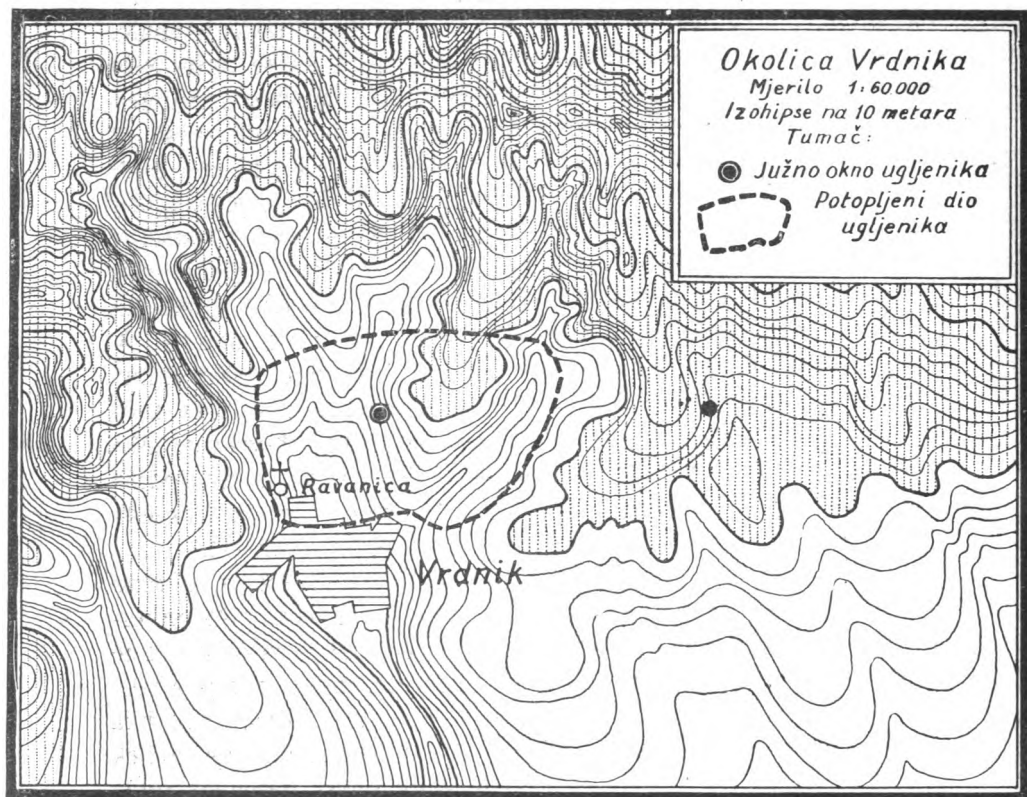
Da se u zamršenu strukturu Fruške gore unese nešto više svijetla, pristupilo se ispitivanju metalizacije tamošnjih mineralnih voda. Od ranije intenzivne hidrotermalne djelatnosti ostali su međutim samo neznatni tragovi. Do nedavna postojao je u području Fruške gore tek jedan termalni izvor i to kod mjesta *Ljuba* 7 km. južno od Iloka²⁹⁾. U blizini jednog kamenoloma nalazi se vrelo „Banja“. gdje iz okruglog basena izvire termalna voda (22,5°C). Vrelo upotrebljavalo se za kupke u tursko vrijeme, ali je ostalo neistraženo. Dalje prema istoku spominje doduše *A. F. v. Härdtl*³⁰⁾, da kod *Ravanice* postoji navodno jedno mineralno vrelo, ali ne daje nikakvih bližih podataka. Isto tako spominje i jedno mineralno vrelo sa kupalištem kod *Kamenice*. Mineralne vode u *Vukovaru* i *Slankamenu*³¹⁾ spadaju u red jodnih voda, sasvim su drugog postanka i ne mogu nam u pogledu tektonike Fruške gore da pruže nekih naročitih podataka.

Dne 5. oktobra 1931. u 23 sata prodrla je međutim u Južno okno državnog ugljenika u *Vrdniku* (Sl. 1.) na koti — 19 m termalna voda (34°C) u količini od 580—660 litara u sekundi, te je u roku od nekoliko dana usprkos preduzetih mjera potopila veći dio ugljenika. Dne 7. oktobra 1931. u 1 sat voda se već bila digla na kotu 196 m, a na koti od 229 m iznosila je još uvijek 33 litre u sekundi. Pošto se prema temperaturi termalne vode moglo pretpostaviti, da potječe iz veće dubine, pa da bi nam poradi toga voda mogla da pruži dragocjene geokemijske podatke, pristupilo se njenom detaljnom ispitivanju.

Južno okno državnog ugljenika u *Vrdniku* predstavlja okrugao opekrom obzidan bunar promjera 3,80 m, dubok 265 m. Niveau vode u bunaru nalazi se 11,30 m ispod površine tla na

²⁹⁾ Mathem. naturw. Ber. Ungarn, 13, 55 (1897). ³⁰⁾ A. F. v. Härdtl, Die Heilquellen d. österr. Kaiserstaates, 1862, str. 165. ³¹⁾ Glasn. Hem. druš. Kr Jug. 5, 155 (1934).

koti 234,32 m. Voda se crpe iz dubine od 180 m sa kote 66 m kompresionom sisaljkom. Dne 22. jula 1932. bila je temperatura vode na površini 27,8°C, a na dnu bunara 28,0°. Istoga dana počelo se sa crpljenjem vode u 23 sata, koje je trajalo do 23. jula u 7 sati. Pri tom se niveau vode u bunaru spustio za 4,95 m. Kad se prestalo sa crpljenjem, počeo se niveau vode brzo



Sl. 1. Termalno vrelo u Vrdniku

da diže, pa je pritok vode na koti 229 m iznašao 27 litara u sekundi. Dne 23. jula 1932. nakon ponovnog crpljenja koje je trajalo od 11 do 17,30 sati bila je temperatura na površini 31,0°C, a na dnu bunara 29,5°C. Crpljenje nastavljeno je bez prekida do 24. jula 1932. u 7,30. Niveau se vode u bunaru ponovo bio snizio do kote 229 m. Kad se prestalo sa crpljenjem, iznašao je pritok vode 11 litara u sekundi. Temperatura vode na površini bila je 32,1°C, a na dnu bunara 29,8°C. Nakon daljeg crpljenja

bila je istoga dana u 17,30 sati temperatura vode na površini 32,4°C, a na dnu bunara 30,7°C.

Iz izvedenih pokusa i mjerenja dađu se i vesti sljedeći zaključci³²⁾: Termalna voda imala je u času, kad je provalila u rudnik karakter arteške vode. Time, što je poplavila ugljenik i stabilizirala niveau na koti 234,30 m dobila je karakter vode temeljnice. Poradi stagniranja vode u potopljenom rudniku spala joj je temperatura od 34° C na 28° C. Crpljenjem počelo je priticanje nove termalne vode, pa je temperatura vode na dnu bunara za 48 sati porasla na 30,7°C. Veća temperatura termalne vode na površini ima se svesti na ugrijavanje vode prilikom crpljena kompresionom sisaljkom.

Voda je bistra, bez boje, zamjetljivog mirisa po sumporovodiku. Papir nakvašen otopinom olovnog acetata ne mijenja se. Voda je bez okusa. Reakcija na lakmus: slabo alkalična, na metiloranž: alkalična, na fenoltalein: slabo alkalična. Voda za analizu uzeta je 23. jula 1932. Kemijski sastav vode prikazuje analiza na str. 28.

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski prikazuje sastav **Natrij, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija $N/1000 = 22,7$; Na 6,8, Mg 2,6, HCO_3 7,4, SO_3 2,8. Reakcija: alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji voda spada među **natronove vode** tipa 0,89 (11,4) $N_{50,4}$ $b_{25,8}$ $c_{10,0}$ ($k_{6,0}$).

Od teških metala preteže u mineralnoj vodi *kositar*, dakle elemenat koji je karakterističan za *variscički orogen*, pa je time pružen i geokemijski dokaz za njegovo postojanje u Fruškoj gori, koje se postojanje pretpostavljalo iz razloga stratigrafskih i paleogeografskih. Time bi istodobno bilo učvršćeno i mišljenje, da je i Fruška gora ostatak starog arhajskog masiva, a ne produkt alpinotipne tektonike, pa da prema tome geološki profili kroz Frušku goru od *A. Koch*-a³³⁾ u onoj interpretaciji, koju im je dao sam autor, bolje odgovaraju faktičnom stanju stvari, nego u izmijenjenom obliku, kako ih je shvatio *V. Laskarev*³⁴⁾. U svim kasnijim orogenim periodama Fruška je gora u većoj ili manjoj mjeri prolamana rasjedima, koji su obilježeni za dotični orogen karakterističnom metalizacijom. U koliko je kod tih rasjeda mo-

³²⁾ K. Keilhack, Lehrb. d. Grundwasser- u. Quellenkunde, [2] 1917 str. 281 — 283. ³³⁾ Mathem. naturw. Ber. Ungarn, 13, Tabla II (1897). ³⁴⁾ Геол. anal. Балк. полуостр. 10, 5 (1930).

Analiza termalne vode u Vrdniku

Spec. težina: 1.00085 (kod 0°/0° C); Temperatura: 30.7° C.				
1 kg vode sadrži:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				Na 23.70
Natrija (Na')	0.1554	6.757	6.757	K 2.042
Kalija (K')	0.01339	0.3425	0.3425	Li 0.0093
Litija (Li')	0.0000607	0.0088	0.0088	Ca 5.037
Kalcija (Ca'')	0.03302	0.8241	1.648	Mg 4.814
Magnezija (Mg'')	0.03156	1.298	2.596	Sr 0.1027
Stroncija (Sr'')	0.0006735	0.0077	0.0154	Ba 0.0003
Barija (Ba'')	0.0000022			Mn 0.0007
Mangana (Mn'')	0.0000043	0.0001	0.0002	Zn 0.0014
Cinka (Zn'')	0.0000095	0.0002	0.0004	Sn 0.0037
Kositra (Sn'')	0.000024	0.0002		Pb 0.0010
Olova (Pb'')	0.0000066			Cl 6.162
			11.37	Br 0.0227
				I 0.0018
Aniona:				SO ₄ 20.44
Hlor (Cl')	0.04040	1.139	1.139	CO ₃ 34.65
Broma (Br')	0.000149	0.0019	0.0019	SiO ₂ 3.481
Joda (I')	0.0000116	0.0001	0.0001	TiO ₂ 0.0070
Sulfata (SO ₄ '')	0.1340	1.395	2.790	Al ₂ O ₃ 0.0703
Hidrokarbonata (HCO ₃ '')	0.4539	7.439	7.439	Fe ₂ O ₃ 0.0535
			11.37	100.00
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kretničnog oksida (SiO ₂)	0.02282	0.3784		Salinitet (u 1000 dije- lova vode) 0.6556
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.0000459	0.0006		
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.000461	0.0045		
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.000351	0.0022		
Ukupno:	0.8863	19.60		
Hidrokarbonati preračuna- ni u karbonate:	0.6556			
Isparni preostatak:	0.6558			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	0.8037			
Nađeno analizom:	0.7976			

guće i stratigrafsko datiranje, ono je redovno u skladu sa geokemijskim.

Što se tiče balneoterapeutske upotrebe termalne vode, valjalo bi spriječiti stagniranje vode u potopljenom ugljeniku, po radi čega se voda hladi i to na taj način, što bi se omogućilo slobodno otjecanje termalne vode iz Južnog okna prirodnim padom. To se može da postigne tim laglje, što je niveau vode u Južnom oknu oko 15 m. viši od dna doline potoka Kačurine. Slobodno otjecanje dalo bi se postići sa 130 m dugačkim hodnikom, koji bi vodu iz okna odveo sa kote 225 m u dolinu potoka, gdje bi moglo da se izgradi kupalište.

Zusammenfassung

Chemische Analyse des Thermalwassers in Vrdnik

von

Stanko Miholić

Am 5. Oktober 1931. erfolgte in der Braunkohlengrube in Vrdnik ein Einbruch warmen Wassers, das eine Temperatur von 34°C hatte und auf 580 — 660 Sekundenliter geschätzt wurde. Das Wasser war nicht zu gewältigen und setzte im Laufe von zwei Tagen den grössten Teil des Bergwerkes unter Wasser. Im Jahre 1932 wurde das Wasser zum ersten Male analysiert. Es wurden folgende Bestandteile bestimmt: Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Mangan, Zink, Zinn, Blei, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrokarbonate, Kieselsäure, Titansäure, Aluminium- und Eisenoxyd. Die Vererzung des Mineralwassers entspricht dem variscischen Typus.

Hemiljski institut medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 26 juna 1936.

Kemijska analiza Vilminog vrela u Slatini Radenci

od

Stanka Miholića

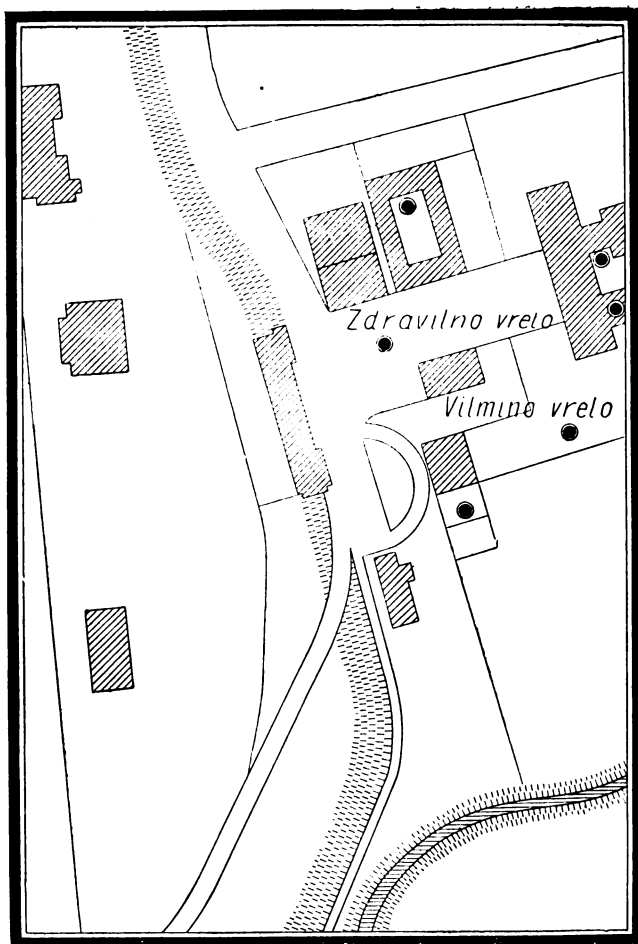
G. 1932. izbušena je u starom koritu rijeke Mure neposredno pod bivšom obalom, jugoistočno od Zdravilnog vrela a na mjestu ranijeg Vrela u vrtu, koje je napušteno, sonda do dubine od 36 m, koja je prozvana Vilminim vrelom. Profil sonde je sljedeći: Do 0,60 m humus, 0,60—1,80 pijesak, 1,80—9,50 m šljunak, 9,50—12,00 m pijesak, 12,00—13,30 m pijesak sa glinom, 13,30—21,00 m glina, 21,00—21,20 m pijesak, 21,20—23,40 m fini pijesak, 23,40—26,70 m šljunak, 26,70—36 m modra glina. Vodonosni sloj (drugi od površine), koji daje mineralnu vodu, seže od 23,40—26,70 m (šljunak). Cijev, koja vodu dovodi do površine, seže do 27,20 m. Ovaj se profil podudara sa profilom ranije sonde Vrela u vrtu, koja je sezala do 26,2 m, a izbušena je g. 1905. Mineralna voda dolazi iz istog vodonosnog sloja, do kojega seže i sonda sadanjeg Zdravilnog vrela (23,5 m), dok je prije preuređenja u g. 1892. Zdravilno vrelo uzimalo mineralnu vodu iz prvog vodonosnog sloja. Prema analizama nema međutim nikakve razlike u sastavu vode ranijeg i sadanjeg Zdravilnog vrela, pa prema tome između oba sloja mora da postoji veza, što je iz geoloških odnosa okoline (riječni nanos) i potpuno razumljivo.

Vrelo nalazi se u otvorenom četverouglatom paviljonu. Visina nad morem (Cf. specijalnu kartu austrijskog izdanja 1:75.000 br. 5356) iznaša 200 m. Temperatura vode mjerena na izljevu 6. aprila 1935. iznašala je 12,7°C. Istoga dana uzet je i uzorak za analizu. Voda je bistra, bez boje i mirisa, okusa lužnato-slanog, reakcije alkalične (lakmus) i burno razvija mjehuriće ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje analiza na str. 32.

Analiza Vilminog vrela

Spec. težina: 1.00665 (kod 0°/0° C); Temperatura: 12.7° C.				
1 kg vode sadržaje:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				
Natrija (Na ⁺)	1.835	79.78	79.78	Na 34.52
Kalija (K ⁺)	0.1573	4.049	4.049	K 2.978
Litija (Li ⁺)	0.000425	0.06117	0.06117	Li 0.0080
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.1602	3.998	7.996	Ca 3.014
Magnezija Mg ⁺⁺)	0.06189	2.545	5.090	Mg 1.164
Stroncija (Sr ⁺⁺)	0.001306	0.01490	0.02980	Sr 0.0246
Barija (Ba ⁺⁺)	0.0000197	0.00014	0.00028	Ba 0.0004
Mangana (Mn ⁺⁺)	0.0001194	0.00217	0.00434	Mn 0.0022
Cinka (Zn ⁺⁺)	0.0000403	0.00062	0.00124	Zn 0.0008
Olova (Pb ⁺⁺)	0.0000127	0.00006	0.00012	Pb 0.0002
Kositra (Sn ⁺⁺)	0.0000046	0.00004	0.00008	Sn 0.0001
			97.01	Cl 8.051
				Br 0.0373
				I 0.0067
Aniona:				
Hlora (Cl ⁻)	0.4280	12.07	12.07	SO ₄ 4.919
Broma (Br ⁻)	0.001981	0.02479	0.02479	CO ₃ 44.85
Joda (I ⁻)	0.000354	0.00279	0.00279	SiO ₂ 0.3123
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0.2615	2.722	5.444	TiO ₂ 0.0008
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	4.849	79.47	79.47	Al ₂ O ₃ 0.0036
			97.01	Fe ₂ O ₃ 0.1061
Koloidalno otopljenih oksida:				
Kreličnog oksida (SiO ₂)	0.01660	0.2753		100.00
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.000044	0.00055		
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.000194	0.00190		
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.005638	0.03531		
Salinitet (u 1000 dijelova vode) 5,316				
Ukupno:	7.781	185.1		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	5.316			
Isparni preostatak:	5.397			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	6.900			
Nađeno analizom:	6.997			
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	3.267			

Usporedimo li ovu analizu sa analizom ranijeg Vrela u vrtu¹⁾ vidimo potpuno podudaranje. Od vode Zdravilnog vrela²⁾ razlikuje se voda Vilminog vrela tek vrlo malo. Mineralizacija je samo neznatno (za ca 3%) slabija, dok je metalizacija nešto jača. Upo-



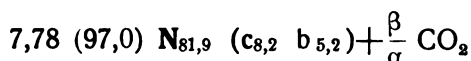
Sl. 1. Mineralna vrela Slatine Radenci. Mjerilo 1:3.000.

trebom većih količina vode (100 litara) uspjelo je u mineralnoj vodi pored elemenata nađenih ranije u vodi Zdravilnog vrela utvrditi još i prisutnost kositra. Tako mineralne vode Slatine Radenci pored dominantne alpinske (Pb, Zn) metalizacije pokazuju

¹⁾ Glasn. hem. druš. Kr. Jug. 3, 167, Tabela 1 6 (1932). ²⁾ Ibid. str. 169.

i slabe tragove starije variscičke (Sn) metalizacije. I farmakološki je prisutnost kositra u tim vodama interesantna. Usprkos najbrižljivijem ispitivanju nije međutim pošlo za rukom u vodi utvrditi prisutnost bakra, dakle elemenata kaledonske metalizacije, koja se dalje prema jugoistoku jasno javlja.

Po svom kemijskom sastavu voda ide u red mješovitih (alkalično-muriatičko-saliničnih) kiselica sa pretežito alkaličkim karakterom. Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu karakterizuje sastav: **Natrij, bikarbonat**. Ukupna koncentracija $N/1000 = 194$ Na 79,8; Ca 8,0; Mg 5,1; Cl 12,1; SO_4 5,4; HCO_3 79,5. Reakcija alkalična. Po *Kennett*-ovoj klasifikaciji spada voda među natrijove vode tipa



Zusammenfassung

Chemische Analyse der Vilmaquelle in Slatina Radenci (Bad Radein)

An Stelle der aufgegebenen Gartenquelle wurde im J. 1932. eine neue Sonde bis zur Tiefe von 36 m niedergebracht. Das Mineralwasser stammt aus der zweiten (23,40—26,70 m) wasserführenden Schicht. Es wurde einer Analyse unterworfen, die eine Uebereinstimmung sowohl mit dem Wasser der früheren Gartenquelle als auch mit der von dem Verfasser im J. 1931. untersuchten Heilquelle ergab. Neben den in der Heilquelle bestimmten Elementen konnte noch die Anwesenheit von Zinn nachgewiesen und dasselbe der Menge nach bestimmt werden. Kupfer wurde trotz besonderer darauf gerichteten Aufmerksamkeit in dem Mineralwasser nicht gefunden.

Hemijski institut medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 28 augusta 1936.

Питање одређивања пепела код угља

ОД

М. Вукадиновића.

При куповини угља железнице се руководе принципом да се пепео код угља има да сматра као неоргански материјал, који остаје после сагоревања органског дела угља. Другим речима, важно је да при сагоревању и жарењу добијемо анорганска једињења у колико је могуће без распадања, које настаје услед непотребне високе температуре. Сагоревање и жарење угља ради добивања садржине пепела код наших угљева мора се изводити постепено и пажљиво на температури која у пећи не треба да прелази 800°C . Ова максимална температура је утврђена као најзгоднија и потпуно довољна за комплетно сагоревање свију врста угљева, којима се наше државне железнице снабдевају, а чији број прелази педесет. По *Strache-Lant*-у¹⁾ сагоревање угља ради налаза процента пепела има се извести до потпуног сагоревања т.ј. на температури која се креће између $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Ако се сагоревање-жарење пепела врши на много вишим температурама преко 900°C онда постоји опасност декомпозиције разних минералних соли садржаних у пепелу, те су несумњиво и резултати различити и погрешни.

Лабораторије Дирекције Држ. Жељезница стале су на становиште, да се при жарењу пепела никако не сме ићи на високе температуре на којима се алкалије и алкално-земљани карбонати декомпозирају, те се тиме у неколико добија мањи проценат пепела (неорганског материјала).

Да се ово просто питање покреће били су следећи разлози:

¹⁾ *Strache-Lant, Kohlenchemie* (1924).

При редакцији метода по којима се врше анализе угља код лабораторија жељезничке Управе, питање анализе на садржај пепела било је у два маха редиговано. По једној „пепео се одређује пажљивим сагоревањем 1 грама угља у електричној пећи до константне тежине“, а по другој „пепео се одређује пажљивим сагоревањем 1 грама угља у електричној пећи до потпуног сагоревања“. Користећи се оваквим, на први поглед различитим редакцијама, сопственици рудника су протумачили да се по првој редакцији пепео има жарити на високим температурама декомпозиције карбоната и алкалија онолико, док се не дође до сталне тежине т.ј. до оксида анорганског материјала. По другој пак редакцији, да се ово жарење врши до потпуног сагоревања али без икакве декомпозиције неорганског дела пепела, што би за последицу имало већи проценат пепела, односно извесну штету по њих. Око овога су дакле настали спорови који се односе на покушаје од стране рудника, да своје гарантоване % садржаја пепела ревидирају. Ово је ствар жељезничке Управе и рудника и ми се у то нећемо упуштати. Оно што бисмо желели да се расправи то је: да ли је становиште лабораторија жељезничке Управе правилно кад траже да се анализа пепела при набавци угља врши „пажљивим сагоревањем 1 грама угља у електричној пећи до потпуног сагоревања, а у случају спора да важи метода коју прописује *Strache-Lant*²⁾“, т.ј. да се при раду иде до потпуног сагоревања угља, који потпуно сигурно сагори на температури од 700—800° С или пак треба у жарењу овога пепела ићи и преко 800° С па декомпозирати карбонате и алкалије, да би се постигла константна тежина са добивеним оксидима?

Напомињемо, да се код ове анализе не ради о научној студији сагоревања и жарења пепела појединих врста угља на разним температурама, већ је у питању једино обрачун угља на бази количине пепела, то јест у колико један угаљ има мање несаторљивих делова (без обзира на њихов хемиски састав) у толико ће бити повољнији за погон. Зато је нама и потребно радити на оној температури, на којој се практично пепели не декомпозирају, јер нам само тај начин рада даје гаранцију налаза целокупног процента у пепелу.

²⁾ *Strache-Lant, Kohlenchemie (1924), стр. 441.*

У погледу самога начина рада примењујемо следећу методу код одређивања процента пепела:

Одмери се 1 гр на ваздуху сувог угља у нарочити чунић од платинског врло танког лима. Пре мерења угаљ се иситни и пропусти кроз сито од 40' рупа на 1 cm². Чунић се ставља у електричну (муфл) пећ, где се постепено температура повишава, која се пење до максимума 800° С. Цео процес сагоревања и жарења за све врсте наших угљева траје око 1½ до 2 часа.

Неки аутори^{*)} препоручују количину од 1—3 грама па чак и 5 грама одмера за одређивање пепела код угља, али је онда процес сагоревања дужи.

Међутим, ако овако жарени пепео поново ставимо у електричну пећ и жаримо још један час на температури која се креће између 900—1020° С онда налазимо следеће резултате за извесне наше домаће угљеве. Жарење је вршено нормално са 1 грамом супстанце у платинском чунићу и електричној пећи.

1. Камени угаљ.

РУДНИК:	Садржај пепела у %		Разлика у %	РУДНИК:	Садржај пепела у %		Разлика у %
	на 800°С	на 1000°С			на 800°С	на 1000°С	
Подвис	12,60	12,16	—0,44	Мајевица-ровни	34,74	35,12	+0,38
Тресибаба	11,64	10,76	—0,87	Мајевица-пран	14,60	13,20	—1,40
Срп. Балкан	14,94	15,14	+0,20	Мајевица-пран	20,84	22,16	+1,32
Ртањ	20,54	20,04	—0,50	Мајевица-пран	21,94	22,28	+0,34
Јарандо	17,62	17,20	—0,42	Ртањ	22,58	21,70	—0,88
Добра Срећа	21,64	21,32	—0,32	Ртањ	24,70	23,30	—1,40

2. Мрки угаљ.

РУДНИК:	Садржај пепела у %		Разлика у %	РУДНИК:	Садржај пепела у %		Разлика у %
	на 800°С	на 1000°С			на 800°С	на 1000°С	
Алексинац-пран	8,62	7,54	—1,08	Дубравица-ров.	17,36	16,34	—1,02
Сењски-ровни	18,20	17,36	—0,84	Бреза-ровни	15,00	15,06	+0,06
Р. Река-ровни	16,44	16,44	0,00	Какањ-ровни	15,94	15,94	0,00
Боговина-ровни	13,55	12,80	—0,70	Крапина-ровни	24,80	23,80	—1,00

^{*)} Strache-Lant, Kohlenchemie (1924); Boll, Memento de chimiste (1928), итд.

3. Лигнит.

РУДНИК:	Садржај пепела у %		Разлика у %	РУДНИК:	Садржај пепела у %		Разлика у %
	на 800°C	на 1000°C			на 800°C	на 1000°C	
Кленовник	17,00	15,46	—1,54	Опленац	17,42	16,12	—1,30
Косово	9,74	9,74	0,00	Брега	9,60	8,76	—0,84
Питомача	12,74	11,74	—1,00	Кленовник	12,76	12,06	—0,70
Крека	12,94	11,84	—1,10	Косово	12,00	11,40	—0,60
Брега	15,36	13,94	—1,42	Угљевик	11,84	11,12	—0,72

Као што се види већина угљева — без обзира на врсту — у главном дужим жарењем на температури преко 800 °C показују мањи проценат у пепелу. Има их са несигурним резултатом; при једном налазу показују минус а при другом плус. Даље, резултати једног истог угља нису увек исти: има великих одступања, што је готово редован случај код рудника у Србији и Босни. Обзиром пак, да су рађени једни исти примерци угља за анализу у две различите лабораторије и резултати били практично идентични, то се онда предпоставка и сумња о тачности анализе одбацује. Наглашавамо да анализа једнога угља на првом месту зависи од самог угледа. Треба обратити нарочиту пажњу на правилно узимање угледа, који треба да изражава средњи — просечан квалитет количине угља за који важи. О свему овоме постоје како интернационални тако и наши прописи, које прописује железничка Управа за своје набавке, те се о томе неће ни говорити. Али свакоме мора бити јасно, да се добром и контролисаном експлоатацијом мора добити и хомоген угаљ, а самим тим ће и резултати анализе бити добри.

Извод.

Жарење угља ради одређивања процента пепела за наше угљеве из Србије и Босне треба вршити у електричној пећи на температури 700—800 °C а не на 900—1020 °C, јер се на тој температури врши декомпозиција извесних соли и добије се мањи нереалан проценат пепела.

Лабораторија Ген. Дир. Железница — Београд.

Resumé.

Contribution á l'analyse des cendres de houille

par

M. Vukadinović.

La calcination des charbons en vue de l'analyse concernant le pourcentage des cendres de nos charbons de provenance des charbonages de Serbie et de Bosnie doit être faite au four électrique marquant une température de 700 à 800° C et non la tempèr. de 900 à 1020° C, puisqu' à cette température — là il y a la décomposition des certains sels minéraux et on obtient des résultats irréèles, c. à d. moins forts.

Laboratoire du Ministère des chemins de fer et des Communication de Yougoslavie.

Primljeno 31 maja 1936.

„Fotohemijska osjetljivost merkuri-nitrata“

(Primjedbe k radnji Sretena Šljivića i Drage Nikolića)

od

Mate Mudrovčića.

U svesci 3 godišta 1935 ovoga časopisa na str. 159—163 izašla je pod gornjim naslovom radnja koja se ne može ostaviti bez nekih kritičkih primjedbi.

Ne ulazeći u same eksperimentalne činjenice i ne osporavajući ih, mora se prigovoriti načinu opisivanja, interpretiranja i osobito grafičkoga prikazivanja tih činjenica. Autori nalaze da je merkuri-nitrat osjetljiv i na vidljivo svjetlo, premda je bezbojan, i šta više, da dodatak alkohola i glicerina pomiče osjetljivost prema većim dužinama vala, a da nisu pokušali ustanoviti da li se kod toga mijenja i apsorpcija svjetla. Dakako da ta promjena apsorpcije može biti i tako malena da se jedva može konstatirati, no mora opstojati, jer bi to inače bilo protiv temeljnoga zakona fotokemije, prema kojem samo apsorbirano svjetlo može djelovati¹⁾; pa kad se nađe nešto što prividno nije s time u skladu, onda to treba posebno istaknuti i potražiti uzrok tome ili reći da uzrok još nije poznat, no nikako se to ne smije ostaviti kao nešto normalno. Tako je, na pr., posve čista *Eder*-ova otopina neosjetljiva na vidljivo svjetlo, ali su tragovi željeza — što se uvijek nalaze u kemikalijama — dostatni da je sensibiliziraju za modro i ljubičasto. Moguće je da ovdje sensibilizira za vidljivi dio spektra koja tvar što se izluči na elektrodi, kao što neke tvari — adsorbirane na srebrni halogenid — proširuju spektralnu osjetljivost srebrnog halogenida²⁾. Za tu mogućnost

Udžbenici fotokemije: *Eder*, str. 41; *Plotnikov*, str. 50; *Bonhoeffer* und *Harteck*, str. 1; *Berthoud*, str. 63, itd. ²⁾ *Eder—Lüppo—Cramer*: Die Grundlagen der photogr. Negativverfahren, str. 664; *Bonhoeffer* und *Harteck*, str. 278. Na obadva mjesta nalazi se i originalna literatura.

govori što su autori našli da elektrode sensibiliziraju stajanjem u rastvoru, ali oni ne kažu za koji deo spektra, a dovoljno je da li se ta osetljivost ima smatrati osetljivošću merkuri-nitrata u **otopini**. Poznato je naime da ima dvije vrste fotogalvanskih efekata, i to efekat koji nastaje neposredno na površini osvijetljene elektrode i efekt koji nastaje osvijetljenjem same tekućine³⁾. No iz opisa aparature i načina eksperimentiranja proizlazi da su autori ispitivali uglavnom efekt koji nastaje neposredno na površini osvijetljene elektrode, a nikada jedan efekt sam za sebe. Prema tome se ne smije na temelju tog načina eksperimentiranja stvoriti zaključak o svijetlosti same otopine merkuri-nitrata u vidljivom svijetlu. Osjetljivost elektroda pak može da nastane sensibilizacijom elektroda produktima raspadanja merkuri-nitrata, što je vrlo vjerojatno već stoga, što se i po opažanjima autora otopina merkuri-nitrata raspada kod stajanja u obojene produkte. Intermediarni produkti koji nastaju kod redukcije merkuri-nitrata dodatkom glicerina, alkohola i sl., a koji se sastoje po svoj prilici od dušikovih oksida, mogli bi eventualno i da djeluju kao fotosensibilizatori same otopine.

No u ovom slučaju taj učinak vidljivog svijetla i ne mora biti realan, jer autori ne kažu kako su dobili zeleno i crveno svijetlo. Ako su to bili filtri, onda je gotovo sigurno da su filtri kod jakih izvora svijetlosti propustili i ultraljubičastih zraka. U ovako teorijski važnom slučaju trebalo bi tu mogućnost posve isključiti posebnim mjerama opreznosti i to točno opisati.

Isto tako zbog svojstva filtara nalaze oni da je djelovanje krajnjeg vidljivog dijela spektra i bijele svjetlosti veće od djelovanja zraka što prolaze kroz *Wood*-ov filter, jer nema idealnih filtara koji bi jedan dio spektra 100% propuštali, a drugi 100% apsorbirali. *Wood*-ov filter ne propušta potpuno ni ono svijetlo što propušta najbolje, pa je zato bijela svjetlost (bez filtra) jače djelovala.

Potpuno je pak nedopustivo kod grafičkog prikazivanja metnuti ultraljubičasti dio spektra pred ljubičasti, a zatim uz spektar još i bijelu svjetlost, i tako apscisu udesiti prema nađenim rezultatima; a i dijeljenje spektra u crveni, zeleni i plavi bez označivanja dužine vala dosta je neobično.

³⁾ *J. Lifschitz und J. G. Hovghoud: Z. für phys. Chemie* **128**, 87 (1927); **141**, 52 (1929); **146**, 145 (1930); *Chr. Winther: Z. für phys. Chemie* **131**, 205 (1928).

Na koncu bih pripomenuo da *R. Namias*⁴⁾ nije u opće istraživao merkuri-nitrat, već merkuro-nitrat, pomoću kojega je pravio kopije na papiru. Da je na citiranom mjestu fotokemije *Plotnikov*-a štamparska pogreška (Hg namjesto Hg_2), vidi se po tom, što je tamo formula s 2 molekula vode, kako mora biti za merkuro-nitrat, dok se merkuri-nitrat ne ledi s 2 već s $1/2$ ili 8 molekula vode⁵⁾.

Resumé.

M. Mudrovčić: Quelques remarques critiques à propos du travail de M. Sreten Schlivitch et Mlle Draga Nikolitch sur la sensibilité photochimique du nitrate mercurique.

Prilmljeno 23 maja 1936.

О фотохемиској осетљивости меркури-нитрата

(Одговор на примедбе г. Мате Мудровчића)

ОД

С. Шљивића и Д. Николића.

У претходним примедбама на наш рад се не улази у експерименталне чињенице и оне се не оспоравају, већ се приговара начину описивања, интерпретирању и графичком представљању.

Ми смо код осетљивости чистог раствора са кварц-лампом констатовали да је активан само ултра љубичасти део, а под ултра љубичастим делом спектра практично схватамо онај који не пролази кроз стакло, јер немамо начина да од видљивог одвојимо онај ултра-љубичасти део који пролази кроз стакло. Са волтиним луком констатујемо осетљивост и у видљивом делу спектра што свакако не треба схва-

⁴⁾ R. Namias: Phot. Korr. 1895, str. 342. ⁵⁾ Abegg: Handb. der anorg. Chemie, Sv. II, 2 (1905), str. 609 i 636; Krafft (1915), str. 344 itd.

тити да се апсорпциона моћ мења са светлосним извором. По примедбама би изгледало као да само обојени раствори тј. они са прононсираном апсорпцијом у видљивом делу спектра могу бити фотохемиски осетљиви. Међутим баш наведен пример *Eger*-ов г раствора говори о противном. Присуство гвожђа у раствору не мења апсорпцију раствора у видљивом, већ гвожђе ту делује као катализатор.

Цитати под 3) могли су изостати или их је бар требало попунити. Онај који познаје литературу о овим стварима зна да је један од потписаних **пре цитираних аутора** направио разлику између ефеката који се могу јавити у фотогалванским елементима. Он је увео у литературу израз *effet de masse* пре но што *Lifschitz* и др. помињу *Volumeffekt*.

Ми смо у наше раду употребљавали стаклене и течне филтре у стакленим судовима. Није нам познато да они пропуштају ултраљубичасту светлост. Подела спектра на црвени, жути, плави део може се наћи н.пр. код *A. Berthoud-a* у његовој фотохемији на стр. 2.

Најзад ми нисмо *Namias-a* цитирали по његовом оригиналном раду јер га немамо већ по фотохемији г. *Плотников-а* и то смо нагласили. Тамо на стр. 460 на **четири** места стоји образац $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ па нисмо могли предвидети да се ради о штампарској грешки на сва четири места. Понова истичемо да нама није стало до осетљивости меркури-нитрата, већ до проучавања ф.-галванских елемената.

Resumé.

S. Schlivitch et D. Nikolitch: Reponse aux remarques précédentes.

Примљено 8 јуна 1936.

8 јуна 1936.

Библиографија

Jean Timmermans: Les solutions concentrées, theorie et applications aux mélanges binaires de composés organiques. Masson et C^{ie}, Editeurs. Paris, 1936, 646 стр.

Област концентрисаних раствора с којима хемичар најчешће има посла претставља једно од најважнијих поглавља физичке хемије. Али док се особине разблажених раствора обично мењају пропорционално молекуларној концентрацији и често могу бити предвиђене на основу гасних закона, дотле се у концентрисаним растворима сусрећемо са целим низом компликованих појава, као, што је асоцијација, дисоцијација, стварање адитивних једињења чији састав се каткад разликује чак од састава оних једињења која се издвајају из истих раствора у кристалној фази. Предвидети са великом вероватноћом особине концентрисаних раствора за сада је још немогуће, јер још не постоји исцрпна теорија о концентрисаним растворима. Ипак области концентрисаних раствора посвећено је у току последњих 25 година огроман број експерименталних радова. Ми располажемо сада са огромном количином фактичког материјала, који је до сада остао несистематизован.

Књига г. *J. Timmermans*-а попуњује ову осетну празнину у физичко-хемиској литератури. Са великом савесношћу сакупио је г. *Timmermans* податке, који се тичу различитих особина органских бинарних система. Он наводи у својој књизи скоро све што је до сада познато о концентрисаним растворима органских супстанца, када се раствор састоји из две компоненте. Књига је подељена на 14 поглавља. У сваком поглављу изложена је прво теорија оног питања коме је поглавље посвећено. Теорија је илустрована примерима из истог поглавља. На крају сваког поглавља наводи се библиографија, таблице и дијаграми различитих бинарних система. Колико је потпуно сакупљен материјал и колики је огроман труд који је уложен на састављању књиге, може се судити по томе, што је аутор сакупио материјал који се тиче следећих особина раствора: специфична тежина, температурни коефицијент ширења, коефицијент стишљивости, површински напон, вискозност, флуидност, напон паре, температура кључања, температура кристализације, критичне појаве, температура разлагања на слојеве, специфична електропроводљивост, диелектрична константа, магнетске особине, коефицијент рефракције, скретање равне поларизације, специфична топлота, топлота мешања итд.

Интересујући се за један бинаран систем, ми можемо сада да међусобно упоредимо, сакупљене на једном месту, резултате испитивања различитих особина, који су добивени различитим методама и да створимо закључак о хемиској природи смеше, који би био много ближи истини него што би то било на основу резултата испитивања само једне особине.

Сви који се интересују за природу концентрисаних раствора, прочитаће књигу г. *Timmermans*-а са великим интересовањем, а онима, који раде у овој области, она ће знатно олакшати оријентацију.

П. А. Пушкин.

Из Хемиског друштва Кр. Југославије.

Извештај Главне управе.

На дан 7 јуна 1936 год. одржана је у Београду Главна годишња скупштина Хемиског друштва Кр. Југославије, у присуству више од 70 делегата и чланова друштва из Београда, Скопља, Крушевца, Крагујевца, Новог Сада, Сиска итд. Скупштини је председавао г. инж. Коста Тодоровић, проф. унив. а за секретаре-записничаре су изабрани гг. др. Радивоје Живадиновић и инж. Властимир Ивковић.

На почетку скупштине председник г. Тодоровић чита поздравне телеграме Њ. В. Краљу и г. Претседнику владе, који се једногласно прихватају.

Прелазећи на дневни ред г. Тодоровић изражава жељу да свака скупштина нашег друштва добије своје карактеристично обележје једном главном темом. Тако је на пр. на прошло-годишњој скупштини друштва у Крушевцу главна тема дневног реда била: Организација одбране цивилног становништва од хемиских нападних сретстава за евентуални случај рата. Ове године главна тема скупштине ће бити: О стандардизацији метода за испитивање хемиско-техничких производа. Говори о важности теме и обрађује потребу за што интензивнији рад по назначеној теми. Затим даје реч г. инж. В. Митровићу, који је прочитао реферат „О стандардизацији метода за испитивање хемиско-техничких производа“^{*)}.

После краће дискусије на предлог г. Тодоровића једногласно је прихваћена од стране скупштине, у смислу прочитаног реферата — резолуција Хемиског друштва Кр. Југославије, која гласи:

Главна скупштина Хемиског друштва Кр. Југославије, одржана 7 јуна 1936 год. у Београду, ставља у дужност Главној управи друштва да у споразуму и сарадњи са свим члановима, изradi заједничке методе испитивања хемиско-техничких производа, које треба да буду обавезне за све чланове друштва.

У кратким потезима г. Тодоровић објашњава како замишља организацију рада на стандардизацији метода. Ужи одбор при Главној управи израдиће програм рада. Овај ће се програм доставити свима секцијама, а

^{*)} Види на стр. 50.

ове ће према броју својих чланова исти умножити и доставити сваком свом поједином члану. Скупљени материјал од појединаца секције ће упутити Главној управи. Пошто простудира и среди достављени материјал, Главна управа донеће закључке и ставити их секцијама на расположење, с молбом да их се сваки поједини члан придржава.

У вези са горе наведеном резолуцијом, г. инж. Д. Томић, проф. унив. саопштава да је при Министарству трговине и индустрије основан националан комитет за нормализацију, који је полузваничног карактера. Моли скупштину да се Главној управи стави у дужност, да и претставници нашег друштва буду такође заступљени у том комитету, Скупштина једногласно прихваћа предлог г. Томића.

Секретар Главне управе г. др. П. Тутунџић чита записник прошло-годишње скупштине. Пошто нико не ставља примедбе на записник, исти се прима без дискусије. Затим г. Тутунџић чита извештај Главне управе за прошлу радну годину, који гласи:

Главна управа Хемиског Друштва Краљевине Југославије — Београд радила је у прошлој години и даље на организацији Друштва и нарочито се бавила сталешким питањима хемичара.

Нарочита пажња је посвећена доношењу званичне дефиниције хемичара која ће бити обавезна за сва државна и приватна предузећа и која треба да означи скупљање свих хемичара без обзира на врсту школе коју су завршили и на њихову ужу специјалност, у један стручни ред који претставља важну и хомогену целину. На основу тога заједничког става може се почети даље разграничавање делокруга рада и права хемичара (према дефиницији Хемиског Друштва Краљевине Југославије) према осталим нехемиским струкама које имају додирно поље рада са хемичарима, као што су: лекари, агрономи, апотекари, машински инжењери итд.

Усвојена дефиниција од стране Главне управе у сагласности са свима секцијама гласи:

Хемичарима се сматрају сви они који су на нашим Универзитетима добили докторат из хемиске или технолошке групе било на филозофским било на техничким факултетима; диплому инжењера хемичара или инжењера технолога на техничким факултетима; диплому филозофских факултета студирајући хемију као главни предмет; даље они који су на неком страном Универзитету или Техничкој Високој Школи добили сличну диплому или докторат и исте нострификовали на коме од наших Универзитета. Од пријављених кандидата при попуњавању места хемичара бираће се она врста хемичара која је према природи посла потребна.

Она је поднета на озакоњење Господину Претседнику министарског савета који ју је примио са великим разумевањем и упутно одговарајућим Министарствима на озакоњење.

По питању специјалне спреме хемичара за животне намирнице при полагању Државног испита као и у погледу постављања хемичара за стручни надзор у фабрикама фармацеутских сировина и производа, упутила је Главна управа мотивисане претставке г. Министру народног здравља и социјалне политике и нада се да ће имати и у томе правцу успеха.

Поред ових сталешких питања Главна управа је на седницама претседништва детаљно дискутовала могућност прописивања метода за испи-

тивање хемиско-техничких производа као и услова за одговарајуће про изводе, који би били од општег значаја. На основу створеног заједничког мишљења износи тај предлог пред главну Скупштину сматрајући да тај велики и значајан посао треба да почне заједничком сарадњом свих чланова нашег Друштва.

Поред више седница претседништва на којима су решавана текућа питања одржала је Главна управа своју пленарну седницу 19 априла 1936 год. у Београду на којој су решавана важнија друштвена питања.

Из извештаја благајника Главне управе се види, да је друштво у току прошле године раполагало са сумом од 11.420,50 дин. Од тога се налазе код Државне Хипотекарне Банке 9.015.— дин. на име фонда пок. др. Марка Т. Леко; 500.— дин. на име фонда пок. инж. Ђорђа Бугарског и 147,50 дин. у благајничкој каси. Трошкови Главне управе су изнели 1.728.— дин. Према томе благајна Главне управе располаже са сумом од 9 692,50 динара.

После извештаја Надзорног одбора скупштина даје разрешницу Главној управи. Претседник г. Тодоровић даје одмор од 5 минута. После одмора скупштина почиње поново са радом, прелази се на следећу тачку дневног реда — бирање Главне управе.

Г. инж. М. Вукадиновић предлаже да се досадашњи чланови Главне управе приме и да и у идућој години воде поверене им дужности. Скупштина једногласно прихвата предлог г. Вукадиновића, нашта се г. Тодоровић захваљује у име своје и чланова Главне управе, на указаном им поверењу. Истовремено г. Тодоровић предлаже да и чланови Надзорног одбора као и њихови заменици остану исти, што скупштина једногласно усваја.

Пошто је г. инж. Г. Влајинац раније изабран за помоћника секретара Секције Београд, то на његово место за помоћника секретара Главне управе, скупштина бира г. инж. Зденка Диздара.

Састав Главне управе је следећи:

Претседник: инж. Коста Тодоровић

Подпретседници:

др. Фран Бубановић дипл. хем. Милан Тодоровић

Секретар: др. инж. Панта Тутунџић Пом. секр.: инж. Зденко Диздар

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. Панча Настић.

Затим се прелази на следећу тачку дневног реда, о евентуалном смањењу доприноса Главној управи од стране секција. После краће дискусије г. Тодоровић апелује, с обзиром да ће у идућој години друштво имати доста велике издатке у вези са организовањем радова на стандардизацији метода, да доприноси Главној управи остану исти, т.ј. 20.— динара по сваком члану, што скупштина усваја.

Секретар г. Тутунџић чита предлог Буџета Главне управе за радну 1936/37 год. који гласи:

За организовање скупштине	1.500.—
За административне трошкове Главне управе . . .	1.000.—
За издатке Ужег одбора при Главној управи . . .	1.500.—
Свега дин.	4.000.—

Скупштина прима предлог. Затим г. Тутунџић чита предлог секције Скопље за спајање хемиских друштава у нашој земљи. По овом предлогу настаје дискусија.

Г. др. Ст. Михолић констатује да разговори о спајању хемиских друштава трају већ 10 година и до данас није ништа постигнуто. Сматра да би најбоље било да се ово питање за сада стави у акта.

Г. Тодоровић износи у кратко историјат преговарања за спајање друштава. Мишљења је да се по овој ствари моментално не може ништа учинити, јер су и у самом Југословенском хемиском друштву — Загреб, наступиле знатне промене. Моли скупштину да ову тачку скине са дневног реда и пређе на следећу. Скупштина једногласно усваја предлог г. Тодоровића.

Г. инж. В. Ивковић чита свој предлог, апелујући на Главну управу да она издејствује код надлежних материјално побољшање хемичара-државних чиновника запослених у хемиским лабораторијама, с обзиром на напорну и по здравље опасну службу. Мишљења је да би скупштина требала његов предлог да прихвати као резолуцију.

Г. Тодоровић прихваћа у име Главне управе предлог г. Ивковића као сугестију, с тим да се првенствено поради на томе да сви хемичари чији је рад у лабораторији скопчан са опасношћу по здравље и живот добију специјалан додатак.

Г. дипл. хем. Р. Максимовић из Крушевца моли да се поради не само на материјалном побољшању хемичара, већ да се предвиде и специјалне премије за хемичаре у случају инвалидитета или смрти.

Г. др. Д. Кениг из Скопља говори о мешању ветеринара, фармацеута-апотекара, лекара, агронома итд. у област рада хемичара, истичући нарочито питање специјализовања хемичара за испитивање животних намирница, и моли да се хемичари заштите од нехемичара.

Г. Тодоровић предлаже г. Кенигу да горе изражене жеље у виду писмене претставке изволи доставити Главној управи која ће се трудити у колико је то практично могуће да их и спроведе.

На предлог г. Тодоровића идућа годишња скупштина Хемиског друштва Кр. Југослав је одржаће се у Скопљу, што скупштина једногласно прихваћа.

Г. Кениг захваљује у име секције Скопље на указаној пажњи што ће се идућа годишња скупштина одржати у средишту њихове секције.

Скупштина је закључена у 12:35 часова

У 18.15 час. заказан је састанак чланова друштва и полазак са београдске жељезничке станице на екскурзију у Јагодину и Параћин.

Стандардизација метода и утврђивање услова за хемиско-техничка испитивања

ОД

В. М. Митровића *)

Госпође и господо колеге,

Хемиско-техничка испитивања најразноврснијих продуката све се више развијају у нашој земљи, а број хемичара, који се бави овом врстом испитивања, непрестано расте, те је данас достигао завидну цифру. Већина хемичара у току свога рада осетила је недостатак нормираних метода за поједина техничка испитивања и то нарочито у случајевима, када резултат рада непосредно зависи од изабране методе. Долазило је више пута до непотребних, незгодних и мучних спорова само због тога, што је једна лабораторија, односно један хемичар, радио по једној, а други по другој методи. И ма да су резултати, с обзиром на изабране методе, били исправни, сама појава спора и дискусија о тачности односно нетачности испитивања, давала је погрешну слику целој ствари и бацала ружну и немилу сенку на рад хемичара, а посредно и на цео хемиски staleж. Потребно је подвући, да се код нас у резултатима испитивања, у већини случајева, дају само нађени резултати, без ознаке методе по којој је рађено. Због тога је тешко лајцима, који решавају о хемиским споровима, или који су непосредно у њима заинтересовани, објаснити откуда потичу неслагања у резултатима испитивања. Исто је тако тешко по неки пут објаснити разлике у резултатима, које се крећу у границама допуштених аналитичких грешака. Не могу лајци да схвате, да у једној позитивној дисциплини, као што је хемија, може да дође до разлике у резултатима, а да за те разлике нису криви хемичари, који су испитивања вршили. И сва умесна објашњења од стране хемичара свODE се у овоме случају: на празне изговоре, који треба да покрију неспособност у раду, или намерно удешавање, односно намерно стварање спорова.

Но не само да је долазило до сукоба између хемичара са једне и лајка са друге стране, него је понекад долазило до сукоба и између самих хемичара, па чак и између појединих лабораторија. Свако је бранио своје

*) Реферат који је прочитао г. инж. В. Митровић на главној годишњој скупштини Хемиског друштва Краљ. Југославије, одржане 7 јуна 1936 год. у Београду.

гlediште, односно своју методу. Тиме је стварана „зла крв“ између хемичара, а истовремено је и заједнички углед хемичара због ових спорова страдао. Треба се само сетити једног спора између хемичара двеју лабораторија, који је расправљен пред судом и који се односио на методу рада код испитивања и тачност добивених резултата. И можете замислити, колико је било непотребне дискусије између правника и хемичара док је цела ствар окончана. Први су требали да дискутују и донесу одлуку о једном хемиском спору, чију суштину не познају.

Да покушамо у кратким потезима, да прикажемо рад на хемиско-техничким испитивањима у нашим лабораторијама. Свака од лабораторија за испитивања, која улазе у ужи делокруг њиховог рада и која се врше у знатном броју, има своје изабране и разрађене методе, по којима та испитивања врши. За повремена испитивања, или сасвим нова, која још нису рађена у лабораторији, хемичар по своме нахођењу из литературе, која му стоји на расположењу, или на основу личног искуства, бира методу. Често мора да се ради брзо, те нема довољно времена за критично посматрање и контролисање метода, које му стоје на расположењу. Под оваквим условима рада могуће је, да хемичар, због недовољне литературе, или недостатка личног искуства, или најзад због брзог рада, погрешни. Ова грешка шкоди лично њему, лабораторији у којој ради и најзад свима хемичарима, јер се појединачне и случајне грешке веома често пребацују на цео сталеж. Међутим, код позитивних и тачних прописа стандардизованих метода, које би биле удешене за наше прилике, све ово би отпало. Искуство стечено испитивањима појединих продуката у нашим лабораторијама, које се поглавито баве испитивањима те врсте, и прописи из стручне литературе, могу да се пренесу и у утврђене методе. Сваки хемичар ће са релативно мало труда, доћи до резултата, који се међусобно слажу.

Поједина државна надлештва, која у своме подручју имају лабораторије за хем.-тех. испитивања, дају у последње време поред техничких услова за набавку материјала и тачне прописе за испитивања. Само издавање ових прописа, олакшало је рад код испитивања, а број хемиских спорова, који су до издавања прописа за испитивање били многобројни, сведен је на минимум.

Свако надлештво, или чак и свака лабораторија из једног надлештва, ако их има више, прописује своје методе рада. И има случајева да се за исту врсту испитивања код разних установа, или код разних лабораторија једног надлештва, издају различити прописи за испитивања.

У израђивању метода за испитивање и техничких услова често учествују и нестручна лица, или се ради без довољно студије и разумевања. По некада су прописи за испитивања и технички услови нејасни, неодређени, па чак и неизводљиви. Од младога хемичара, који је тек почео са практичним радом, понекад се тражи да изради техничке услове и прописе за испитивања која не познаје. Не даје му се довољно времена ни могућности, да ствар добро простудира и он на основу недовољне литературе, често у сарадњи са нестручњацима, израђује цео посао на дохват. Сасвим је разумљиво да код оваког начина рада може да дође до

трубих грешака, јер је израда техн. услова и метода за испитива а деликатна и тражи дубоко познавање ствари и велику рутину.

Да узмемо само неколико примера.

У прописима једног министарства за фракциону дестилацију бензина по Енглеру стоји да до одређене температуре треба да предестилише 100%. Свакоме је познато, да је таква дестилација и теориски немогућа. Природно је, да су и овакви прописи за хемичара јасни, јер он 100% мора да тумачи као крај дестилације. Али хемичар, у своме извештају, даје бројне резултате испитивања, а код ових не може да напише 100%, него неки други мањи број. Административно лице, које решава да ли је материјал исправан, или не; у овом случају доноси негативну одлуку и ако је она бесмислена. Та негативна одлука погађа хемичара и лабораторију, у којој је вршено испитивање, потпуно неправедно. Каже се: не знају шта је фракциона дестилација?

За други пример могу да послуже услови истог министарства за конзистентну маст, која сме да садржи до 4% воде. По условима се тражи тачка запаљивости у отвореном суду по Маркусону и ако је ову немогуће тачно одредити. Нити она има каквог практичног значаја. Конзистентна маст са 4% воде толико се пени приликом загревања, да највећи део излази из теглице. Тачка запаљивости, када се евентуално добије потпуно је произвољан број, али и поред тога она се увек одређује, јер се то условима тражи.

Може се лако објаснити откуда је дошло до обеју грешака. У првоме случају „крај дестилације“ замењен је са 100%, јер се мислило приликом израде прописа, да када све треба да предестилише, то мора да буде 100%. У другоме случају конзистентна маст је мазиво, а код мазива, мислило се, потребно је одредити тачку запаљивости.

Да узмем још један конкретан пример из кога ће се најбоље видети да су потребне одређене заједничке методе за испитивања. Тиче се одређивање пепела код угља. На први поглед изгледа, да је непотребно нормирати методу за одређивање пепела. Али није тако. Као пепео угља може да се узме остатак после жарења на преко 1000° до константне тежине или као остатак, који је добивен жарењем до одређене температуре и после одређеног времена. Жарењем у другом случају треба да сагори само органски део, а да не дође до распадања карбоната, односно до делимичног испаравања алкалија. Оба нанича рада описана су у стручној литератури и оба могу бити изабрана за стандардизовану методу. Разлике у резултатима по овим методама за исте угледи, знатно су веће од допуштених аналитичких грешака.

Осим датих примера, могао бих навести и масу других, који показују потребу заједничких утврђених прописа за хемиско-техничка испитивања, а исто тако и примера погрешних метода за рад, или техничких услова са којима се данас ради. Али не бих желео колеге да замарам, јер већина има читаву збирку својих, сличних примера.

Да још више подвучем потребу утврђених заједничких метода за испитивања поменућу следеће: пре неколико година рафинерије нафте из Румуније, преко свога претставника, обратиле су се нашем Заводу са молбом, да им да Југословенске стандардизоване методе за испитивања

продуката добивених прерадом нафте. Нисмо могли да им изађемо у сусрет, јер методе по којима се ради у нашем Заводу нису опште и заједничке. Наши технички услови за набавку различитог материјала и методе за испитивање, шаљу се у иностранство приликом поруџбина робе и тражења оферта. Ја знам неколико случајева, код којих предузећа из иностранства, у појединим случајевима недају обавезу за испоруку због погрешних, претераних, или чак и немогућих техничких услова и прописа за испитивање. Сви они увек пристају, да се врши испитивање по нормама њихових земаља. Чак и државна надлештва, када врше непосредно набавке из иностранства пристају, и поред својих услова и прописаних метода за испитивање, на услове држава из којих врше набавку. Далеко би ме одвело, ако би вам и за ово дао и конкретне доказе.

Према томе и у интересу угледа наших хемичара у иностранству, јер се са правом претпоставља да они раде техничке услове и прописе за испитивања, ма да то није увек случај, треба да имамо добре и исправне стандардизоване методе.

Израда и избор најпогоднијих заједничких метода за поједина хемиско-техничка испитивања није ни просто ни лако, као што се обично мисли. Није довољно само преписати поједине ставове из стручне литературе без икаквог критеријума. А још је горе, ако се прописи из стручне литературе тумаче на свој начин, без познавања и довољно искуства. Мора се водити рачуна и о томе да наше норме морају бити јасне, просте и разумљиве и за лајке, који код нас решавају о чисто хемиским проблемима. Оне најзад, што је особито важно, морају бити прилагођене нашим приликама и организацији наших лабораторија.

Моје је дубоко уверење да чланови Хем. Друштва Краљ. Југославије и њихово Друштво могу да израде добре и исправне прописе заједничких метода за хем.-техн. и питивања. Организовање целог посла треба да спроведе Главна управа. Ми хемичари, чланови Друштва, морамо управити помоћи да овај корисни и велики задатак изврши. Тиме свршавамо један чисто наш хемиски посао, који ће да донесе позитивне користи и нама појединцима и нашем staleжу и Хемиском Друштву Краљ. Југославије, па и самој нашој земљи.

Извештај секције Београд.

Београдска секција Хемиског Друштва Кр. Југославије одржала је 3 априла 1936 своју редовну главну скупштину, на којој је управа секције поднела извештај о раду у 1935 год.

Секцији, која је од главне управе друштва примила у дужност, да издаје друштвени часопис, издала је у прошлој години Гласник у четири свеске са 15 оригиналних научних радова експерименталног карактера, једним рефератом, једним некрологом и 2 извештаја на укупно 246 страна. Према 1934 години остао је број оригиналних научних радова исти, док се број страница повећао са 230 на 246.

Број чланова београдске секције, који је прошле године износио 230, повећао се за 10 чланова, па сад износи 240.

У прошлој друштвеној години одржала је београдска секција 8 редовних месечних седница, на којима је одржано 9 предавања. Предавали су: проф. др. Сениша Станковић „Улога калцијума у животу балканских језера“; проф. др. Панта Тутунџић „Једновремена поларизација радних катода“; инж. Велибор Митровић „О швеловању алексиначког угља“; проф. др. Никола Пушин „Актуелна питања из области заштите од бојних отрова“; проф. др. Панта Тутунџић „Галванометриско одређивање олова“; проф. др. Никола Пушин „О склоностима од нападаја из ваздуха“; др. Станко Михолић „Тешки метали у природним минералним водама“; инж. Велибор Митровић „Квантитативно одвајање хрома од гвожђа и алуминијума“ и проф. др. Панта Тутунџић „Електроспроводљивост минералних вода Рогашке Слатине“.

Београдска секција изабрала је одбор за сталешка питања, који је секцији поднео извештај на VI. редовној седници одржаној 15 јануара 1936 и предложио, да друштво поради: 1.) Да се у дипломама доктората филозофије, које би према новој уредби могли да постигну магистри фармације, означе, да је докторат постигнут на основу допуског рада од два семестра и положених испита, а у вези са раније постигнутом титулом магистара фармације и то стога, да се истакне разлика према оним хемичарима, који су кроз читавих осам семестара радили на хемији т.ј. да се ови доктори не би могли сматрати као доктори филозофије, већ као доктори фармације. 2.) Да се од кандидата за стручњаке за животне намирнице не тражи више, да су на универзитету похађали предавања и вежбе из хемије намирница за живот. 3.) Да одговорни стручњаци код фабричког израђивања лекова могу бити и хемичари. 4.) Да се поради код Министарског савета у циљу доношења једног ауторитативног тумачења, да се под квалификованим хемичаром у смислу постојећих законских прописа уз инж. хемије и технологије и др. хем. увек имају сматрати и дипломирани хемичари филозофског факултета. 5.) Да се Закон о устројству војске и морнарице допуни у том правцу, да уз звање инжењера-официра и доктори филозофије (хемије) и дипломирани хемичари добију право, да постану хемичари-официри. Секција је усвојила све предлоге одбора.

Из извештаја благајника види се, да је благајна секције примила укупно дин. 32.520 према дин. 11.942 прошле године а издала дин. 32.287 према дин. 19.004.70. У издатак ове године треба урачунати и пренос фон-

дова пок. Марка Леко и Ђорђа Бугарског на главну управу у суми од 9.428, тако да је у ствари потрошено дин. 22.859. Са скупљањем чланских улога ишло је нешто боље него прошле године, јер је скупљено свега дин. 11.995, према дин. 10.140 прошле године. Салдо износи 11,915.99 према 11,682.86 прошле године. Само је овогодишњи салдо готовина, која може да се потроши, а у прешлогодишњи је ушла и сума фондова у износу од дин. 5000.

На скупштини је једногласно изабрана нова управа:

Претседник: инж. Душан Томић

Подпретседници:

др. Александар Леко

инж. Милутин Вукадиновић

Секретари:

др. Станко Михолић

инж. Гојко Влајинац

Благајници:

инж. Велибор Митровић

инж. Душан Исаковић

Чланови управног одбора:

дипл. хем. Даница Бајић

инж. Слободан Којић

др. Александар Даманскиј

др. Вукић Мићовић

др. Дејан Делић

др. Момчило Мокрањац

инж. Павле Христић

инж. Ђорђе Николајевић

инж. Марко Инђић

дипл. хем. Ангелина Пујић

инж. Властимир Ивковић

инж. Миодраг Стајевић

дипл. хем. Нићифор Јовановић

дипл. хем. Александар Струнцић

дипл. хем. Светозар Јовановић

др. Панта Тутунџић

Чланови надзорног одбора:

Претседник: дипл. хем. Светолик Дреновац

проф. Аца Станојевић

дипл. хем. Миша Николић

Редакцијони одбор:

Уредник: др. Никола Пушин

Пом. уредника: др. Радивоје Живадиновић

Секретар: инж. Ђорђе Димитријевић

Чланови:

др. Фран Бубановић

др. Александар Леко

др. Макс Самец.

За делегате Београдске секције на главној скупштини друштва у Београду изабрани су: дипл. хем. Светолик Дреновац, инж. Владета Гајић, инж. Павле Христић, инж. Стеван Илић, инж. Душан Исаковић, инж. Властимир Ивковић, др. Павле Јовановић, др. Александар Леко, инж. Иванка Николајевић, др. Никола Пушин, дипл. хем. Даница Станковић, др. Влада Седелиновић, инж. Миодраг Стајевић, проф. Аца Станојевић и инж. Милутин Вукадиновић. За заменике делегата изабрани су: инж. Миро Арсенијевић, инж. Љубица Арсић, дипл. хем. Даница Бајић, инж. Милена Берић, др. Дејан Делић, инж. Андрија Главаш, инж. Марко Инђић, дипл. хем. Светозар Јовановић, др. Момчило Мокрањац, инж. Ђорђе Николајевић, др. Радомир Николић, дипл. хем. Ангелина Пујић, дипл. хем. Алекса Струнцић и инж. Драгутин Урошевић.

Извештај секције Крушевац-Обилићево.

После одржане секцијске годишње скупштине, секција је била врло ангажована око организовања годишње скупштине Хемиског друштва Кр. Југославије, која је одржана у Крушевцу 23 јуна 1935 године. Да би колеге који су присуствовали скупштини могли прегледати хемиску индустрију у Крушевцу, секција је организовала посету свих фабрика завода „Обилићево“, фабрике плавог камена „Жупа“ као и фабрике сапуна „Мерима“.

И у току прошле године дејствовала је секција да би побољшала положај својих чланова, нарочито оних запослених у заводу „Обилићево“, као и на решењу питања додатка на опасну службу.

У последње време секција је ступила у везу са друштвом Црвеног крста и Аеро-клубом, с намером да заједнички пораде на обавештавању становништва о хемиским нападним сретствима. Тако је на предлог секције овдашњи одбор Црвеног крста одлучио да о свом трошку подигне једну гасну собу, у којој би се приказала хемиска нападна сретства на бази експеримената.

На дан 21 марта 1936 год. секција је одржала своју годишњу скупштину.

За дел гате за годишњу скупштину Хемиског друштва Кр. Југославије одређени су од стране секције гг. инж. Тома Максимовић и дипл. хем. Милан Тодоровић. Из извештаја благајника се види да секција располаже са 1.760,50 динара.

На скупштини је једногласно изабрана нова управа:

Претседник: инж. Тома Максимовић

Подпретседник: дипл. хем. Милан Тодоровић

Секретар I: инж. Стеван Гајић Секретар II: инж. Миховил Бабић

Благајник: инж. Милија Ненадовић

Надзорни одбор:

Претседник: инж. Живојин Цветковић

Чланови:

инж. Никола Караиван дипл. хем. Панча Настић

Извештај секције Скопље.

Рад у току прошле године у главном се састојао из конституисања и организовања секције. Пошто је обавештена Главна управа Хемиског друштва Кр. Југославије у Београду о конституисању секције у Скопљу, одштампана су правила по угледу на правила београдске секције и иста оверена код полиције, чиме је секција постала пуноправно тело.

На писмени позив секције већина колега из Косовске Митровице приступила је у чланство, тако да секција сада има 35 чланова. За чланове велике добротворе уписали су се положивши по 500.— динара благајни секције: Alatini Mines Ltd. и др. К. Ставрић, а за ванредног члана фирма „Јефтиноћа“.

На дан 22 марта 1936 одржана је годишња скупштина секције Скопље.

У току године Управни одбор је одржао 9 седница, на којима су решавани текући послови.

Из извештаја благајне се види да секција располаже са 1123.— дин. који се налазе на текућем рачуну код Поштанске штедионице и 377,80 дин. у готовом, што чини укупно 1500,70 динара.

За годишњу скупштину Хемиског друштва Кр. Југославије која ће се одржати 7 јуна 1936 год. у Београду секција је делегирала: г. др. Д. Кенига и г-цу Р. Ивановић,

Састав управе секције је следећи:

Претседник: др. М. Рћ. Крста Ставрић

Подпретседник: др. Дезидер Кениг

Секретар: дипл. хем. Радмила Ивановић

Благајник: др. Јосиф Јанчуловић

Надзорни одбор:

дипл. хем. Ђура Микиељ

дипл. хем. Синиша Војиновић

С п и с а к

чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије

Секција Београд.

1. Алтарац Силвије, др., Пантовчак 2, Загреб.
2. Анђелковић-Драгићевић Јованка, 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. Балканска ул. 12, Београд.
11. Бељајев Никола, инж. Видовданска ул. 31, Београд.
12. Бељајев Сергије, инж. Зајечар.
13. Берић Милена, инж., Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул., Београд.
14. Бесарић Риста, др. инж. Пољопривредни фак. Београд — Земун.
15. Биримиша Божа, инж. Дом Народнoг Здравља, Пећ.
16. Благојевић Богдан, инж. Студеничка 41, Београд.
17. Божовић Јован, инж. Младо Нагоричанска ул. 15, Београд.
18. Борисављевић Петар, дипл. хем., Кр. Милана 6, Београд.
19. Бошковић Наталија, инж. Од. Царина, Мин. фин. Драгачевска ул. 27, Београд.
20. Брунети Владимир, проф. Унив., Косовска 14, Београд.
21. Бубановић Фран, проф. Унив., Медиц. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
22. Бујас Фрањо, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
23. Бујас-Јанковић Станка, дипл. хем., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез. Ст. Монопол 7, Београд.
24. Вајић Божидар, др. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
25. Валдман Јован, дипл. хем. О. Х. Л., Југовићева ул. 1, Београд.
26. Васиљевић Коста, инж. Београдски Водовод, Београд, Беле воде.
27. Вељковић Радомир, инж. Капетан Мишина 20, Београд.
28. Венгер Леополд, инж. Вајфертова пивара, Београд.
29. Влајинац Гојко, инж., Крунска ул. 63, Београд.
30. Вукадиновић Милутин, инж. Х. Л. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7, Београд.
31. Вукобратовић Петар, инж. Ливница Браник, Александрова ул. 150, Београд.
32. Вулић Персида, проф. Венизелосова ул. 33, Београд.
33. Гајић Владета, инж. Кондина ул. 13, Београд.
34. Главаш Андрија, инж. Хем. Лаб. Мин. војске и морн. Београд.

35. Грегорић Душан, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
36. Грегорић Олга, инж., В. Т. З. Крагујевац.
37. Громовић Ђура, инж. В. Т. З. Крагујевац.
38. ~~Д~~јаманскиј Александар, др. Кн. Милетина 49, Београд.
39. Дежелић Младен, др. Хем. Лаб. Универзитета, Штротсмајеров тр. 14, Загреб.
40. Делић Дејан, др., Пољопривредна Станица, Београд—Топчидер.
41. Демајо Аврам, инж. Држ. Кож. Шк., Високо-Сарајево.
42. Диздар Зденко, инж., Дубровачка ул. 4, Београд.
43. Димитријевић Ђорђе, инж., Хаџи Рувимова 19, Београд.
44. Драговић Лепосава, инж., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
45. Дреновац Светолик, дипл. хем., Г. Дир. Царина, Мин. Фин., Милоша Великог, Београд.
46. Дрозин Алексије, дипл. хем., суплент гимн. Подгорица.
47. Друешка Олга, дипл. хем., В. Т. З. Крагујевац.
48. ~~Ђ~~аја Иван, проф. Унив., др., Физиолошки Завод Унив-та, Краљев Трг. Београд.
49. Ђелинео Стеван, др. Физиол. инст. Унив-та, Београд.
50. Ђорић Јелена, др. инж., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
51. ~~Ж~~ивадиновић Радивоје, др., Јованова 28, Београд.
52. Живановић Светислав, инж., В. Т. З. Крагујевац.
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. Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
58. Златановић Јован, инж., Ср. Техн. Школа. Сарајево.
59. Зупањец Рада, инж., Хигијенски Завод, Бања Лука.
60. ~~И~~вановић Василије, инж., фабр. шећера, Бели Манастир.
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., Жељезн. радионица. 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 Трерџа Mines Ltd. Звечан.
69. Инђић Марко, инж., Струмичка 50, Београд.
70. Исаковић Душан, инж., Х. Л. Дир. Држ. Ж., Ст. Монопол 7, Београд.
71. Јанчић Милош, кап. I кл. Гл. Војна Болница. Београд.
72. Јелисавчић Илија, инж., Кнез Данилова ул. 59, Београд.
73. Јовановић Божидар, инж., Мин. Саобраћаја, Београд.
74. Јовановић Бора, инж., Солана Крека, Тузла.
75. Јовановић Боровоје, инж., Фабрика Шећера, Београд, Чукарица.
76. Јовановић Драгољуб, проф. Ун. Инст. за Радиологију, Мед. Фак. Бул. Ослобођења 16, Београд.
77. Јовановић Илија, инж., Зорина ул., Београд.
78. Јовановић Милан, инж., Курсулина ул. 31, Београд.
79. Јовановић Нићифор, дипл. хем. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда. Милоша Великог ул. Београд.
80. Јовановић Павле, др. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
81. Јовановић Светозар, дипл. хем., Хем. Инст. Унив. Краљев Трг, Београд.
82. Јуришић-Маршићевић Љубица, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева ул. Београд.
83. ~~К~~абилито Данило, инж. Одељ. Пореза, Мин. Фин. Милоша Великог, Београд.

84. Кановић Миодраг, инж., Г. Дир. Царина, Мин. Фин. Милоша Великог, Београд.
85. Каракушевић Ђорђе, инж., Хигијенски Завод, Нови Сад.
86. Кикић Мерица, инж., Скерлићева ул. 20, Београд.
87. Клинич Ладислав, др. инж., физиол. инст. Универз. Љубљана.
88. Ковач Дезидер, инж. Инд. Уља д. д. Копривница.
89. Ковачевић Олга, дипл. хем., Од. Царин. Мин. Фин., Војводе Драгомира 4, Београд.
90. Којић Слободан, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
91. Колар Драгутин, инж., Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
92. Конфино Самуило, инж., Кр. Петра ул. 71, Београд.
93. Космајенко Константин, инж., Ср. Техн. Школа, Лесковац.
94. Костић Александар, инж., Пиротехника, Сарајево.
95. Кунст Бјанка, инж., Хигијенски Зав. Нови Сад.
96. Јадањ Дионисије, инж., Бријанова ул. 7, Београд.
97. Лалић Милорад, инж., Тополска ул. 5, Београд.
98. Лебедев Сергије, дипл. хем., Хем. Институт Унив., Краљев. Трг. Београд.
99. Леко Александар, проф. Унив., Варшавка 21, Београд.
100. Лешић Ђура, инж. Хем. Лабор., Бор.
101. Лиозин Владимир, дипл. хем., Истарска 30, Београд.
102. Лисовски Михајло, инж., Кр. Милутина 39, Београд.
103. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг, Београд.
104. Лукић Емилија, дипл. хем. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1, Београд.
105. Мавренчић Александар, инж., Мин. трг. и инд. Београд.
106. Максимовић Радивој, дипл. хем. Инсп. Зем. Одбране, Београд.
107. Макуц Олга, др., Гундулићева 31, Загреб.
108. Макуц Јосип, проф., Гундулићева 31, Загреб.
109. Марјановић Божић, инж., Мирочка 5.
110. Марић Михајло, дипл. хем., Катићева 4, Београд.
111. Марјановић Божа, инж., Солана Крека, Тузла.
112. Марковић Зора, инж. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
113. Матавуљ Петар, проф. Унив., Хем. Инст. Мед. фак., Бул. Ослобођења 16, Београд.
114. Матић Радомир, инж. фабрика дувана, Ниш, Црвени Крст.
115. Маширевић Ђорђе, инж., фабрика хартије, Вевче, Дравска бан.
116. Медић-Милошевић Никосава, дипл. хем., Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25, Београд.
117. Микшић Јосип, др., Мед.-Хемиски Завод, Загреб, Шалата.
118. Милетић Љубомир, инж., Тиршова 5, Земун.
119. Милић Миленко, дипл. хем. Миодрага Давидовића 28, Београд.
120. Милојковић Бранко, дипл. хем., Благојев Камен, п. Кучево (Св. Варвара).
121. Мирков Корнелије, инж., Цара Николе 31, Нови Сад.
122. Митровић Велибор, инж., Кнез Данилова 15/1, Београд.
123. Митровић Љубиша, инж., Митровица, Трепца Mines Ltd. Звечан.
124. Митровић Никола, инж. Хем. Лаб. Држ. Монопола, Клемансоа ул. Београд.
125. Михајловић Бисенија, инж. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.
126. Мићовић В. М. др. Хем. Лабор. Унив., Краљев Трг, Београд.
127. Михолић Станко, др., Његошева ул. 59, Београд.
128. Мицић-Лебедев Зорка, дипл. хем. Држ. Хем. Лаб., Краља Милутина 25, Београд.
129. Мицић Д. Обрад, инж. француске републике 21. Ниш.
130. Младеновић Милош, др., Хем. Институт, Штротсмајеров Трг, 14, Загреб.
131. Младеновић Милутин, инж., Страхинића бана 68. Београд.
132. Мокрањац Момчило, др., Народна банка, Београд.
133. Мундрић Глиша, др., Хем. Лаб. Упр. Монопола, Београд.
134. Њавра Карло, инж., Карађорђева 7, Вршац.
135. Најгебауер Виктор, инж. Пољопр. Станица, Топчидер, Београд.

136. Николајевић Војислав, инж., Хем. Лаборатор. Команде Ваздухопловства, Земун.
137. Николајевић Ђорђе, инж., Хилендарска 25, Београд.
138. Николајевић Иванка, инж., Опш. Хем. Лаб., Југовића 1, Београд.
139. Николајевић Стеван, инж., Хем. Лаб. Д. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
140. Николић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Рула, Милоша Великог Београд.
141. Николић Вељко, др. инж., Андре Николића 17, Београд.
142. Николић Данило, инж., Дестилација нафте, Цапраг.
143. Николић Даринка, инж. Хекторовића ул. 4. Београд.
144. Николић Мирослав, дипл. хем. Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова ул. Београд.
145. Николић Предраг, инж. Фабрика Тканина, Параћин.
146. Николић Радомир, др., Хекторовића ул. 4. Београд.
147. Николић Стеван, др., Пољопривредни факултет. Земун.
148. Николиш Миодраг, инж..
149. Нинић Никша, инж., Хем. Лабор. Г. Држав. Желез., Ст. Монопол 7. Београд.
150. Новаковић Вуксава, дипл. хем., Хем. Лаб. Држ. Желез., Ст. Монопол 7. Београд.
151. Олејников Фјодор, инж., Лаб. Мин. Грађевине, Београд.
152. Павловић Милош, инж., Selection Trust, Косовска Митровица.
153. Пајевић Милан, инж., Страхињина Бана 69, Београд.
154. Пастељ Владимир, професор гимназије, Лесковац.
155. Пејчић Драгомир, инж., Маршал Пилсудски ул. 49, Београд.
156. Петрак Слава, инж. Тегрџа Mines Ltd. Звечан.
157. Петровић Божидар, др. Ген. Дир. Цар. Мин. Фин., Милоша Великог ул., Београд.
158. Петровић Ђорђе, инж., фабрика Бата, Борово.
159. Пешић Бранко, др., Мин. Пољопривреде, Београд.
160. Пинтер Томислав. др. Мед. Хем. Завод, Загреб. Шалата.
161. Подбрежник Фран, др., Поенкареова ул. 25/IV, Београд.
162. Поповић Атанасије, инж., Београд.
163. Поповић Божидар, инж., Београд.
164. Поповић Бранко, инж., Борски рудник, Бор.
165. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд.
166. Поповић Петар, дипл. хем. Ср. Техн. Школа, Бранкова 30, Београд.
167. Прикић Брана, инж., Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
168. Прикић Душан. инж., Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
169. Протић Драгиња, инж. Упр. за Зашт. Индустр. Свој. Мин. Трговине, Милоша Великог, Београд.
170. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.
171. Пујић Ангелина, дипл. хем., Ђуре Даничића, 13, Београд.
172. Пушин Никола, професор Универ., Молерова 54, Београд.
173. Раденовић Иван, дипл. хем.. Кос. Митровица, Тегрџа Mines Ltd. Звечан.
174. Радоичић Милка, инж., Грлица 6, Сарајево.
175. Радојевић Оливера, инж., Карнегијева ул., Београд.
176. Радоњић Љубинка, инж., Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.
177. Рајтер Иван, проф., Загреб.
178. Ракар Златко, инж., Београд.
179. Ранчић Правдољуб, инж., Лаб. Мин. Грађевина, Београд.
180. Рашајски Славко, инж., фабрика Теслић — Сисак.
181. Режек Адолф, дипл. хем., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
182. Ршовска Једвига, др., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Београд, Ст. Монопол 7.

183. Риковски Илија, др., Хем. Инстит. Пољопр. факултет, Земун.
184. Ристић Слободан, дипл. хем. Физ. Хем. Зав. Ун-та, Београд.
185. Ружичка Стеван, др., Београд.
186. Савић Всеволод, инж., Кн. Михајлова 12, Г. Кон А. Д. Београд.
187. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.
188. Семец Макс, проф. Универ., Љубљана.
189. Седелиновић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Вел., Београд.
190. Сидоренко С., дипл. хем. Дом Народнoг Здравља, Нови Пазар.
191. Симић Душан, инж., В. Т. З., Крагујевац.
192. Симоновић Љубомир, дипл. хем. У. Г. Б. Мутапова 9/1, Београд.
193. Смиђанић Мирољуб, инж., В. Т. З. Крагујевац.
194. Соколовић Адам, проф. Сред. Техн. Школа, Загреб.
195. Солдатовић Радомир, инж., Мин. Војске и Морн., Београд.
196. Сонцов Сергије, инж., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Жел. Ст. Монопол 7, Београд.
197. Стајевић Миодраг, дипл. хем. Хем. Лаб. Мин. Војске и Морнарице, Београд.
198. Стајић Војислав, инж., Загребачка ул. 7, Београд.
199. Станковић Даница, дипл. хем., Одељ. Пореза Мин. Фин., Милоша Вел., Београд.
200. Станковић Синиша, инж., Косте Стојановића 5, Београд.
201. Станојевић Аца, проф., ул. Капетан Завишића (Предграђе Краљице Марије) Београд.
202. Станојевић Јулка, дипл. хем., Упр. за Зашт. Индустр. Свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
203. Станојевић Љубица, др., Капетан Мишина 13, Београд.
204. Стевановић Олга, инж., Страхињића Бана 82/1, Београд.
205. Степановић Стеван, инж.
206. Стефановић Душан, инж., Одељ. Пореза Мин. Фин., Београд.
207. Стефановић Ђорђе, др., Чика Љубина ул. 6/III, Београд.
208. Стефановић Милица, проф. Држ. Трг. Акад., Београд.
209. Стефановић Михајло, инж., Солана Крека — Тузла.
210. Стојановић Озрен, др., Београд.
211. Стојковић Синиша, проф., Рига од Фере ул. 7, Београд.
212. Стојшић Светолик, инж., фабр. шећера — Ћуприја.
213. Стрелцов Лав, инж., Поречка ул. 8, Београд.
214. Струнцић Алекса, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарнице на Сави Београд.
215. Терзић Боривоје, инж., Косте Јовановића ул. 49, Београд.
216. Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића ул. 1, Београд.
217. Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8, Београд.
218. Томић С. Душан, проф. Унив., Румунска ул. 8, Београд.
219. Трајш Ело, Standard Oil Co., Палата Акад. Наука, Београд.
220. Трамер Ернест, инж., Хигијенски Завод, Сплит.
221. Туржански Сергије, студ., Дубровачка ул. 42, Београд (ванредни члан).
222. Тутунџић Панта, др. инж., Козјачка ул. 23, Београд, Сењак.
223. Урошевић Драгутин, инж., Козјачка ул. 17, Београд, Сењак.
224. Феђушкин Алексеј, инж., В. Т. З., Крагујевац.
225. Ферих Матеја, дипл. хем., Хем. Лаб., Штрoсмајеров Трг 14, Загреб.
226. Финци Соломон, инж. др., Јевремова ул. 2, Београд.
227. Жајдуковић Радослав, инж., Бановина, Нови Сад.
228. Хасанагић Омер, дипл. хем., Хем. Лаб. Царин. на Сави, Карађорђева, Београд.
229. Хаџиалић Сафет, инж., Х. Лаб. Држ. Жељ. Сарајево.
230. Хојман Јолан, др., Хем. Лаб. Медиц. факулт. Бул. Ослобођења, 16, Београд.
231. Хоровић Александар, др., Медводе, Дравска бановина.
232. Христић Павле, инж. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.

233. **Џекић** Александар, инж., В. Т. З., Крагујевац.
234. **Џоковић** Радмило, инж., Ломина ул. 57/II, Београд.
235. **Џапкин** Алексије, инж., Водоводна ул. 20, Загреб.
236. **Шварц** Оскар, инж., Вилина Вода 39, фабр. Асфалта, Београд.
237. **Шенборн** Адалберт, инж., Пољопр. Станица. Топчидер—Београд.
238. **Шиђански** Властимир, инж., Цељска ул. 3, Београд.
239. **Шилов** Александар, инж., Луке Вукановића 2, Београд.
240. **Шифер** Александар, др., Палата Риунионе, Београд.
241. **Шљивић** Радовановић Јелена, др., Београд.
242. **Шљивић** Сретен, др. Физ. Зав. Унив., Краљев Трг, Београд.
243. **Шокорац** Драгутин, инж. пуковник, Минист. Војске и Морнарице, Београд.
244. **Шонда** Коста, инж., Косовска ул. 5, Београд.
245. **Шчербаков** Алексије, проф. др. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина, 25, Београд.

Секција Обилићево — Крушевац.

1. **Андрић** Дејан, инж.
2. **Бабић** Миховил, инж.
3. **Белан** Антун, инж.
4. **Бешлин** Стеван, инж.
5. **Будисављевић** Будиша, инж.
6. **Гајић** Стеван, инж. Косовска ул. 22, Крушевац.
7. **Димитријевић** Мита, инж.
8. **Зоц** Гаврило, инж.
9. **Јенић** Чедомир, инж.
10. **Караиван** Николај, инж.
11. **Максимовић** Тома, инж., Расински трг 37, Крушевац.
12. **Ненадовић** Милија, инж.
13. **Павлетић** Кајетан, инж.
14. **Павковић** Живан, инж.
15. **Пауновић** Милојко, инж.
16. **Руковић** Грга, инж.
17. **Скубиц** Карло, инж.
18. **Степановић** Рудолф, инж.
19. **Стојановић** Првислав, инж.
20. **Тежак** Божа, инж.
21. **Тодоровић** Милан, дипл. хем. Кр. Милана, Крушевац.
22. **Царић** Јурај, инж.
23. **Цветковић** Живојин, инж., Обилићева ул. Крушевац.

Секција Скопље.

1. **Ашери** Елио, аптека „Вардар“ Скопље.
2. **Благонатеждин** Василије, проф. Учитељ. школе, Престононасл. Петра 45, Скопље.
3. **Војиновић** Синиша, проф. Вел медресе. Кр. Александра ул., Скопље.
4. **Гаон** Мојсие, Стов. хромних руда Моис Асео, Урошевац.
5. **Еднер** Хран, Алатини, Радуша—Ханријево.
6. **Ивановић** Јаков, проф. Учитељ. школе, Скопље.
7. **Ивановић** Радмила, Хигијенски завод, Скопље.
8. **Јанчевски** Никола, Војно-Технички Завод, Ханкријево.
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. Микиел Ђура, проф., Вучитрнска 14-II, Скопље.
 15. Пиртошек Фридрих, инж., Алатини, Радушa—Ханријево.
 16. Поповић Александар, Главна царинарница, Скопље.
 17. Ставрић Крста, Војводе Мицка ул. Апотека „Нада“, Скопље.
 18. Стефановић Стева, фабр. сапуна „Аеро“, Скопље.
 19. Томић Ђирило, Учитель 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 изvole 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, 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 klišea, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

Svaki autor dobija besplatno 50 *posebnih otisaka* svoga članka. Autori, koji bi hteli da dobiju veći broj posebnih otisaka, neka izvole staviti svoj zahtev na korekturi.

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 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.

с 2-7 complete in 4 nos.

R 6544

Поштарина плаћена у готову.

Књига 7.

1936.

Свеска 2, 3 и 4.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:

др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:

инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

Редакција:

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

Rédacteur en chef:

Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:

Dr. R. D. ŽIVADINović.

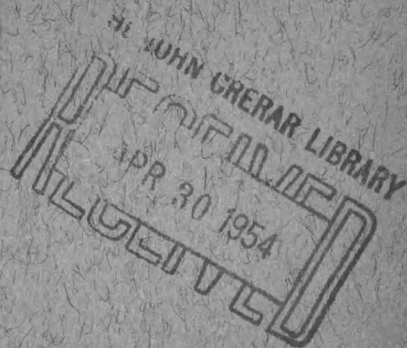
Secrétaire:

Ing. Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

Rédaction:

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

БЕОГРАД
1936



„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 Пеловића-Требињца.

С А Д Р Ж А Ј:

	Стр.
Mladen Deželić: О питању повећања концентрације теške воде и обичној води фракционаном кри- стализацијом	65
Н. А. Пушкин: Бинарни системи који садрже $AsBr_3$ као компоненту	73
Драгољуб Милосављевић: Van der Waals-ова и Cla- usiус-ова једначина стања материје	79
Драгољуб Милосављевић: О једначини стања ствар- них гасова	87
Mladen Deželić: Molekularni spojevi pirollovih derivata .	91
Ј. Хубен и Р. Д. Живадиновић: О естрима имино- угљене киселине, имино-тиол-, оксимино-ти- ол- и дитио-мравље киселине	115
Stanko Miholić: Biohemija joda	133
Панта С. Тутунџић: Електрична спроводљивост природних минералних вода III. Минералне воде: Буковичка Кнез Милош, Паланачка, Ломничка и Младеновачка	141
Реферати:	
S. Miholić: Kondenzovana materija	149. —
Н. А. Пушкин: Специфична реакција на $\beta\beta'$ - дихлор-диетил-сулфид (иперит)	153. —
А. Леко: О хидрогенацији примарног катрана под разним условима	156. —
М. Ж. Инђић: Нови начин проучавања особина угља	157. —
М. Б. Пајевић: Нове брзе методе за анализу цемента	159. —
Paul H. Prausnitz: О novijoj aparaturi za kemijske laboratorije s osobitim obzirom na staklene filtre	160.
Spisak časopisa i njihovih skraćenica	164
Errata	166
Некролог: † Мирослав В. Николић	167

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

Књига 7.

1936.

Свеска 2, 3 и 4.

О питању повећања концентрације теške воде у обичној води фракционаном кристаллизацијом

од

Mladena Deželića

У једној сам ранијој радњи¹⁾ закључио, на основу властитог експерименталног материјала, а у складу с истраживањима неких аутора²⁾, да неће бити могуће одијелити фракционаном кристаллизацијом теšku воду од lake из њихове природне смјесе. До тога сам закључка дошао истражујући кривуље охлађивања смјеса у систему D_2O-H_2O . Све су те кривуље биле истог облика, који је карактеристичан за чисте твари. Одатле сlijеди, да H_2O и D_2O стварају непрекидни низ мјешовитих кристала.

Разни су истраживачи³⁾ држали, да ће им успјети повећати концентрацију теške воде фракционаном кристаллизацијом, јер су талишта H_2O (0°), HDO ($2,1^\circ$) и D_2O ($3,8^\circ$) прилично различита.

Ако бинарни систем ствара мјешовите кристале (круте отопине) у којем чисте компоненте имају различита талишта, то ће кривуље solidusa и likvidusa бити удаљене за становити износ ступњева, а заједно ће пасти када компоненте имају исто талиште. Из праксе је са легурама познато, да се у случају крutih отопина може постићи, уз становите увјете и полагано охлађивање талјевине, повећање концентрације компоненте са вишим талиштем. Према свему томе могло се очекивати, да ће фракционаном кристаллизацијом обичне воде успјети повећати D-концентрацију.

Удаљеност solidus-likvidus кривуља може се теоретски (тер-

¹⁾ М. Дежелић, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **225**, 173 (1935). ²⁾ V. K. La Mer, W. C. Eichelberger a. H. C. Urey, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 248 (1934); H. S. Taylor a. P. W. Selwood, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 998 (1934); G. Bruni, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2013 (1934). ³⁾ G. Bruni, loc. cit. 2; E. S. Gilfillan Jr., Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2201 (1934); E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1302 (1936).

modinamički) izračunati. Diagram stanja $D_2O - H_2O$ i udaljenost solidus-likvidus crta izračunali su *Seltz*⁴⁾, *A. Eucken* i *K. Schäfer*⁵⁾. Potonji su autori izračunali, da maksimalna udaljenost solidus-likvidus krivulja iznosi samo $0,02^\circ$ pri koncentraciji oko 42% D_2O . Već je prije toga upozorio *La Mer* i *Baker*⁶⁾, da računskim putem dobiveni brojevi kao i teoretski predviđeno povećanje teške vode u solidus-fazi, neće odgovarati eksperimentalnim činjenicama. Pitanje: je koliko se razlikuje smjesa D_2O , HDO , H_2O od idealnog stanja. Sigurno neće tu potpuno vrijediti *Raoult*-ov zakon, a udaljenost početka i svršetka kristalizacije (razmak solidus-likvidus crta) ovisiti će i o izmjeničnoj reakciji između krute i tekuće faze, o čemu će naravno ovisiti i povećanje D-koncentracije u krutoj fazi.

Svoje su račune kontrolirali *A. Eucken* i *K. Schäfer* eksperimentalno na taj način, da su istražili proces kristalizacije jedne smjese, koja je sadržavala $37,9\%$ D_2O . U svojoj radnji donasaju sliku krivulje ohlađivanja ove smjese, prema kojoj zapažaju, da se početak i svršetak kristalizacije razlikuje za $0,018^\circ$ (prema teoretski po njima izračunanoj razlici $0,019^\circ$). Da bi mogli konstatovati taj pad na krivulji ohlađivanja poslužili su se spomenuti autori naročitom aparaturom. Temperaturu su mjerili termostupom (bakar konstantan) koji je pokazivao još $1/10000$ stupnja. Ta je diferencija od $0,018^\circ$ još uvijek previsoka, bar u koliko se to iz krivulje spomenutih autora može objektivno razabrati. Ona iznosi bez korekcija $0,01^\circ$.

Spomenuti su istraživaoci držali na temelju teoretskih razmatranja i svog eksperimentalnog nalaza, da će se u ledu ledenjaka (Gletscher) nakupiti veća koncentracija teške vode. Zbog toga su istraživali vodu iz lednika visokih Alpa. Iz njihovih radova slijedi, da sadržaj teške vode u ledenjacima znatno varira. Kod nekih su proba konstatovali vrlo neznatno povećanje D-koncentracije pače i umanjeње, dok su u nekim probama našli relativno znatno povećavanje. Povećavanje D-koncentracije našli su *A. Eucken* i *K. Schäfer* u šiljastim jezicima ledenjaka. Vodu ledenjaka sa Alpa i Kavkaza istraživali su također *Baroni* i *Fink*⁷⁾,

⁴⁾ Seltz, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 307 (1934). ⁵⁾ A. Eucken u. K. Schäfer, Gött. Nachr. math.—phys. Klasse, Fachgruppe III, N. F. **1**, 109 (1935); **1**, 137 (1935). Z. anorg. allg. Chem. **225** 319 (1935). ⁶⁾ V. K. La Mer a. N. Baker, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2642, (1934). ⁷⁾ E. Baroni u. A. Fink, Monatsh. f. Chem. **65**, 386 (1935); **67**, 131 (1935).

pa su našli djelomično povećavanje, a djelomično umanjenje koncentracije teške vode, prema destilisanoj vodi kao standard tekućini. Potonji istraživaoci kažu, da općenito voda koja otječe u doline odnosno led na površini ledenjaka, sadržavaju normalnu ili manju D-koncentraciju, dok ponovno smrznuti led ima povećanu D-koncentraciju.

Povećanje koncentracije teške vode u ledenjacima moramo tumačiti ne samo sa procesom taljenja i ponovnog smrzavanja (razlika u talištima), već također i sa procesom ishlapljivanja (razlika u napetosti para). Tu će međutim vršiti utjecaj vjerojatno i drugi neki faktori.

Svi su ti problemi zahtjevali, da se temeljito istraži ravnoteža u sistemu D_2O-H_2O . Moja je nakana bila, da termijskom analizom istražim krivulje ohlađivanja smjesa u tom sistemu u svim koncentracijama od 0—100% D_2O . Rezultate sam objavio u kratkoj notici već 1935 godine¹⁾. Zbog neslaganja rezultata kod pojedinih istraživaoca ponovio sam neka mjerenja uz sav mogući oprez. Ta su moja mjerenja, koja donošam u eksperimentalnom djelu, potvrdila u bitnosti moje prvobitne navode. Sve dobivene krivulje ohlađivanja imaju sličan izgled. Uvijek se opaža duga stanka pri temperaturi kristalizacije, koja naravno ovisi o količini cjelokupne mase i o brzini ohlađivanja. Iz oblika krivulja ohlađivanja jasno proizlazi, da D_2O i H_2O u kristalizovanom stanju stvaraju neprekidni niz mješovitih kristala. Osobito sam pažnju posvetio određivanju smjesa pri kojima teoretski postoji maksimum u udaljenosti solidus-likvidus-krivulja. Niti sa osjetljivim Beckmann-ovim termometrom nisam mogao primjetiti nikakav interval u temperaturi početka i svršetka kristalizacije, već je naprotiv za vrijeme kristalizacije stajala temperatura nepomično 30 i više minuta. Nakon toga je istom počela temperatura opadati. Prema tome slijedi, da **solidus i likvidus linije praktički padaju zajedno i u dijagramu stanja možemo nacrtati samo jednu crtu**, koja teče od tališta čistog deuterijum-oksida do tališta čiste vode. Upravo zbog toga što te krivulje praktički daju jednu crtu zaključio sam, a držim i danas, da **ne će biti moguće praktički odijeliti tešku vodu od obične vode pomoću frakcionovane kristalizacije**.

To stanovište proizlazi također iz radova koje ću ovde kratko citirati. *La Mer, Eichelberger i Urey*²⁾ istražili su smjesu

¹⁾ loci cit. 2.

koja je sadržavala 41,5% D_2O ($d_{25}^{25}=1,04456$). Za vrijeme od tri sata pustili su da iskristališe uz neprekidno mješanje, trećina smjese. Autori nisu mogli konstatovati nikakove razlike u gustoći između leda i otopine, a nisu mogli primijetiti n kakova većeg pada u temperaturi za vrijeme kristalizacije (3 sata). Primijetili su najveći pad od $0,002^\circ$ što pripada u granice pogreške pokusa. Isto tako nisu mogli postići niti *Taylor* i *Selwood*⁹⁾ povišenje D-koncentracije polaganom kristalizacijom 90%-tne D_2O . Do sličnog je zaključka došao i *Brunt*¹⁰⁾ koji je sa svojim suradnicima pokušao frakcionovanom kristalizacijom obične vode povisiti D-koncentraciju. U novije vrijeme izveli su *E. H. Riesenjeld* i *Chang*¹¹⁾ također pokuse da postignu frakcionovanom kristalizacijom povećanje koncentracije težeg izotopa u običnoj vodi. Pret postavili su, da su eventualni negativni rezultati pri ovakovim pokušajima potjecali odatle, što je primarno povećanje pri kristalizaciji odmah bilo potisnuto sa reakcijom zamjene između krute i tekuće faze. Radi toga su vodu, iz koje je djelimi no mogla iskristalisati HDO i H_2O^{18} brzo odijelili od iskristalisanog dijela, posebno udešenim načinom. I na taj način nisu mogli postići nikakovo povećanje koncentracije teške vode u kristalnoj fazi, protivno nego što su očekivali. Potonji autori spominju, da se redovno govori o D_2O -sadržaju u vodi, premda kod malenih D-koncentracija voda praktički sadržava samo HDO.

Budući da H_2O i D_2O stvaraju zajedno idealne krute otopine, može se iz te činjenice zaključiti, da obje vrste voda imaju sličan tip kristalne mrežice i sličnu udaljenost iona u kristalnom stanju. Doista je uspjelo *H. D. Megaw* u¹²⁾ pokazati, da je struktura kristalisanog deuterijum-oksida (D_2O) ista kao i kristalisane vode (H_2O).

Eksperimentalni dio

Deuterijum-oxid (D_2O) koji sam kod ovih mjerenja upotrebio potjecao je od Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfakstieseskab (99,2 g/ 100 D_2O , $d_4^{20}=1,1049$, talište $3,8^\circ$). Voda (H_2O) za ova mjerenja bila je pomno destilisana, kako se upotrebljava za određivanje elektrovodljivosti.

⁹⁾ loc. cit. 2. ¹⁰⁾ loc. cit. 2. ¹¹⁾ loc. cit. 3. ¹²⁾ H. D. Megaw, Nature, 134, 900 (1934).

Sva mjerenja temperature vršio sam najprije sa kalibrisanim živinim termometrom sa točnošću čitanja na dvije decimale. Radi kontrole ponovio sam određivanja nekih smjesa sa baždarenim *Beckmann*-ovim termometrom (P.T.R.) sa točnošću na tri decimale.

Aparatura je bila analogna onoj, koja se upotrebljava u krioskopiji po *Beckmann*-u. Ohlađivanje je vršeno sa ledom i soli. Posuda sa smjesom H_2O - HDO - D_2O nalazila se u širim staklenim kušalicama, da ohlađivanje bude laganije i jednoličnije. Svake pola minute zapisano je stanje temperature.

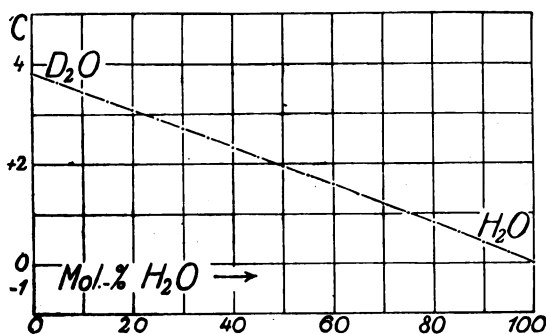
Obje vrste voda mješane su u molekularnim postocima i to uvijek u razmacima po pet mol-%. Sve dobivene krivulje ohlađivanja smjesa imaju sličan izgled, koji je karakterističan za čiste tvari. Redovno je najprije zapaženo maleno prehladenje, nakon toga porasla je temperatura do tačke kristalizacije pri kojoj je ostala dulje vremena (kod sporog ohlađivanja 30 minuta i dulje). Nakon toga je istom počela temperatura polagano opadati za $0,001^\circ$ u 30 sekunda, dok nije potpuno nestalo kapljevite faze. Nakon toga pala je temperatura naglo.

U tablici 1. navedena je u prvom stupcu koncentracija D_2O u smjesi sa H_2O u mol-postocima, u drugom stupcu temperatura kristalizacije pojedinih smjesa mjerena termometrom sa točnošću na dvije decimale (stara mjerenja); u trećem stupcu nalaze se temperature kristalizacije mjerene sa *Beckmann*-ovim termometrom sa točnošću na tri decimale (nova mjerenja).

Tablica 1.

Koncentracija mol-% D_2O .	Temperatura kristalizacije (stara određivanje).	Temperatura kristalizacije (nova određivanje).	Koncentracija mol-% D_2O .	Temperatura kristalizacije (stara određivanje).	Temperatura kristalizacije (nova određivanje).
100	3,80		45	1,77	
95	3,62		40	1,58	1,591
90	3,42	3,428	35	1,38	1,387
85	3,25		30	1,19	
80	3,07	3,092	25	1,00	
75	2,89		20	0,80	0,801
70	2,70		15	0,61	
65	2,50		10	0,41	
60	2,32		5	0,21	
55	2,12		0	0,00	
50	1,95	1,959			

Kako se iz tabele 1. i slike 1. razabire, u dijagramu stanja sistema D_2O-H_2O vidi se samo jedna crta, koja se postepeno spušta od tališta čiste teške vode (D_2O) do tališta čiste vode (H_2O).



Slika 1.

Crte solidusa i likvidusa praktički se pokrivaju. **Krivulja taljenja je slabo konkavna prema osi koncentracije.** Prema tome ne postoji u tom sistemu pravocrtan odnos između ledišta i molekularnog sastava smjesa.

Izvod.

U ovoj se radnji govori o mogućnosti povećanja koncentracije teške vode u običnoj vodi frakcionovanom kristalizacijom. Citirani su razni autori koji obrađuju istu temu. Kratko je spomenuto i pitanje povećanja teškog izotopa u ledu ledenjaka. Rezultati citiranih istraživaoca uspoređeni su sa vlastitim eksperimentalnim određivanjima

U eksperimentalnom djelu navedeni su rezultati mjerenja krivulja ohlađivanja u sistemu D_2O-H_2O . Prije publicirana mjerenja djelomično su ponovljena uz točnije mjerenje temperature i vrlo sporo i jednoliko ohlađivanje smjesa. Dobivene krivulje ohlađivanja imaju sve sličan izgled, kakav je karakterističan za čiste tvari, što je već u prijašnjoj radnji bilo konstatovano. Odatle slijedi, da D_2O i H_2O stvaraju međusobno neprekidni niz krutih otopina (mješovitih kristala). Solidus-likvidus crte pokrivaju se praktički, tako, da se dijagram stanja sastoji samo iz jedne linije, koja se postepeno spušta od tališta čistog D_2O do tališta čiste H_2O , a slabo je konkavna prema osi koncentracije.

Iz tih eksperimentalnih podataka može se ponovno zaključiti, da frakcionovanom kristalizacijom neće biti moguće odijeliti tešku vodu od obične. Ta je činjenica u skladu sa nalazima koje su objelodanili *La Mer*, *Eichelberger* i *Urey*, *Taylor* i *Sel-*

wood, Bruni, te Riesenfeld i Chang, a u protivnosti je sa nalažom Gilfillan-a, Eucken-a i Schäfer-a.

I na ovome mjestu zahvaljujem g. prof. *Dr. G. Flumianiu*, pretstojniku Kemijskog Zavoda Filozofskog Fakulteta u Zagrebu, za ustupljenu količinu deuterijum-oksida.

Summary.

On the question of the percentual increase of heavy water in water through fractional crystallisation.

by

Mladen Deželić.

In this investigation the possibility of percentually increasing the amount of heavy water in ordinary water by means of fractional crystallisation has been discussed. The question of a percentual increase of the heavy isotope in glacier-ice has likewise been touched upon. The results obtained by the investigators cited here were compared with my own.

In the experimental part of the work the measurements calculated from the observed cooling curves of the mixtures D_2O-H_2O , are reproduced. The procedure during the measurements was described in detail.

My former measurements of the cooling-curves were partially repeated, whereby the temperatures were measured with a calibrated Beckmann thermometer. During the repetition of these measurements special care was taken that the cooling process should be slow and uniform. The results of the measurements are given in table-form as well as graphically.

All the cooling-curves obtained take a similar course, such as is shown by pure substances; this was already ascertained during the earlier measurements. It can be concluded from this that the two types of water form an uninterrupted series of solid solutions (mixed crystals) in one another. Practically then, the solid-liquid lines coincide. In the diagram only one line can be seen which is very slightly concave with respect to the axis of concentration. Accordingly, there is no rectilinear connection

between freezing point and mol percentage as it appeared from my former publication.

From these facts it is concluded repeatedly that fractional freezing offers no possibility of separating the two types of water by fractional crystallisation. This is in accordance with the results obtained by *La Mer*, *Eichelberger* and *Urey*, *Taylor* and *Selwood*, *Bruni*, as well as with those of *Riesefeld* and *Chang*, but does not agree with the findings of *Gilfillan*, *Eucken* and *Schäfer*.

Iz Kemijskog zavoda filozofskog fakulteta — Odjeljenje za fizikalnu kemiju u Zagrebu.

Primljeno 5 februara 1937.

Бинарни системи који садрже AsBr_3 као компоненту

од

Н. А. Пушина

(у сарадњи са И. Јелисавчићем, Д. Кенигом и С. Илићем).

Систематском проучавању равнотеже у бинарним системима, који садрже AsBr_3 као компоненту, досада није посвећено много пажње. Могу се навести радови *Н. Пушин-а* и *Ј. Кригер-а*¹⁾, *Ј. Kendall-а*, *Е. Krittenden-а* и *Н. Miller-а*²⁾, *В. Избеков-а*³⁾, *Н. Puschin-а* и *С. Löwy-а*⁴⁾, *W. Biltz-а* и *К. Jeep-а*⁵⁾, у којима је досада испитано око петнаест бинарних система. Рад, који се овде износи, попуњује донекле празнину у овој области.

Од доле наведених осам бинарних система испитани су шест и то: арсентрибромид — дифенилметан, — антрацен, — фенантрен, — п-нитроанилин, — м-динитробензол и — хлоралхидрат — у сарадњи са г. И. Јелисавчићем, систем за бензоевом киселином у сарадњи са г. Д. Кенигом, а систем арсентрибромид — бензол са г. С. Илићем.

Сви дијаграми израђени су помоћу методе термиске анализе. У таблицама значе:

t_1 — температура издвајања првих кристала из истопљене смеше,

t_2 — температура еутектичке кристализације,

z — трајање еутектичке кристализације 1 г. смеше у минутима.

У таблицама 1—8 наведени су добијени резултати, а на сликама 1—3 ови су графички претстављени.

Арсентрибромид—бензол.

Мол.- % бензола	t_1	t_2	Мол.- % бензола	t_1	t_2
0	31	—	50	— 4	—16
10	24	— 18	60	—15	—15
20	18	—16	70	—11	—18
30	11	—18	80	— 7	—19
33	9	—15	90	— 1,8	—19
40	4	—16	100	5,5	

¹⁾ Н. А. Пушин и Ј. Кригер, Журн. рус. физ.-хем. Об. **46** (1914) 559.
²⁾ I. Kendall, E. Krittenden a. H. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** (1923) 963. ³⁾ W. Izbekow, Zeit. anorg. Chem. **143** (1925) 82. ⁴⁾ N. A. Puschin и S. Löwy, Zeit. anorg. u. allg. Ch. **150** (1926) 167. ⁵⁾ W. Biltz u. K. Jeep, Zeit. anorg. u. allg. Ch. **162** (1927) 43.

Арсентрибромид — дифенилметан.

Мол.- % дифенил- метана	t_1	t_2	z	Мол.- % дифенил- метана	t_1	t_2	z
0	31	—	—	73,8	12	—12	1,8
17,5	17,5	—13	0,2	81,5	17	—14	1,0
35,6	2	—11	1,8	88,3	21	—	—
40,4	—11	—11	2,8	94,5	23,5	—	—
55,1	0	—	—	100	26	—	—
65,2	+ 6,5	—	—				

Арсентрибромид — антрацен.

Мол.- % антрацена	t_1	t_2	z	Мол.- % антрацена	t_1	t_2	z
0	31	—	—	54,6	167	15	0,7
8,5	56,5	26,5	1,3	72,7	189	13	—
16,3	94,5	25,5	1,2	86,8	203	—	—
30,6	130	23,0	1,0	100	216	—	—
43,0	151	18,5	0,9				

Арсентрибромид — фенантрэн.

Мол.- % фенантрена	t_1	t_2	Мол.- % фенантрена	t_1	t_2
0	31	—	68,4	69,7	—3
16,4	18	3	72,2	73,5	—
24,4	10,5	3	80,6	81,5	—
37,0	22,5	2	87,6	88,2	—6
45,5	40	0	94,8	94,2	—
54,1	52,5	—2	100	100	—
63,9	64,5	—			

Арсентрибромид — m-динитробензол.

Мол.- % m-динитро- бензол	t_1	t_2	z	Мол.- % m-динитро- бензол	t_1	t_2	z
0	31	—	—	49,9	58,5	23	1,2
5	28,5	25,5	1,4	60	65	23	0,8
10	25,6	25,6	2,0	69,7	71,5	22,5	0,5
20	35	24	1,6	77,2	76	21	0,5
30	43,5	23	1,5	90	84	19	0,4
40	51	23	1,2	100	90	—	—

Арсентрибромид — p-нитроанилин.

Мол.- % p-нитро- анилина	t_1	t_2	z	Мол.- % p-нитро- анилина	t_1	t_2	z
0	31	—	—	48,8	89	21	0,6
10	27,5	26	0,6	66,2	114	20	0,5
20	25,5	25,5	0,9	83,5	130,5	—	—
30	54	24,5	0,8	100	147	—	—
40	76	23,5	0,7				

Арсенрибромид—бензоева киселина.

Мол.- % бензоеве киселине	t_1	t_2	z	Мол.- % бензоеве киселине	t_1	t_2	z
0	31	—	—	40	85	28	—
2	—	29	3,5	50	92,5	28	—
5	37,5	29	3,4	60	99,5	27	1,5
10	50	29	3,1	70	105,5	25,5	0,8
20	65	29	—	80	111	24	—
30	76	28	—	100	121	—	—

Арсенрибромид—хлоралхидрат.

Мол.- % хлорал- хидрата	t_1	t_2	z	Мол.- % хлорал- хидрата	t_1	t_2	z
0	31	—	—	50	40,5	27,5	0,4
6,5	29,2	29	1,0	60	41	27,5	0,3
10	32,5	29	0,9	64,1	41	25	0,2
20	36,5	28,5	0,8	78,0	41	—	—
30	39	28,5	0,8	91,9	43	—	—
40	39,8	27,5	0,6	100	47	—	—

Као што се види из таблица и цртежа, дијаграми стања система AsBr_3 + антрацен и AsBr_3 + бензоева киселина се састоје из једне криве, док дијаграми стања осталих шест система се састоје из две гране, које се секу у еутектичкој тачки, а којој одговарају следеће координате:

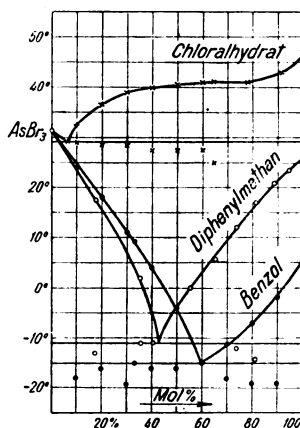
у систему AsBr_3 + бензол: концентрација од 60 мол. % бензола и температура -15°C .

у систему AsBr_3 + дифенилметан: концентрација од 43 мол. % дифенилметана и температура -11°C .

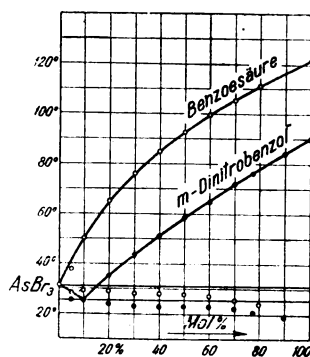
у систему AsBr_3 + фенантрен: концентрација 30,5 мол. % фенантрена и температура $+3^\circ \text{C}$.

у систему AsBr_3 + м-динитробензол: концентрација 10 мол. % м-динитробензола и температура $25,6^\circ \text{C}$.

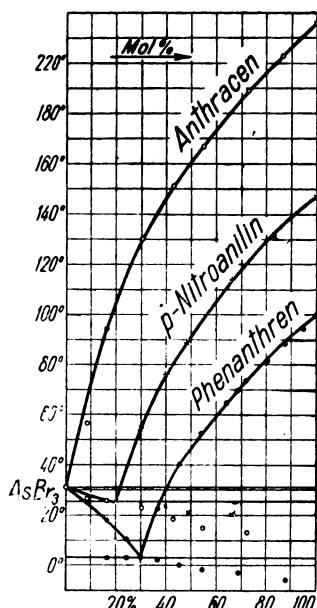
у систему AsBr_3 + п-нитроанилин: концентрација 20 мол. % п-нитроанилина и темп. 26°C .



Сл. 1.



Сл. 2.



Сл. 3.

у систему $\text{AsBr}_3 + \text{хлоралхидрат}$: концентрација 6,5 мол % хлоралхидрата и температура 29°C .

Арсентрибромид не ствара ни са једном од осам компонентата нити одређена једињења нити чврсте растворе иоле знатне концентрације.

Ради упоређења може се навести да нафталин са AsBr_3 ствара једињење састава $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot 2\text{AsBr}_3$ ⁶). Истог састава, а сем тога још и једињења еквимолекуларног састава, стварају са многим угљоводоницима аналози AsBr_3 : SbBr_3 , SbCl_3 и SbJ_3 . Доказана су једињења ових трију халогенида са бензолом, толуолом, о-, м-, п-ксилолом, етилбензолом, н-пропилбензолом,

п-цимолем, изо-амилбензолом, мезитиленом, псеудокумолем, дифенилом, дифенилметаном, трифенилметаном, нафталином⁷), дибензилом и стилбеном⁸).

Тим је чудноватије да арсентрибромид не ствара једињење ни са бензолом, ни са дифенилметаном, ни са антраценом, ни са фенантреном, као што се види из наших дијаграма.

Извод.

Помоћу методе термиске анализе испитани су дијаграми стања осам бинарних система, и то арсентрибромида са бензолом, дифенилметаном, антраценом, фенантреном, м-динитробензолом, п-нитранилином, бензоевом киселином и хлоралхидратом

Дијаграми стања система $\text{AsBr}_3 + \text{антрацен}$ и $\text{AsBr}_3 + \text{бензоева киселина}$ се састоје из једне криве, док осталих

⁶) Н. Пушин и Ј. Кригер, loc. cit. ⁷) Б. Н. Меншуткин, Журн. рус. физ.-хим. Об. **43** (1911) 393, 1303, 1329, 1805; **44** (1912) 1079. ⁸) E. Vanstone, Journ. Chem. Soc. **105** (1914) 1491.

шест система се састоје из две гране, које се секу у еутектичкој тачки. Компоненте не стварају ни једињења ни чврсте растворе иоле знатних концентрација.

Zusammenfassung.

Binäre Systeme mit Arsenbromid als Komponente

von

N. A. Puschin.

(unter Mitarbeit von J. Jelisavčić, D. Kenig und S. Ilić).

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurden die Zustandsdiagramme der binären Systeme: Arsenbromid—Benzol, —Diphenylmethan, —Anthracen, —Phenanthren, —m-Dinitrobenzol, —p-Nitranilin, —Benzoësäure und Chloralhydrat untersucht.

Die Zustandsdiagramme der Systeme $\text{AsBr}_3 + \text{Anthracen}$ und $\text{AsBr}_3 + \text{Benzoësäure}$ werden durch je eine einzige Kurve dargestellt, während diese der übrigen sechs Systeme aus je zwei Aesten, welche sich im eutektischen Punkte schneiden, bestehen. Die Komponenten bilden weder Verbindungen noch feste Lösungen von irgendwie merklicher Konzentration.

Die Koordinaten der eutektischen Punkte sind folgende:

System	Konzentration des AsBr_3 in Mol %	Temperatur in °C	System	Konzentration des AsBr_3 in Mol %	Temperatur in °C
$\text{AsBr}_3 + \text{Benzol}$	40	—15	$\text{AsBr}_3 + \text{p-Nitro-}$ anilin	80	26
• + Diphenyl- methan	57	—11	• + m-Dinitro- benzol	90	25,6
• + Phenanthren	69,5	+3	• + Chloral- hydrat	93,5	29

Institut für physikalische- und Elektro-Chemie. Technische Fakultät der Universität. Beograd.

Примљено 15 августа 1936.

Van der Waals-ова и Clausius-ова једначина стања материје

од

Драгољуба Милосављевића.

Сагласно идејама *Hirn*-а и *Van der Waals*-а од једначине стања идеалних гасова:

$$p \cdot v = R_1 \cdot T \quad (1)$$

добивамо једначину стања стварних гасова, кад узмемо у обзир следеће чињенице:

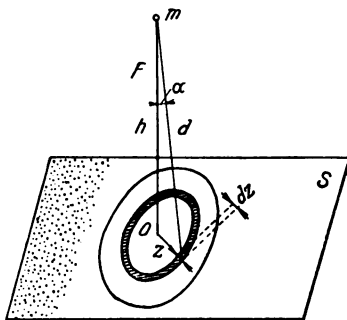
1. При промени запремине гаса мења се и запремина међумолекуларног простора, а не запремина самих молекула. Означимо са b запремину самих молекула (коволумен), па ће променљива запремина бити $v - b$, а не v ;

2. Услед егзистенције привлачних сила између молекула, притисак у унутрашњости гаса p_i већи је за извесну величину Π од притиска p који гас врши на зидове суда.

Према томе од једначине (1) добијамо једначину стварних гасова, кад на место v ставимо $v - b$, а на место p ставимо $p_i = p + \Pi$:

$$(p + \Pi)(v - b) = R_1 T. \quad (2)$$

Циљ нам је, користећи се кинетичком теоријом гасова и претстављајући привлачну силу између два молекула Њутновим законом атракције, да дођемо овом приликом до корективног члана Π рачунским путем. Молекули гаса налазе се у неправилном кретању и нека слика 1 претставља тренутни положај молекула у једној имагинарној равни S , која би пролазила кроз простор испуњен гасом. Они су са свим неправилно распоређени у равни S ; ми ћемо узети да молекули чине по јединици по-



Сл. 1

вршине масу густине σ . Нека се на растојању h од равни S налази један молекул масе m . Привлачна сила F између молекула m и молекула који се налазе у кругу полупречника r , описаном у равни S око тачке O , износи:

$$F = \int_{z=0}^r \frac{m \cdot 2z\pi \cdot dz \cdot \sigma}{d^2} \cdot \cos \alpha$$

Из слике видимо да је:

$$\cos \alpha = \frac{h}{d} \quad \text{и} \quad d^2 = h^2 + z^2,$$

те горњи интеграл износи:

$$F = 2 m \sigma \pi \left(1 - \sqrt{\frac{h}{r^2 + h^2}} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Привлачна сила између два молекула брзо опада, кад се њихово растојање повећава. На један молекул m (сл. 2) делују привлачним силама само они молекули који се налазе у његовој сфери привлачења, чији ћемо полупречник обележити са R . Кад се молекул m налази у унутрашњости гаса, резултанта привлачних сила околних молекула равна је нули. Међутим, у близини зида суда, у којем се налази гас, ове привлачне силе дају резултанту која тежи да одвуче молекул у унутрашњост суда. У раду који се штампа на другом месту, нашли смо да ова резултанта износи:

$$F_x = m \rho \pi \cdot \frac{(R-x)^2}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

где је:

ρ густина гаса, x растојање молекула од зида суда; израз (4) важи за $x \leq R$.

При кретању молекула m , делује на њега променљива сила F_x дата под (4).

Основни закон класичне динамике даје:

$$m \rho \pi \cdot \frac{(R-x)^2}{R} = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Једначина (5) претставља једначину кретања молекула у правцу управном на зид, све док је $x \leq R$. У поменутом раду нашли смо да је њено решење:

$$u_1^2 = u_e^2 + \frac{2}{3} R^2 \rho \pi \quad (6)$$

где је:

u_1 брзина молекула, кад се налази у унутрашњости гаса ($x \geq R$), u_e његова брзина у тренутку додира зида ($x = 0$).

Према кинетичкој теорији гасова напон p_1 у унутрашњости гаса и напон p_e код зида износе:

$$p_1 = \frac{1}{3} \cdot \frac{M}{v} \cdot u_1^2, \quad p_e = \frac{1}{3} \cdot \frac{M}{v} \cdot u_e^2 \quad (7)$$

где је M укупна маса посматраног гаса.

Користећи се једначинама (6) и (7) добијемо:

$$p_1 = p_e + \frac{2\pi}{9} \cdot \frac{R^2 M}{v^2}$$

Ако пак ставимо:

$$a = \frac{2\pi}{9} \cdot R^2 M \quad (8)$$

горњи израз, обележивши p_e краће са p , гласи:

$$p_1 = p + \frac{a}{v^2} \quad (9)$$

Сад једначина (2) има облик:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R_1 T \quad (10)$$

Ова т. зв. *Van der Waals*-ова једначина, у којој су, према *Van der Waals*-у, a и b константне величине, претставља квалитативно доста добро промене стања стварних гасова.

Да би једначина (10) приближније претстављала промене стања стварних гасова, многи физичари увели су претпоставку да је величина a функција температуре. *Clausius* ¹⁾ даје овој функцији облик:

$$a = f(T) = \frac{\alpha}{T},$$

где је α константна величина.

$$\text{Batelli} \text{ } ^2) \text{ узима: } f(T) = a \cdot T^{-n} - d \cdot T^m,$$

¹⁾ R. Clausius, Wiedem. Ann. 9 (1880) 337. ²⁾ A. Batelli, Ann. chim. phys. 25 (1892) 38; 29 (1893) 239.

$$\text{Sarrau } ^8): f(T) = a \cdot e^{-T}$$

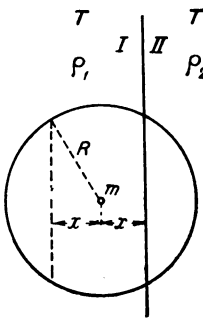
$$\text{Jäger } ^4): f(T) = \frac{a}{T} \cdot e^{-\frac{d}{T}}$$

Полазећи од претпоставке да је величина a у *Van der Waalls*-овој једначини функција температуре, потражимо какав ће облик имати ова функција. Израз (4) претставља кохезиону силу која дејствује на молекул, кад се он налази у близини зида суда. Ако пак, молекул m (сл. 2). са сфером привлачења полупречника R , прелази из средине густине ρ_1 и температуре T у средину густине ρ_2 и исте температуре T , онда ће кохезиона сила износити:

$$F_x = m\pi (\rho_1 - \rho_2) \cdot \frac{(R-x)^2}{R} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

пошто је полупречник R сфере привлачења, с обзиром на израз (8), исти у обема срединама. Овакав случај имамо, на пример, код кључања течности на сталном притиску, при чему молекули излазе из средине течности у средину њене засићене паре; у овим двама срединама густине су различите, док су температуре исте.

Да молекул m (сл. 2) пређе из средине I у средину II, при $\rho_1 > \rho_2$, потребно је споља саопштити рад:



Сл. 2.

$$2 \int_{x=R}^0 F_x \cdot dx = \frac{2}{3} m\pi (\rho_1 - \rho_2) \cdot R^2$$

Овај рад иде на повећање унутарње потенцијалне енергије система. Означимо са U повећање ове унутарње енергије при прелазу 1 kg материје, на температури кључања, из стања течности у стање суво засићене паре, па ћемо имати:

$$U = \frac{2}{3} \pi (\rho_1 - \rho_2) R^2 \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Нека је v_1 запремина у m^3 1 kg течности на темпера-

⁸⁾ E. Sarrau, C. R. 101 (1885) 941; 110 (1890) 880. ⁴⁾ G. Jäger, Wiener Ber. 101 (1892) 1675.

тури кључања T , а v_2 запремина 1 kg њене суво засићене паре. Сад једначину (12) можемо написати:

$$U = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \cdot R^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Кад вредност за R^2 из (8) уведемо у (13) добијамо:

$$a = \alpha \cdot \frac{v_1 \cdot v_2}{v_2 - v_1} \cdot U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

где је α константна величина, независна од p , v и T . Величине v_1 , v_2 и U зависе само од температуре кључања T , те можемо ставити:

$$f(T) = \frac{v_1 \cdot v_2}{v_2 - v_1} \cdot U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Према томе једначина стања стварних гасова гласи:

$$\left(p + \frac{\alpha \cdot f(T)}{v^2} \right) (v - b) = R_1 T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

где је $f(T)$ функција температуре дата изразом (15).

Следећа таблица даје за угљен-диоксид вредности функције $f(T)$ за разне вредности температуре:

t °C	T	$1000 \cdot v_1$ m ³	$1000 \cdot v_2$ m ³	$1000(v_2 - v_1)$	U kgcal	$1000 \cdot f(T)$	$T \cdot f(T)$
-30	243	27,0	0,97	26,0	61,25	61,70	15,0
-25	248	22,9	0,98	21,9	59,44	60,91	15,1
-20	253	19,5	1,00	18,5	57,44	60,53	15,3
-15	258	16,7	1,02	15,7	55,36	60,06	15,5
-10	263	14,3	1,04	13,3	53,05	59,31	15,6
-5	268	12,2	1,07	11,1	50,51	59,42	15,9
0	273	10,4	1,10	9,3	47,66	58,61	16,0
5	278	8,9	1,13	7,8	44,52	57,41	16,0
10	283	7,5	1,17	6,3	40,93	57,02	16,1
15	288	6,3	1,23	5,1	36,70	55,76	16,1
20	293	5,2	1,31	3,9	30,55	53,36	15,7
25	298	4,2	1,42	2,8	24,72	52,64	15,7
30	303	3,0	1,67	1,3	12,78	49,25	14,9
31	304	2,6	1,86	0,7	7,15	49,40	15,0
31,35	304,35	2,2	2,16	0,0	0		

Примећујемо у горњој табlici да је приближно

$$T \cdot f(T) = 15,5 \text{ или } f(T) = \frac{15,5}{T}$$

тј. функција $f(T)$ има онај облик, који јој је дао *Clausius*.

Извод.

Писац налази аналитички израз за корективни члан притиска *Van der Waals*-ове једначине, користећи се кинетичком теоријом гасова и претстављајући привлачну силу између два молекула Њутновим законом атракције. Уводећи претпоставку да је овај корективни члан функција само температуре, писац долази такође до новог израза који даје могућности да се ова функција израчуна. За угљен-диоксид ова функција има приближно онај облик који јој је дао *Clausius*.

Résumé.

Equations caractéristiques de *Van der Waals* et de *Clausius*
par

Dragolioub Milosavljevič.

Nous nous proposons de trouver le terme correctif de pression dans l'équation (2), en appliquant la théorie cinétique des gaz et la loi de l'attraction newtonienne entre molécules.

Soient σ la densité superficielle du plan S et m la masse d'une molécule qui se trouve à la distance h au plan S (fig. 1). L'attraction entre la masse m et la masse $r^2\pi\sigma$ correspondant au cercle de rayon r est donnée par l'expression (3).

Si l'on désigne par R la sphère d'attraction d'une molécule et par x la distance entre celle-ci et la paroi, on a l'expression (4) pour l'attraction newtonienne entre la molécule m et celles contenues dans sa sphère d'attraction. L'équation du mouvement de la molécule dans la direction perpendiculaire à la paroi est donnée par l'équation (5), laquelle conduit à l'expres-

sion (6), où u_i désigne la vitesse de la molécule pour $x \geq R$ et u_e celle pour $x=0$.

L'équation (7) représente la relation entre la vitesse de la molécule et la pression correspondante, équation fournie par la théorie cinétique des gaz, et que nous combinons avec (6).

Finalement nous arrivons à l'expression (10), où p remplace p_e et où a représente l'expression (8)

En admettant que a est une fonction de la température, nous avons trouvé cette fonction (expressions 14 et 15). Pour CO_2 on a à peu près $T \cdot f(T) = \text{const}$, ce qui est en accord avec la relation de Clausius.

Технички факултет, Београд.

Примљено 19 марта 1937.

О једначини стања стварних гасова

ОД

Драгољуба Милосављевића.

Претпоставка *Van der Waals*-а, да су величине **a** и **b** у његовој једначини:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT \quad (1)$$

независне од **p**, **v**, и **T**, показала се неоправдана, кад су се вредности за **p**, **v** и **T** које задовољавају једначину (1), упоредили са експерименталним вредностима, које даје, на пример, *Amagat*¹⁾. Претпоставка да је **a** функција само температуре, довела нас²⁾ је до *Clausius*-ове једначине, која нешто приближније него *Van der Waals*-ова једначина претставља промену стања гаса. Међутим, ни она не може се сматрати тачном једначином стања стварних гасова.

Циљ нам је да поново анализирамо величине **a**, **b** и **r** у једначини (1). При довољно великој разређености гас постаје идеалан, а једначина (1) прелази у:

$$pv = rT \quad (2)$$

Узећемо, дакле, да гасна константа **r** има ону вредност која одговара идеалном гасу. Величина **b** претставља запремину **самих** молекула (без међумолекуларног простора). Полазећи од претпоставке да коволумен **b** има сталну вредност при изотермској промени стања гаса и не уводећи никакво ограничење за величину **a**, изложимо једну методу која даје могућност да изразимо **b** у функцији од температуре **T** и **a** у функцији координата фигуративне тачке промене стања гаса.

¹⁾ *Amagat*, Ann. chim. phys. **29** (1893) 52. ²⁾ Видети стр. 79.

С обзиром на израз који смо раније нашли за кохезиону силу, повећање потенцијалне унутарње енергије при прелазу масе M из стања густине ρ_1 и температуре T (тачка A_1 на сл. 1) у стање густине ρ_2 и исте температуре T (тачка A_2) износи:

$$U_2 - U_1 = k \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot M (\rho_1 R_1^3 - \rho_2 R_2^3) \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

где су:

R_1 и R_2 полупречници сфере привлачења молекула, кад је он у A_1 односно A_2 ; k константа која зависи од избора јединица.

Уводећи запремине v_1 и v_2 које одговарају тачкама A_1 и A_2 :

$$\rho_1 = \frac{M}{v_1} \quad \text{и} \quad \rho_2 = \frac{M}{v_2},$$

израз под (3) добија облик:

$$U_2 - U_1 = k \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot M^2 \left(\frac{R_1^3}{v_1} - \frac{R_2^3}{v_2} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

За величину a имали смо израз:

$$a = k \cdot \frac{2\pi}{9} R^2 M^2,$$

који у тачкама A_1 и A_2 износи:

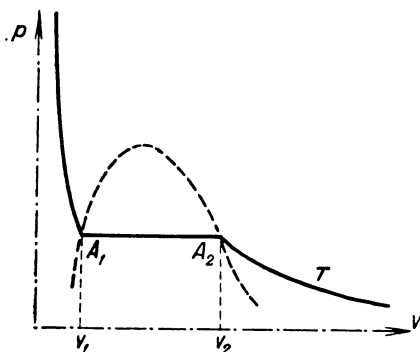
$$\left. \begin{aligned} a_1 &= k \cdot \frac{2\pi}{9} \cdot R_1^2 M^2 \\ a_2 &= k \cdot \frac{2\pi}{9} \cdot R_2^2 M^2 \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Комбинацијом једначина (4) и (5) долазимо до једначине:

$$\frac{a_1}{v_1} - \frac{a_2}{v_2} = \frac{1}{3} (U_2 - U_1) \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Напишимо једначину стања (1) за тачке A_1 и A_2 (сл. 1):

$$\left. \begin{aligned} p + \frac{a_1}{v_1^2} &= \frac{rT}{v_1 - b} \\ p + \frac{a_2}{v_2^2} &= \frac{rT}{v_2 - b} \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$



Сл. 1

Ако помножимо прву једначину са v_1 , а другу са v_2 , па одузмемо одговарајуће стране, добијамо, користећи се једначином (6):

$$p(v_1 - v_2) + \frac{1}{3}(U_2 - U_1) = rT \cdot \frac{b(v_2 - v_1)}{(v_1 - b)(v_2 - b)} \quad (8)$$

Једначина (8) одређује коволумен b за разне температуре T , пошто налазимо из таблица одговарајуће вредности за p , v_1 , v_2 и $U_2 - U_1$.

Ми смо применили једначину (8) на угљен-диоксид и показали добивене резултате у приложеној табlici. Кад је нађена вредност за b , онда величине a_1 и a_2 налазимо из (7).

t °C	p atm	v_1 m ³ /kg	v_2 m ³ /kg	b m ³ /kg	a_1 kgm ⁴	a_2 kgm ⁴	$\frac{a_2 - a_1}{v_2 - v_1}$ kgm
-30	14,5	0,00097	0,00270	0,00050	9,25	23,0	530
+10	44,2	0,00117	0,0075	0,00045	9,75	19,0	1470
+20	56,3	0,00130	0,0052	0,00042	9,90	16,5	1690
+30	70,7	0,00170	0,0030	0,00040	10,90	13,8	2230
+31	72,3	0,00186	0,0026	0,00040	11,40	13,15	2360
+31,35	72,9	0,00220	0,0022	0,00040	12,2	12,2	

За изотерму која одговара критичној температури $t_k = 31,35^\circ\text{C}$ налазимо величине b и a , пишући да је тангента у критичној тачки хоризонтална у координатама p и v :

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v - b} \quad (8)$$

$$\frac{dp}{dv} \left(1 + \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial a}{\partial p} \right) - \frac{2a}{v^3} + \frac{1}{v^2} \frac{\partial a}{\partial v} = - \frac{rT}{(v - b)^2},$$

одакле је:

$$a = \frac{rT}{(v - b)^2} \cdot \frac{v^3}{2} + \frac{v}{2} \cdot \frac{\partial a}{\partial v} \quad (9)$$

Према приложеној табlici узимамо да је:

$$\frac{\partial a}{\partial v} = 2360$$

Уведимо вредност за a из (9) у једначину (8):

$$p + \frac{rT}{(v - b)^2} \cdot \frac{v}{2} + \frac{1}{2v} \cdot \frac{\partial a}{\partial v} = \frac{rT}{v - b}$$

U ovoj su radnji proučene adicione sposobnosti nekih pirolskih derivata prema raznim organskim supstancijama kiselog karaktera. U radnji su istraženi binarni sistemi raznovrsnih jednostavnih pirola sa **cctenom kiselinom**, **monohlor-octenom**, **jantarnom**-, **benzojevom**-, **salicilnom** i **pikrinskom kiselinom**, zatim sa **fenolom**, sa tri izomerna **dioksibenzola** i sa **hinoenom**. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti, da su gotovo sve spomenute supstancije sposobne da stvaraju sa pirolskim derivatima adicione spojeve. Sile su sporednih valencija dušikovog atoma u pirolskoj jezgri znatno ovisne o supstituentima. Moć je adicije pirolskih derivata sa grupama u kojima se nalazi kisik, n.pr. sa acil- i aldehid-grupama, znatno jača prema organskim kiselinama, fenolima i nitro-spojevima nego u nesupstituisanog odnosno alkil-supstituisanog pirola. O supstituentima dakle ovisi hoće li doći do adicije ili ne, ali ovisi naravno i o drugoj komponenti koja stupa u reakciju.

Iz dosadanih se radova razabire, da pirolski derivati sa dvije ili više jezgara, stvaraju rađe komplekse od jednostavnih pirola sa jednom jezgrom. Da li će jednostavni pirolski stvarati komplekse ovisi kako smo rekli o supstituentima. Pirolski derivati sa malenim brojem supstituenata stvaraju teško molekularne spojeve. Sa povećanjem supstituenata raste sposobnost adicije. Sam pirol uslijed slabog baziciteta svog dušika posjeduje slabu adicionu sposobnost. Kako je poznato stvara pirol labilne spojeve sa pikrinskom kiselinom, trifenilmetanom i trinitrobenzolom. Sa stani-tetrahloridom stvara spoj, koji se ne može tačno definisati. Djelovanjem stani-hlorida na pirol nastaje najprije polimerizacija, a s time u vezi povećanje baziciteta ukupne molekule, a nakon toga dolazi do adicije. Pikrati N-alkilisanih pirola nisu poznati. Sam pirol (nesupstituisani) kao i niži alkil-pirolski mogu se pomoću izvjesnih katalizatora lako polimerizovati. Polimerizovani pirolski, izuzevši N-supstituisane pirole, sposobni su tada stvarati molekularne spojeve⁷⁾.

O konstituciji ovih kompleksa danas još ne možemo mnogo reći. Može se pomišljati da je sjedište koordinativno djelujućih sila u dušikovom atomu pirolske jezgre. Prema tome bi slijedilo vezivanje između pirola i organskih supstancija kiseloga karaktera u polarnom odnosu između NH- i OH-grupa. Ako se uz

⁷⁾ Pyrrolbuch Bd. I., str. 316.

Molekularni spojevi pirolovih derivata

od

Mladena Deželića.

Molekularni su spojevi pirolovih derivata do danas još relativno slabo proučeni. Važno je to područje kemije pirola zbog točnijeg poznavanja sila sporednih valencija dušikova atoma u pirolovoj jezgri, a osobito zato, jer su pirolovi derivati opeke iz kojih su izgrađeni najvažniji prirodni pigmenti: boja krvi i lisno zelenilo. Istom u najnovije vrijeme počelo se istraživati molekularne spojeve pirola. Većinom su istraživani spojevi sa anorganskom komponentom. O. Schmitz-Dumont¹⁾ proučavao je adicione spojeve nekih pirola sa stani-hloridom i stani-bromidom, dok je spojeve sa kalcijevim hloridom, antimon-trihloridom, fero- i feri cijanovodičnom kiselinom te perhlornom i pikrinskom kiselinom istraživao A. Treibs i P. Dieter²⁾.

U ovoj su radnji proučeni čisto organski molekularni spojevi nekih jednostavnih pirola, da se vidi, koje organske tvari mogu sa pirolima stvarati adicione spojeve. Od čisto organskih molekularnih spojeva najbolje su poznati spojevi sa pikrinskom kiselinom. Pikrati služe zbog izvrsne kristalizacije za karakterizovanje i identifikovanje raznih pirola, kao i za njihovo čišćenje. Poznati su pikrati raznih alkil-pirola i nekih pirol-propionskih kiselina i njihovih estera. U literaturi se spominju i molekularni spojevi nesupstituisanog pirola sa pikrinskom kiselinom³⁾, trinitrobenzolom⁴⁾ i trifenilmetanom⁵⁾. Sva su starija istraživanja o molekularnim spojevima pirola citirana u spomenutoj radnji A. Treibs-a i u knjizi H. Fischer i H. Orth: „Kemija pirola“, dalje kratko nazivana „Pyrrolbuch“⁶⁾.

¹⁾ O. Schmitz-Dumont, Ber. **62**, 226 (1929). ²⁾ A. Treibs u. P. Dieter, Liebig's Ann. **513**, 65 (1934). ³⁾ S. C. Hooker, C. **1891**, I., 354. ⁴⁾ P. van Romburgh, Rec. **14**, 68 (1898). ⁵⁾ H. Hartley a. N. G. Thomas, Journ. Chem. Soc. **89**, 1013 (1906). ⁶⁾ H. Fischer u. H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I. Leipzig 1934.

U ovoj su radnji proučene adicione sposobnosti nekih pirolovih derivata prema raznim organskim supstancijama kiselog karaktera. U radnji su istraženi binarni sistemi raznovrsnih jednostavnih pirola sa **cctenom kiselinom, monohlor-octenom-, jantarnom-, benzojevom-, salicilnom- i pikrinskom kiselinom**, zatim sa **fenolom**, sa tri izomerna **dioksibenzola** i sa **hinonom**. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti, da su gotovo sve spomenute supstancije sposobne da stvaraju sa pirolovim derivatima adicione spojeve. Sile su sporednih valencija dušikovog atoma u pirolovoj jezgri znatno ovisne o supstituentima. Moć je adicije pirolovih derivata sa grupama u kojima se nalazi kisik, n.pr. sa acil- i aldehid-grupama, znatno jača prema organskim kiselinama, fenolima i nitro-spojevima nego u nesupstituisanog odnosno alkil-supstituisanog pirola. O supstituentima dakle ovisi hoće li doći do adicije ili ne, ali ovisi naravno i o drugoj komponenti koja stupa u reakciju.

Iz dosadanih se radova razabire, da pirolovi derivati sa dvije ili više jezgara, stvaraju rađe komplekse od jednostavnih pirola sa jednom jezgrom. Da li će jednostavni pirola stvarati komplekse ovisi kako smo rekli o supstituentima. Pirolovi derivati sa malenim brojem supstituenata stvaraju teško molekularne spojeve. Sa povećanjem supstituenata raste sposobnost adicije. Sam pirol uslijed slabog baziciteta svog dušika posjeduje slabu adicionu sposobnost. Kako je poznato stvara pirol labilne spojeve sa pikrinskom kiselinom, trifenilmetanom i trinitrobenzolom. Sa stani-tetrahloridom stvara spoj, koji se ne može tačno definisati. Djelovanjem stani-hlorida na pirol nastaje najprije polimerizacija, a s time u vezi povećanje baziciteta ukupne molekule, a nakon toga dolazi do adicije. Pikrati N-alkilisanih pirola nisu poznati. Sam pirol (nesupstituisani) kao i niži alkil-pirola mogu se pomoću izvjesnih katalizatora lako polimerizovati. Polimerizovani pirola, izuzevši N-supstituisane pirole, sposobni su tada stvarati molekularne spojeve⁷⁾.

O konstituciji ovih kompleksa danas još ne možemo mnogo reći. Može se pomišljati da je sjedište koordinativno djelujućih sila u dušikovom atomu pirolove jezgre. Prema tome bi slijedilo vezivanje između pirola i organskih supstancija kiseloga karaktera u polarnom odnosu između NH- i OH-grupa. Ako se uz

⁷⁾ Pyrrolbuch Bd. I., str. 316.

amino grupu nalaze još u pirolovoj jezgri supstituissane grupe sa kisikom, to one pojačavaju djelovanje sporednih valencija.

U literaturi navedeni molekularni spojevi pirola dobiveni su gotovo isključivo organskim preparativnim načinom. Pikrati, n.pr., dobiveni su obično tako, da se u etersku otopinu pirolova derivata dodaje otopina pikrinske kiseline u vodi i eteru, ili tako, da se direktno dodaje u otopinu pirola kruta pikrinska kiselina⁸⁾. U ovoj je radnji izabrana kao metoda istraživanja termijska analiza. Na taj je način bilo moguće pregledno slijediti ravnotežu u binarnim sistemima i konstatovati da li komponente stvaraju međusobno neki spoj i kakovog je on sastava.

Komponente su međusobno uvijek bile pomješane u molekularnim postocima i nakon toga rastaljene. Redovno sam polazio sa strane čistog pirolova derivata, od kojega sam vagnuo 1 gram ili više. Određivane su krivulje potpunog ohlađivanja čistih tvari i smjesa, te vrijeme trajanja kristalizacije kod temperatura potpunog skrutavanja. Ta je fizikalno-kemijska metoda vrlo zgodna za istraživanje pirolovih derivata, koji se dobro tale i ne rastvaraju, a takovi su bili gotovo svi ovdje uzeti pirol. Na taj se način moglo vrlo dobro iz krivulja kristalizacije vidjeti nastajanje i sastav molekularnih spojeva.

Kada su se komponente zajedno stalile, redovno su poprimile tamniju boju, ali kod skrutavanja boja je redovno postala svjetlija. Po toj se pojavi može katkad zaključiti da tu nastaju molekularni spojevi, ali u nekim sistemima, u kojima sam konstatovao, da u kristalnom stanju postoje samo eutektičke smjese, primjetio sam također tamnije obojenje.

U ovoj je radnji istražena ravnoteža u niže navedenim binarnim sistemima:

1) 2,4-Dimetil-3 acetil-5-karbetoksi-pirol sa octenom kiselinom, monohlor-octenom-, jantarnom-, benzojevom kiselinom, fenolom, salicilnom kiselinom, pirokatehinom, rezorcinom, hidrohinionom i pikrinskom kiselinom;

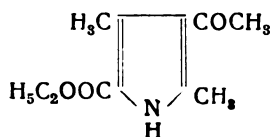
2) 2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol sa monohlor-octenom kiselinom, fenolom, benzojevom-, salicilnom, pikrinskom kiselinom, pirokatehinom, rezorcinom, hidrohinionom i hinonom;

⁸⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, H. **77**, 183 (1912), vidi „Pyrrolbuch“ Bd. I., str. 72.

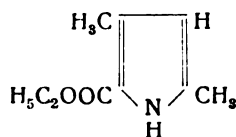
3) 2,4-Dimetil-5-karbetoksi-3-aldehid-pirol sa monohlor-octenom-, benzojevom-, salicilnom-, pikrinskom kiselinom, pirokatehinom, rezorcinom i hidrohinonom;

4) 2,5-Dimetil-3-karbetoksi-4-aldehid-pirol sa pirokatehinom, rezorcinom, hidrohinonom i salicilnom kiselinom.

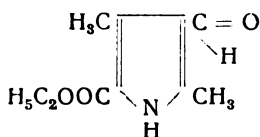
Spomenuti pirolovi derivati imaju slijedeće strukturne formule:



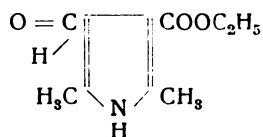
2,4-Dimetil-3-acetil-
5-karbetoksi-pirol.



2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol.



2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol-
3-aldehid.



2,5-Dimetil-3-karbetoksi-pirol-
4-aldehid.

Sa **ledenim octom i jantarnom kiselinom** ne stvara 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol spojeve.

Sa **monohlor-octenom kiselinom** stvara 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol spoj sastava 1:1. Također i 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol-3 aldehid stvara sa monohlor octenom kiselinom spoj ekvimolekularnog sastava, dok 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol ne daje s tom kiselinom spoja.

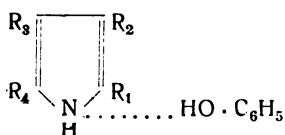
Benzojeva kiselina ne stvara sa istraženim pirolima spojeve, već daje samo eutektičke smjese.

Vrijedno je spomenuti, da karbonske kiseline kao octena, jantarna i benzojeva kiselina ne stvaraju molekularne spojeve sa ovde spomenutim pirolima. Kod karbonskih kiselina i njihovih derivata djeluju vjerojatno karbonilne grupe kao centri na koje se vezuju komponente bazičnog karaktera. Atom hlora povisuje afinitetu sporednih valencija karbonskih kiselina, tako, da monohlor-octena kiselina daje spojeve sa pirolima sa kojima octena kiselina sama ne daje spojeve. To je svojstvo još više izraženo kod trihlor-octene kiseline koja daje spoj i sa slabo reaktiv-

nim 2,4-dimetil-5 karbetoksi-pirolom sa kojim monohlor-octena kiselina još ne stvara spoja⁹⁾).

Sa **fenolom** stvara 2,4 dimetil-3-acetil-5 karbetoksi-pirol spoj sastava 1:1, dok sa 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirolom ne stvara spoja. Sistem fenol i 2,4-dimetil 5-karbetoksi-pirol-3-aldehid nije bilo moguće za sada potpuno izraditi zbog jakih prehladivanja, koja nije bilo moguće potpuno ukloniti ni cijepljenjem ni miješanjem. Vjerojatno i u tom sistemu nastaje spoj, koji se nehomogeno tali.

Adicione spojeve fenola sa jednostavnim pirolima možemo prikazati formulom:



R=supstituisana grupa.

Salicilna kiselina je još sklonija, da stvara sa pirolima molekularne spojeve. Tu se vjerojatno fenolska i karboksilna grupa upotpunjuju da se povećava adiciona sposobnost ukupne molekule. U sistemu 2,4-dimetil-3-acetil-5 karbetoksi-pirol nastaju dva spoja jedan sastava 2 pirola: 1 salicilna kiselina i drugi ekvimolekularnog sastava. U sistemu 2,5-dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid nastaju također dva spoja analognoga sastava. Sa 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol-3-aldehidom stvara salicilna kiselina samo jedan spoj ekvimolekularnog sastava. Interesantno je spomenuti da ta kiselina ne stvara spoja sa 2,4-dimetil-5 karbetoksi-pirolom.

Sa **pikrinskom kiselinom** stvaraju svi ovdje istraženi pirolovi derivati molekularne spojeve. Sa 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol 3-aldehidom i 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirolom stvara pikrinska kiselina pikrate sastava 1:1.

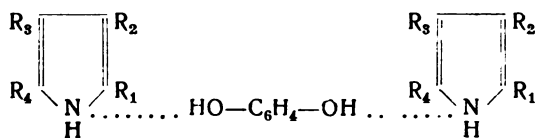
Drugačijeg je sastava pikrat sa 2,4 dimetil-5 karbetoksi-pirolom gdje na 2 mola pirola dolazi 1 mol pikrinske kiseline. Pri preparativnom dobivanju toga pikrata dobiven je spoj ekvimolekularnog sastava¹⁰⁾. To nepodudaranje možemo protumačiti tako, da je najprije pri taljenju sa pikrinskom kiselinom nastupilo polimeriziranje pirolova derivata u bis-pirol, a nakon toga postao

⁹⁾ Još neobjelodanjeno, saopćenje slijedi. ¹⁰⁾ A. Treibs u. P. Dieter, A. 513, 77 (1934).

je, inače slabo reaktivan pirol sposoban, da stvara molekularni spoj. Ta se reakcija kadkada zbiva i pri preparativnom dobivanju pirol-pikrata¹¹⁾. Sa 2,5-dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehidom nastaje pikrat, koji zbog rastvaranja nije bilo moguće istražiti pomoću termijske analize. Ipak možemo zaključiti da i u tom sistemu nastaje spoj, jer tališta naglo rastu i smjese se jako tamno oboje.

Svi se ovdje navedeni pikrati tale kod 100°. Spojevi pirola i pikrinske kiseline sastavljeni su poput soli. To potvrđuju neke činjenice; prvo, da manje bazični mono-supstisuaisani pirol i kao i N-supstisuaisani pirol i ne stvaraju pikrate, i drugo, da je većina pikrata žute boje, a nije tamnije obojena.¹²⁾ Naprotiv „pikrate“ sa vrlo slabim bazičnim dušikovim supstancijama, kod kojih nastaje izrazito tamno obojenje, morali bi prema *Pfeiffer*-u smatrati molekularnim spojevima, kod kojih nastaje zasićenje afiniteta između nitro-grupa i nezasićenih ugljikovih atoma. Kao što kod aromatskih baza opstoj e dva velika skupa spojeva sa pikrinskom kiselinom, stvaraju vjerojatno slične dvije grupe spojeva i pirol i lovi derivati.

Tri izomerna dioksibenzola stvaraju raznolike spojeve. Najveći dio ovdje istraženih pirola stvara sa dioksibenzolima stabilne molekularne spojeve koji se homogeno tale. U sistemima sa dioksibenzolima mogu se očekivati spojevi sastava 2 pirol : 1 dioksibenzol, prema formuli:



U zbilji nastaju spojevi ovoga sastava samo u nekim sistemima. 2,4-dimetil-3-acetil 5-karbetoksi-pirol stvara sa 3 izomerna dioksibenzola ovako građene spojeve. 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol 3-aldehid stvara samo sa hidrohinsonom spoj analognoga sastava. 2,5 dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid stvara sa rezorcinom i hidrohinsonom spoj sastava 1:1, a sa pirokatehinom ne stvara spoja, moguće radi preblizu smještenih OH-skupina u orto-položaju. 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol ne stvara ni sa dioksiben-

¹¹⁾ Pyrrolbuch Bd. I, str. 72. ¹²⁾ Pyrrolbuch Bd. I, str. 319.

zolima ni sa hinonom spojeve. Kod aldehid-pirola možemo zamisliti, da je kiseli vodik u fenolu koordinativno vezan na dušik pirolove molekule i na kisik aldehidske grupe. Tako možemo protumačiti, da sa dioksibenzolima nastaju spojevi sastava 1:1. Izuzetak čini 2,4-dimetil-5-karbetoksi pirol-3-aldehid+hidrohinon, moguće radi udaljenosti OH grupa u para-položaju. Ali 2,5-dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid stvara sa hidrohinonom spoj ekvimolekularnog sastava. To je opet dokaz, da raznolikost u strukturi izomera može odlučno djelovati na sastav i na stvaranje molekularnih spojeva.

Eksperimentalni dio.

U niže navedenim tablicama znače:

t_1 = temperaturu ispadanja prvih krista a iz mješavine,

t_2 = temperaturu potpune kristalizacije (eutektička odnosno prelazna temperatura),

z = vrijeme trajanja kristalizacije izračunano za 1 g smjese u minutama.

Sistem 1.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol+octena kiselina.

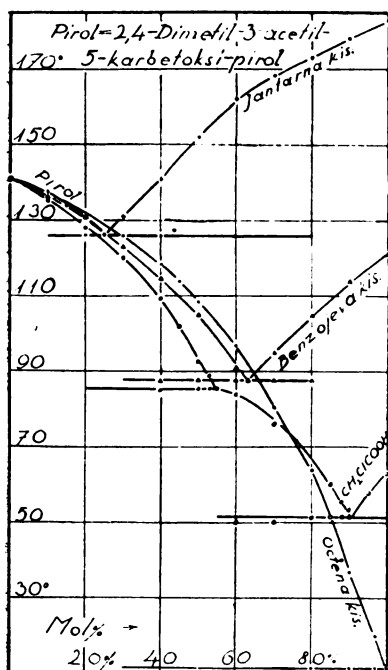
Mol-% octene kis.:	0	15	30	40	45	50	60
t_1	141	134	126	118,5	114	108,5	97
t_2	—	—	9	10	9	10	10,5
Mol-% octene kis.:	70	80	90	97	100		
t_1	80,5	64	37	20	11,5		
t_2	10,5	11	11,5	11,5	—		

Kako se iz gornje tablice razabire, ne stvaraju komponente u krutom stanju spoj. Acetil-pirol je u ledenom octu potpuno topiv. Iz taljevine može se dobiti uz dodatak vode nepromijenjeni acetil-pirol u lijepim kristalima.

Sistem 2.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol+monohlor-octena kiselina.

Mol-% monohlor-octene kis.:	0	10	20	30	40	45	50	53	
t ₁	141	135	128	120	109,5	102	92,5	89	
t ₂	—	66	69	75	85	83	85,3	85	
z	—	0,4	0,7	1	1,1	1,4	1,5	0,7	
Mol-% monohlor-octene kis.:	55	60	70	80	85	88	90	95	100
t ₁	85,5	84	76	64	60	55,5	53,5	58	63
t ₂	49	50	50	51	51,6	51,9	51,9	47,5	—
z	—	—	1	2	2,6	3,2	3,8	1,7	—



U tom sistemu nastaje spoj, koji se nehomogeno tali. Prelazna tačka leži pri 55 mol-% monohlo -octene kiseline i pri 85,3°. Eutektička tačka leži pri 91 mol-% i pri 52°. Da se tačno ustvrdi sastav spoja, mjereno je vrijeme trajanja kristalizacije pretvaranja pri temperaturi prelazne tačke i trajanje eutektičke kristalizacije. Tako se postupilo kod svih daljnjih sistema. Na taj je način ustanovljeno, da gornje komponente stvaraju spoj ekvimolekularnog sastava. Taj se molekularni spoj može lako razoriti sa razređenom natrijevom lužinom, pa kristalizira čisti acetil-pirol u lijepim bezbojnim iglicama.

Sistem 3.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol + jantarna kiselina.

Mol-% jantarne kis.:	0	10	20	25	30	40
t_1	141	137,5	131	126,5	131	141
t_2	—	119	126,5	—	126	126,5
z	—	0,2	0,7	1	0,9	0,7
Mol-% jantarne kis.:	50	60	70	80	90	100
t_1	152	162,2	168	173	178	183
t_2	125	123,5	112,5	110	107,5	—
z	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	—

U ovom sistemu stvaraju komponente eutektičke smjese. Eutektika leži pri 25 mol-% jantarne kiseline i pri 126,5°.

Sistem 4.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol + benzojeva kiselina.

Mol-% benzojeve kis.:	0	10	20	30	40	50
t_1	141	136	131	123	114,5	105
t_2	—	—	80	84	87,5	87,5
z	—	—	0,4	0,6	0,7	0,9

Mol-% benzojeve kis.:	60	63	70	80	90	100
t_1	91	87,5	95	115	114	121
t_2	87,5	.	87,5	87,5	—	—
z	1	1,1	0,6	0,3	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži pri 63 mol-% benzojeve kiseline pri 87,5°.

Sistem 5.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol + fenol.

Mol-% fenola:	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50
t_1	141	136	134	131,5	128	126	122	117	112	104
t_2	—	—	92	91	91	91	92	93	93	93
z	—	—	—	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9	1	1,3
Mol-% fenola:	53	55	60	70	80	85	90	94	97	100
t_1	98	93	86	65	47	38	27	33,2	37	41
t_2	93	.	23	23	26,5	26	.	27	25	—
z	0,4	—	0,5	0,8	1,3	1,5	2	1,1	0,6	—

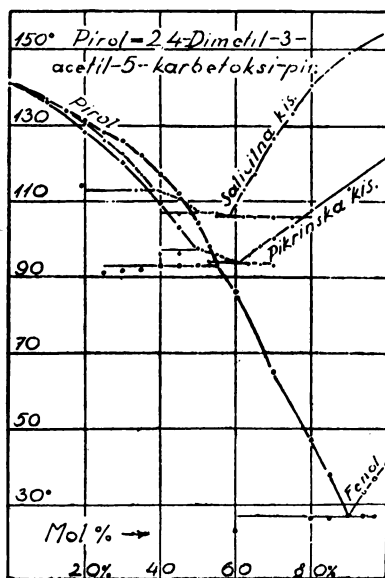
U ovom sistemu stvaraju komponente spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu se vidi prekriveni maksimum. Spoj se nehomogeno tali. Prelazna tačka leži pri 55 mol-% fenola i pri 93°. Eutektika leži kod 90 mol-% fenola i pri 27°.

Sistem 6.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol + salicilna kiselina.

Mol-% salicilne kis.:	0	10	20	25	30	33,3	35	38	40
t_1	141	137	130,5	126	122,5	118,5	117	113	112,8
t_2	—	—	92,5	95	96	113	113	.	—
z	—	—	0,3	0,4	0,6	0,7	0,4	—	—
Mol-% salicilne kis.:	42	45	48	50	52	54	55	58	60
t_1	112	110,5	108,5	107,5	107	107	107	106	109
t_2	95	106,5	107	106	—	—	106	.	106
z	0,2	0,3	0,6	0,7	—	—	—	—	—
Mol-% salicilne kis.:	62	65	70	75	80	90	100		
t_1	113	117	126,5	133	140,5	149	155		
t_2	106	106	105,7	105,5	100	—	—		

Komponente u tom sistemu stvaraju dva spoja. U dijagramu stanja vide se dvije prelazne tačke i jedna eutektička tačka. Prva prelazna tačka leži kod 38 mol-% salicilne kiseline i kod 113°, druga prelazna tačka leži kod 50 mol-% salicilne kiseline i pri 107°. Eutektika ima koordinate kod 58 mol-% salicilne kiseline i pri 106°. Sastav je spojeva određen mjerenjem trajanja kristalizacije, te je 2 pirola: 1 salicilna kiselina i 1 pirol: 1 salicilna kiselina



Sistem 7.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karboxypirrol + pikrinska kiselina.

Mol-% pikrinske kis.:	0	10	20	30	40	45	50	51,5	53
t_1	141	136	128	120	109,5	103	97,8	97	96,5
t_2	—	70	80	83	96	96	.	94	91
z	—	0,2	0,3	0,4	0,7	0,8	1	—	0,2

Mol-% pikrinske kis.:	55	57,5	60	63	66,6	70	75	80	90	100
t_1	96,5	94,5	94	95,5	98	100	103,5	107,5	113,5	122
t_2	94	94	.	93,6	93,5	93	89	—	—	—
z	0,4	0,5	0,7	0,6	0,5	0,3	—	—	—	—

U tom sistemu stvaraju komponente jedan spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu stanja vidi se prelazna tačka kod 50 mol-% pikrinske kiseline i pri 97,8°. Eutektika leži kod 60 mol-% pikrinske kiseline i pri 94°.

Sistem 8.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karboxypirrol + pirokatehin.

Mol-% pirokatehina:	0	5	10	15	20	25	30	33,3	37
t_1	142	140	138	135	132,5	128,5	123	119	114
t_2	—	—	—	—	106	106	108,5	108	108,5
z	—	—	—	—	0,7	0,9	1,2	1,8	1,3

Mol-% pirokate-

hina:	40	45	50	55	60	70	75	80	90	100
t_1	110	107	102	98	92,5	78	71	79	95	105
t_2	108	—	66	68,5	68	70,5	—	71	71	—
z	0,8	—	0,6	0,8	1,1	1,6	2,3	1,5	0,5	—

U tom sistemu stvaraju komponente spoj sastava 2 pirola: 1 pirokatehin. U dijagramu stanja vidi se prekriveni maksimum. Prelazna tačka leži kod 41 mol-% pirokatehina i pri 108,5°. Eutektička tačka ima koordinate 57 mol-% pirokatehina i 71°.

Sistem 9.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol + rezorcín.

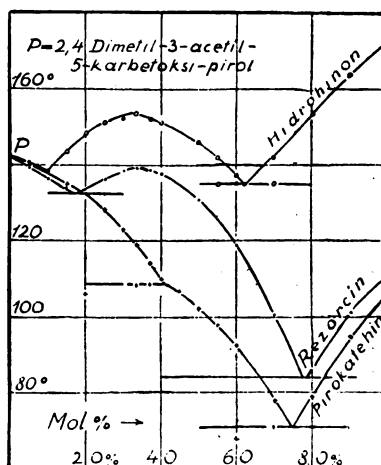
Mol-% rezor-

cina:	0	5	10	15	18	20	25	30	33,3	37
t_1	142	139	136,5	134	132,5	133	136	138,8	139	138,5
t_2	—	—	120	132,5	—	132,5	132	—	—	—
z	—	—	0,3	0,5	1	1	0,5	—	—	—

Mol-% rezor-

cina:	40	50	60	70	78	80	90	100
t_1	137,5	131	119	100,5	84	86	101	110
t_2	81	82,5	83,3	83,5	—	84	81	—
z	—	—	0,5	0,6	1	0,6	0,4	—

Komponente stvaraju spoj, koji se homogeno tali. U dijagramu stanja vidi se otvoreni maksimum kod 33,3 mol-% rezorcina i pri 139°. Dvije eutektike imaju koordinate 19 mol-% odnosno 78 mol-% rezorcina i 132,5° odnosno 84°. Spoj je prema tome sastava 2 pirola: 1 rezorcín.



Sistem 10.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol + hidrohinon.

Mol-% hidrohinona:	0	5	10	15	20	25	30	33,3	37
t_1	142	141	138,2	143,5	148,5	151	152	153,5	152
t_2	—	136	—	135	—	—	—	—	—

Mol-% hidrohinona:	40	50	55	60	62	70	80	90	100
t_1	151	146	142	137	135	142	154	164	172
t_2	—	—	135	135	135	—	—	—	—
z	—	—	1	1,1	1,5	1	—	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente spoj sastava 2 pirola: 1 hidrohinon. Otvoreni maksimum nalazi se kod 33,3 mol-% hidrohinona i pri 153,5°. Dvije eutektičke tačke leže kod 10 mol-% i 62 mol-% hidrohinona, te pri 138,2° odnosno 135°.

Sistem 11.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + monohlor-octena kiselina.

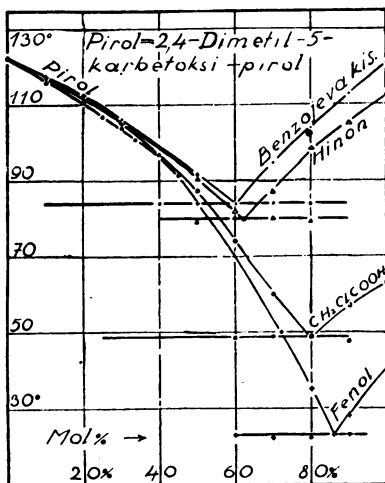
Mol-% monohlor-octena kis.:	0	10	20	25	30	33,3	40
t_1	123	116	111	107	104	101	97
t_2	—	—	—	43	42	44	43
Mol-% monohlor-octene kis.:	45	50	60	70	80	90	100
t_1	91,5	87,5	74	60	49	57	63
t_2	42,2	45	49	49	47,5	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži pri 80 mol-% monohlor-octene kiseline i pri 49°.

Sistem 12.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + fenol.

Mol-% fenola:	0	10	20	30	33,3	40	45
t_1	123	118	113	105	101,5	95	91,5
t_2	—	—	—	—	15	15	15
Mol-% fenola:	50	60	72	80	86	90	100
t_1	83	65	50	35	23	28	41
t_2	16	23	21	23	23	23	—



U ovom sistemu stvaraju komponente u kristaliziranom stanju mehanijske smjese. Eutektička se tačka nalazi kod 86 mol-% fenola i 23°.

Sistem 13.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + benzojeva kiselina.

Mol-% benzojeve kis.:	0	10	20	30	40	50	60
t_1	123	116,5	111,5	106	98,5	91,5	84
t_2	—	79	82	84	84	84	.
z	—	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Mol-% benzojeve kis.:	70	80	90	100			
t_1	94,5	103,8	112,8	121			
t_2	84	81,5	81	—			
z	2	1	0,4	—			

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži kod 60 mol-% benzojeve kiseline i pri 84°.

Sistem 14.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + salicilna kiselina.

Mol-% salicilne kis.	0	10	20	30	40	50
t_1	123	116	108,5	103	94,5	107
t_2	—	79	89	90	—	94,5
z	—	0,6	1,1	1,5	2,2	1,7
Mol-% salicilne kis.	60	70	80	90	100	
t_1	120	132	141	148	155	
t_2	94	94	94	—	—	
z	1,3	0,8	0,5	—	—	

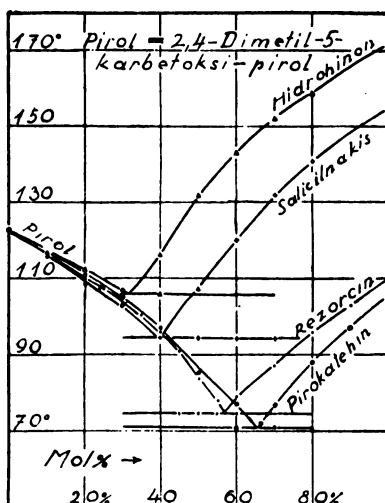
Komponente stvaraju eutektičke smjese. Eutektika leži kod 40 mol-% salicilne kiseline i pri 94,5°.

Sistem 15.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + pirokatehin.

Mol-% pirokatehina:	0	10	20	30	40	50
t_1	123	116,5	111	105,5	97	85,5
t_2	—	—	—	69	64	70,5
z	—	—	—	—	1,7	2,3
Mol-% pirokatehina:	60	66,6	70	80	90	100
t_1	77,3	72	77	88	97	105
t_2	71	71	71	70	—	—
z	2,6	3	2	0,6	—	—

Komponente stvaraju u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži kod 67 mol-% pirokatehina i 71°.



Sistem 16.

2,4-Dimetil-5-karboxy-pirol + rezorcina.

Mol-% rezorcina:	0	10	20	25	30	33,3	35	40
t_1	123	117	110	107,5	104	101,8	100,5	96
t_2	—	—	—	—	70	71	74,5	73,5
z	—	—	—	—	0,8	1	1,2	1,4
Mol-% rezorcina:	45	50	55	60	70	80	90	100
t_1	91	84,2	78	79	87	96	103	111
t_2	74	74,2	74,3	74,5	74,5	74	73	—
z	1,5	1,7	2	2,3	1,5	0,7	0,2	—

Komponente stvaraju u kristalizovanom stanju eutektičke smjese. Eutektika se nalazi kod 56,5 mol-% rezorcina i 74,5°.

Sistem 17

2,4-Dimetil-5-karboxy-pirol + hidrohinon.

Mol-% hidrohinona:	0	10	20	20	30	40	50	60	70	80	100
t_1	123	117	112,5	109,3	107	116	132	143	152	159	172
t_2	—	—	—	106	106	106	105	105	102	100	—
z	—	—	—	2,3	2,8	1,5	1,2	0,6	0,5	0,4	—

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka nalazi se kod 32 mol-% hidrohinona i pri 106°.

Sistem 18.

2,4-Dimetil-5-karboxy-pirol + hinon.

Mol-% hinona:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	123	116	112	105	99,5	90,5	82	87	98,5	105	113
t_2	—	—	—	78	79	80	80	80	79	76	—
z	—	—	—	1,2	1,5	2,5	3,5	2,4	1,9	1	—

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektika leži kod 63,5 mol-% *hizona* i 80°.

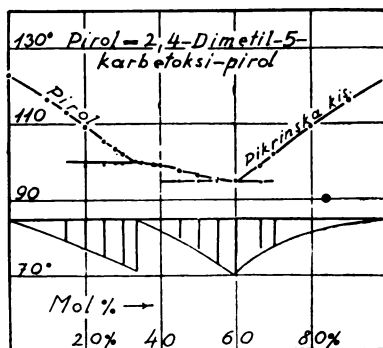
Sistem 19.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + pikrinska kiselina.

Mol-% pikrinske kis.:	0	10	15	20	25	28	30	33,3	38	40
t_1	123	116,5	113	109	105,5	103	102	100	99,3	99
t_2	—	—	91,5	99	99	99,5	99,5	—	—	88
z	—	—	0,6	0,8	1	1,1	1,2	1,4	—	—

Mol-% pikrinske kis.:	45	50	55	60	66,6	70	80	90	100
t_1	97,5	96,3	95,5	94	99	102	110	114	120
t_2	93	94	94	94	94	93,5	—	—	—
z	0,5	0,7	1	1,2	0,8	0,7	—	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente spoj sastava 2 pirol: 1 pikrinska kiselina. Prelazna tačka leži kod 33,3 mol-% pikrinske kiseline i pri 100°. Eutektička tačka nalazi se kod 60 mol-% pikrinske kiseline i 94°. Iz tačjevin kristalizira pikrat u lijepim crvenim iglicama.



Sistem 20.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-3-aldehid-pirol + monohlor-octena kiselina.

Mol-% monohlor-octene kis.:	0	10	20	30	35	40	50	55
t_1	143	134	126,5	117	112	107,5	93	79
t_2	—	57	61	63	64	68	73	74,5
z	—	0,6	1,3	2	2,2	2,4	3	—

Mol-% monohlor-octene kis.:	60	65	70	75	80	85	90	95	100
t_1	75	73	72	66	63,5	54	54,5	58	61
t_2	—	—	—	50	50	51	50	50	—
z	—	—	—	1,2	1,5	2,2	1,5	0,7	—

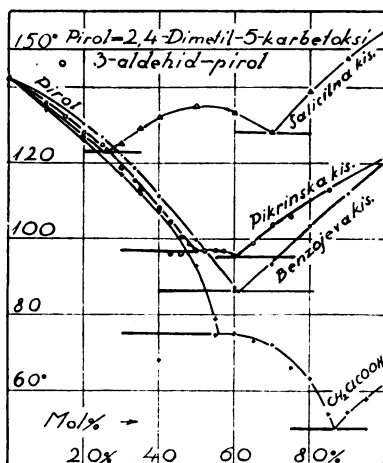
Komponente stvaraju spoj koji se nehomogeno tali. Prelazna tačka nalazi se kod 61 mol-% monohlor-octene kiseline i pri 74,5°. Eutektika leži kod 86 mol-% monohlor-octene kiseline i pri 51°. Određivanjem trajanja kristalizacije ustanovljeno je, da je spoj ekvimolekularnog sastava.

Sistem 21.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-3-aldehid-pirol + benzojeva kiselina.

Mol-% benzojeve kis.:	0	10	20	25	30	33,3	40	50
t_1	143	136	130	127	122	119	111,3	100
t_2	—	—	71	75	77,8	78	81,5	83,5
z	—	—	0,6	0,8	1	1,1	1,2	1,5

Mol-% benzojeve kis.:	60	70	80	90	100
t_1	87,5	93,5	103,5	112	121
t_2	86	85	81	76	—
z	2	1,9	1,3	0,6	—



Komponente stvaraju u kristalizo-
vanom stanju mehanijske smjese. Eutek-
tika leži kod 63 mol-% benzojeve ki-
seline i pri 86°.

Sistem 22.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi 3-aldehid-pirol + salicilna kiselina.

Mol-% salicilne kis.:	0	10	20	26	30	30	40
t_1	143	135	127	123	125	129	132
t_2	—	—	118	—	123	123	115
z	—	—	1,3	1,7	1,3	0,9	0,5

Mol-% salicilne kis.:	50	60	70	80	90	100
t_1	135	133	128	139	147,5	155
t_2	—	125,5	—	128	—	—
z	—	0,5	1,1	0,7	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu stanja vidi se otvoreni maksimum kod 50 mol-% i 135°. Dvije eutektičke tačke imaju koordinate 26 mol-% odnosno 70 mol-% salicilne kiseline i 123° odnosno 128°.

Sistem 23.

2,4-Dimetil 5-karbetoksi-3-aldehid-pirol+pikrinska kiselina.

Mol-% pikrinske kis.:	0	10	15	20	25	30	33,3	35
t_1	143	136	132,5	128	125	118,5	115,5	113
t_2	—	—	—	—	70	82,5	85	90
z	—	—	—	—	0,8	1	1	1,2
Mol-% pikrinske kis.:	40	43	45	46	48	50	52	55
t_1	108	104,5	100,5	100,5	99	97	97	97
t_2	90	96	94	96	95	„	95	92,5
z	1,3	1,4	1,5	1,4	1,7	1,8	0,3	0,6
Mol-% pikrinske kis.:	57	60	65	70	75	85	100	
t_1	97	95,5	99	104	106	113	122	
t_2	95	„	95,5	95	95	—	—	
z	0,8	1,1	0,9	0,8	0,3	—	—	

U ovom sistemu stvaraju komponente spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu stanja vidi se prelazna tačka pri sastavu spoja i pri 97°, te jedna eutektika pri 60 mol-% pikrinske kiseline i pri 95,5°.

Sistem 24.

2,4-Dimetil 5 karbetoksi 3-aldehid-pirol+pirokatehin.

Mol-% pirokatehina:	0	10	15	20	25	30	33,3	35	40	
t ₁	143	136,5	133	129	124	117,5	114	111	112	
t ₂	—	100	103	100,5	102	111	111	„	110	
z	—	0,4	0,6	0,7	0,7	1,1	1,2	1,3	1	
Mol-% pirokatehina:	45	50	55	60	65	70	75	80	90	100
t ₁	113	114	113,5	111,5	108	102,7	96	88	96	105
t ₂	—	—	—	—	85	86	87	„	87,2	—
z	—	—	—	—	0,5	0,6	0,8	1,1	0,3	—

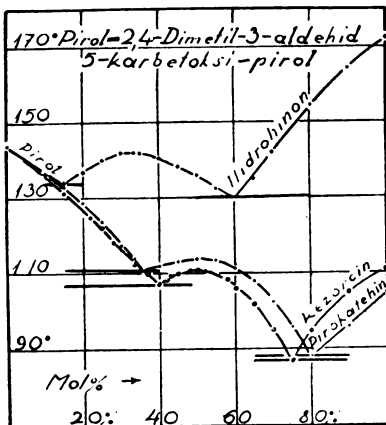
Komponente stvaraju spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu stanja vidi se otvoreni maksimum pri 50 mol-% i pri temperaturi 114°, te dvije eutektičke tačke. Prva eutektika leži pri 35 mol-% pirokatehina i 111°, a druga pri 80 mol-% pirokatehina i pri 88°.

Sistem 25.

2,4-Dimetil 3-aldehid 5 karbetoksi-pirol+rezorcina.

Mol-% rezorcina:	0	10	15	22	25	28	33,3	37
t_1	143	136	131,5	125	122,5	118,5	112,2	110
t_2	—	—	105,5	107,5	107,5	106	107	107
z	—	—	0,5	0,7	0,8	0,9	1,1	1,2
Mol-% rezorcina:	40	42	45	48	50	52	58	60
t_1	107,5	108,5	110	111	111	110,5	108,6	108
t_2	„	107	107	107	—	—	—	—
z	1,3	0,8	0,3	0,1	—	—	—	—

Mol-% rezorcina:	65	70	75	80	90	100
t_1	102	95	87	95	105	111
t_2	84	85	.	87	86	—
z	—	0,7	1,1	0,8	0,2	—



U ovom sistemu stvaraju komponente spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu stanja vidi se otvoreni maksimum pri 50 mol-%, dvije eutektičke tačke imaju koordinate 40 mol-% rezorcina i 107,5°, te 75 mol-% rezorcina i 87°.

Sistem 26.

2,4-Dimetil-3-aldehid-5-karboksi-pirol + hidrohinon.

Mol-% hidrohi-									
nona:	0	10	15	20	25	30	33,3	35	40
t_1	143	136,5	134	137	140	142	142	142	140,8
t_2	—	134	.	134	—	—	—	—	—
z	—	0,5	1	0,6	—	—	—	—	—

Mol-% hidrohi-									
nona:	45	50	55	60	65	70	80	90	100
t_1	138,5	136	132,5	150,5	135	142	154,5	164	172
t_2	—	130	129	.	130,5	122	125	125	—
z	—	0,6	1,2	1,4	1	0,6	0,4	—	—

Gornje komponente stvaraju u kristalizovanom stanju spoj sastava 2 pirola: 1 hidrohinon. U dijagramu stanja vidi se maksimum kod 33,3 mol-% hidrohinona. Spoj se tali pri 142°. Dvije eutektičke tačke imaju slijedeće koordinate: prva 15 mol-% hidrohinona i 134°, druga 60 mol-% hidrohinona i 130,5°.

Sistem 27.

2,5-Dimetil 3-karboksi-4-aldehid-pirol + pirokatehin.

Mol-% piro-									
katehina:	0	15	20	25	30	33,3	35	40	
t_1	150	142	136	131	126	121	119	118	
t_2	—	—	—	—	—	50,5	52	52	
z	—	—	—	—	—	1,5	1,6	1,7	

Mol-% piro-
katehina:

	45	50	55	60	65	70	75	80	90	100
t_1	102,5	95	83,5	69	60	61	74	84	96	105
t_2	53	53,2	54	53,5	55	56	56	53,5	54	—
z	2	2,4	2,5	2,8	3,3	2,2	1,5	0,9	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička se tačka nalazi kod 67 mol-% pirokatehina i pri 56°:

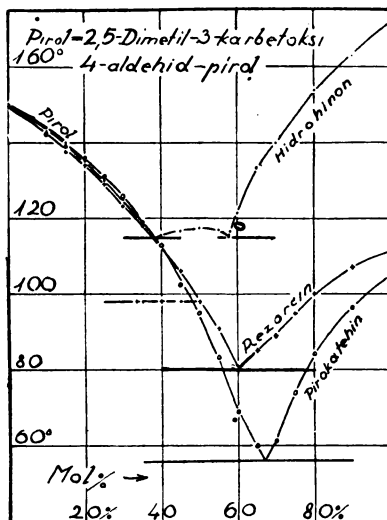
Sistem 28.

2,5-Dimetil-3-karbetoksi-4-aldehid-pirol + rezorcina.

Mol-% rezorcina:	0	10	15	20	25	30	33,3	36	40	45
t_1	150	142,5	137,5	134	129	123	119	118	113	107
t_2	—	—	—	—	88,5	—	98	98	98	98
z	—	—	—	—	0,3	—	0,5	0,6	0,6	0,9

Mol-% rezorcina:	50	55	60	65	70	75	80	90	100
t_1	98	91	81	85	89	95	100	107	111
t_2	—	80	80	79	74	75	79	73	—
z	1	0,6	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4	0,2	—

Komponente stvaraju u ovom sistemu spoj ekvimolekularnog sastava koji se nehomogeno tali. U dijagramu stanja vidi se prelazna tačka kod 50 mol-% obih komponenta i pri 98°. Eutektika leži kod 61 mol-% rezorcina i pri 80°.



Sistem 29.

2,5-Dimetil-3-karbetoksi-4-aldehid-pirol + hidrohinon.

Mol-% hidro- hina:	0	10	15	20	25	30	33,3	35	40
t_1	150	144	140	135	130	125	121,5	118,5	115,5
t_2	—	—	91	92	98	115	115	115	115
z	—	—	0,7	1	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8

Mol-% hidro-

hinona:	45	50	55	58	60	65	70	80	90	100
t_1	116,5	117,5	117	116,5	121,5	133,5	140,5	154	163	172
t_2	115	—	115,5	115,2	115	115	110	—	—	—
z	0,8	—	0,8	0,9	0,8	0,7	0,6	—	—	—

U ovom sistemu stvaraju komponente spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu stanja vidi se slabi maksimum kod 50 mol-% obih komponenta i pri 117,5°. Dvije eutektike imaju koordinate: prva 38 mol-% hidrohinona i 115°, druga 57 mol-% hidrohinona i 115,5°.

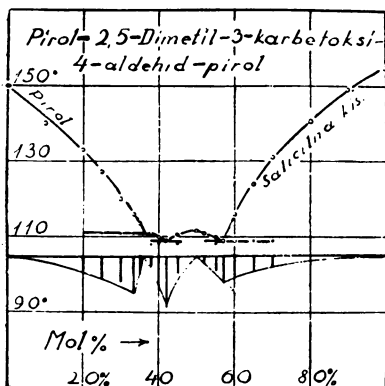
Sistem 30.

2,5-Dimetil-3-karbetoksi-4-aldehid-pirol i salicilna kiselina.

Mol-% salicilne kis.:	0	10	20	25	30	33,3	35	36
t_1	150	140	133	127	120	116	113,5	111
t_2	—	—	99	111	111	111	111	—
z	—	—	0,4	0,6	0,7	1	0,5	—

Mol-% salicilne kis.:	38	40	42	45	50	52	55	57
t_1	111	110	109	110,9	111,5	111	110	109
t_2	108	107	—	108	—	108	108	108,5
z	0,3	0,8	1,4	0,5	—	0,2	0,4	0,7

Mol-% salicilne kis.:	60	65	70	80	90	100
t_1	116	124	131	141	149	155
t_2	109	109	109	—	—	—
z	0,5	0,4	0,3	—	—	—



U ovom sistemu stvaraju komponente dva spoja. U dijagramu stanja vidi se prelazna tačka kod 36 mol-% salicilne kiseline i 111°, te plitki maksimum kod 50 mol-% obih komponenta i 111,5°. Dvije eutektičke tačke imaju koordinate: prva 42 mol-% salicilne kiseline i 109°, druga 57,5 mol-% salicilne kiseline i 109°. Prema tim podacima i po određivanju trajanja kristalizacije imaju spojevi sastav 2 pirola: 1 salicilna kiselina i 1 pirol: 1 salicilna kiselina.

Izvod.

U ovoj je radnji istraženo kako se ponašaju neki pirollov derivati (sa jednom jezgrom) prema raznim karbonskim kiselima.

nama i fenolima. Pomoću metode termijske analize istraženi su binarni sistemi:

- 1) 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol i octena-, monohlor-octena-, jantarna-, benzojeva-, salicilna- i pikrinska kiselina, te fenol, pirokatehin, rezorcin i hidrohinon;
- 2) 2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol i monohlor-octena, benzojeva-, salicilna- i pikrinska kiselina, fenol, pirokatehin, rezorcin, hidrohinon i hinon;
- 3) 2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol-3-aldehid i monohlor-octena-, benzojeva, salicilna i pikrinska kiselina, pirokatehin, rezorcin i hidrohinon;
- 4) 2,5-Dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid i pirokatehin, rezorcin, hidrohinon i salicilna kiselina.

Adiciona je sposobnost pirola ovisna o naravi substituenata. Pirol, koji sadržavaju supstituisane grupe sa kisikom, kao acil- i aldehid-pirol, adiraju redovno jače.

Octena-, jantarna- i benzojeva kiselina ne stvaraju sa istraženim pirolima spojeve. **Monohlor-octena kiselina** (I) stvara sa dva istražena pirola spojeve 1 : 1; hlor-atom prema tome pojačava djelovanje sporednih valencija COOH-grupe. **Fenol** (II) stvara sa 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirolom spoj 1:1. **Salicilna kiselina** (III) stvara sa većinom istraženih pirola spojeve sastava 1:1 i 1 salicilna : 2 pirola. **Pikrinska kiselina** (IV) stvara sa svim istraženim pirolima spojeve, koji se svi tale pri ca. 100°. **Pirokatehin** (V), **rezorcin** (VI), i **hidrohinon** (VII) stvaraju sa gotovo svim istraženim pirolima spojeve, jedino sa 2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirolom ne stvaraju spojeve. Sa tim pirolom ne stvaraju niti **hinon** (VIII) spoja. 2,5-Dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid stvara spojeve sa VI i VII, a ne stvara spoja sa V. 2,5-Dimetil-5-karbetoksi-pirol-3-aldehid stvara sa VII spoj sastava 2 pirol : 1 hidrohinon, a sa ostalim izomerima spoj sastava 1:1. 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol stvara sa sva tri izomerna dioksibenzola spojeve sastava 2 pirola : 1 dioksibenzol.

O konstituciji pirolovih kompleksa može se za sada još malo reći. Vezivanje pirola sa karbonskim kiselinama odnosno fenolima nastaje zbog polarnog odnosa između NH- i OH-grupa.

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol stvara sa I, II i IV spojeve 1:1, sa III spojeve 2:1 i 1:1, sa V, VI i VII spojeve 2:1.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol stvara samo sa IV spoj sa-

stava 2 : 1 (crvene iglice), sa ostalim komponentama stvara samo eutektičke smjese.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol-3-aldehid stvara sa I, III, IV, V i VI spojeve 1 : 1, sa VII spoj 2 : 1.

2,5-Dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid stvara sa III, dva spoja sastava 2 : 1 i 1 : 1, sa VI i VII spoj 1 : 1, sa V samo eutektiku.

Summary

The molecular compounds of pyrroles

by

Mladen Deželić

In this investigation the behaviour of uni-nuclear pyrroles in the presence of various organic acids and phenols has been tested by means of thermal analysis. Equilibrium has been determined in the following binary systems:

1.) 2,4-dimethyl 3-acetyl-5-carbethoxypyrrole and acetic acid, chloroacetic acid, succinic acid, benzoic acid, phenol, salicylic acid, pyrocatechol, resorcinol, quinol and picric acid.

2.) 2,4-dimethyl-5-carbethoxypyrrole and chloroacetic acid, phenol, benzoic acid, salicylic acid, picric acid, pyrocatechol, resorcinol, quinol and quinone.

3.) 2,4-dimethyl-5-carbethoxy-3-aldehydepyrrole and chloroacetic acid, benzoic acid, salicylic acid, picric acid, pyrocatechol, resorcinol and quinol.

4.) 2,5-dimethyl-3-carbethoxy-4-aldehydepyrrole and pyrocatechol, resorcinol, quinol and salicylic acid.

The readiness of the pyrroles to form addition compounds is dependant upon the nature of the substituents. Pyrrole derivatives containing oxygen such as acyl- and aldehyde-pyrroles usually add more readily.

Acetic, succinic and benzoic acid do not form compounds with the investigated pyrroles. **Chloroacetic acid** (I) forms 1 : 1 compounds with two of the tested pyrroles; the chlorine-atom therefore strengthens the residual valence of the COOH-group. **Phenol** (II) forms one aequimolecular compound with 2,4-di-

methyl-3-acetyl-5-carbethoxy-pyrrole. **Salicylic acid** (III) forms compounds 1:1 or 2:1 with several of the investigated pyrroles. **Picric acid** (IV) forms compounds with all investigated pyrroles, which all melt at around 100°. **Pyrocatechol** (V), **resorcinol** (VI) and **quinol** (VII) form 1:1 compounds with almost all investigated pyrroles, excepting with 2,4-dimethyl 5-carbethoxy-pyrrole. This pyrrole also does not form compounds with **quinone**. 2,5-Dimethyl-3 carbethoxy-4 aldehyde-pyrrole forms compounds with VI and VII, but not with V. 2,5-Dimethyl-5-carbethoxy-3-aldehyde-pyrrole forms 2:1 compounds with VII and 1:1 compounds with V and VI. 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbethoxy-pyrrole forms 2:1 compounds with all three dihydric phenols.

Little can be said as yet regarding the constitution of molecular pyrrole compounds. The binding of pyrroles to carboxylic acid or phenols results from a polar relation between the NH- and OH-groups.

2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbethoxy-pyrrole forms 1:1 compounds with I, II, and IV, and 2:1 and 1:1 compounds with III, and 2:1 compounds with V, VI and VII.

2,4-Dimethyl-5-carbethoxy-pyrrole forms a 2:1 compound only with IV and with the remaining compounds forms only eutectic mixtures.

2,4-Dimethyl-3-aldehyde-5-carbethoxy-pyrrole forms 1:1 compounds with I, III, IV, V and VI and a compound 2:1 with VII.

2,5-Dimethyl-3-carbethoxy-4-aldehyde-pyrrole forms two compounds of 2:1 and 1:1 composition, with III; with VI and VII the compound 1:1 and with V only eutectic mixtures.

Iz Kemijskog zavoda filozofskog fakulteta u Zagrebu.

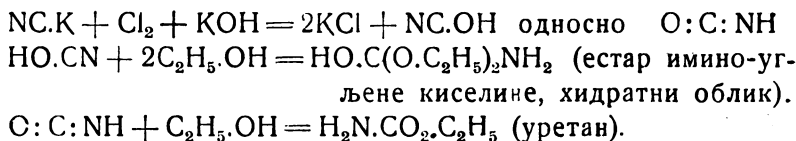
Primljeno 5 oktobra 1936.

О естрима имино-угљене киселине, имино-тиол-, оксимино-тиол- и дитно-мравље киселине

ОД

Ј. Хубена и Р. Д. Живадиновића ¹⁾).

У намери да добију моноксим угљен-диоксида, односно оксофулминску киселину HO.N:CO , успели су *Houben* и *Schmidt*²⁾ да добију њихове ацетале, односно естре оксимино-угљене киселине HO.N:C(OR)_2 , и то из ацетала изоцијанове киселине, односно естра имино-угљене киселине HN:C(OR)_2 . Они су такође први пут добили у чистом стању естре имино-угљене киселине. Показало се да је течност, коју је *Sandmeyer*³⁾ описао као естар-имино-угљене киселине, у најбољем случају само смеша овог естра са уретаном, што се могло и очекивати, ако се реакција CNK са KOH , алкохолом, водом и хлором не тумачи по *Sandmeyer*-у или *Nef*-у⁴⁾, већ у следећем смислу:



У вези горе наведене шеме, први продукт реакције, у оба облика адирала алкохол, и то: као цијанова киселина адирала помоћу троструке везе 2 мола алкохола, стварајући као што је и експериментално доказано, хидратни облик имино-естра; а као изоцијанова киселина адирала само 1 мол алкохола стварајући уретан⁵⁾ који се добија поред имино-естра.

¹⁾ Види: *J. Houben u. R. Zivadinovitsch, Ber.* **69**, 2352 (1936). ²⁾ *Houben u. Schmidt, Ber.* **46**, 2447 (1913). ³⁾ *Sandmeyer, Ber.* **19**, 862 (1886) ⁴⁾ *Nef, Lieb. Ann.* **287**, 295 (1895). ⁵⁾ Према томе изоцијанова киселина једноставним превођењем у ацетал, губи свој карактер киселине много изразитије него стварањем одговарајућих соли. Њен ацетал, диетилестар-имино-угљене киселине је једна права база и може са киселинама, такође и са изоцијановом и цијановом киселином да ствара соли (*Houben*).

Ово схватање није претходило резултатима испитивања, већ је из њих произашло. Оно би имало да се прилагоди најновијим сазнањима, да је хидратни облик естра имино-угљене киселине, зависно од услова његовог постајања, бар за извесно време изложен могућности делимичног распадања на уретан и алкохол. Дакле из калијум-цијанида можда се непосредно ствара имино-естар, т. ј. од оба облика цијанове киселине ствара се само нормална HO.CN . То би се поклапало са мишљењем једног од нас (*Houben*) да стварно не постоји калијум-изоцијанат следеће формуле O:C:N.K .

Узевши у обзир ово ограничење, требало би уз одговарајућу промену услова рада, да се постигне принос хлорил-имино-естра, који настаје дејством хлора у вишку, ако не квантитативан, оно бар да се знатно побољша. По *Sandmeyer*-у принос хлорил-имино-естра износи највише 27% од теориски прорачунатог. Истовремено требало би и стварање уретана да се знатно смањи. Прво нам је у приличним размерама успело. Ипак још увек се јављају променљиве количине ако не уретана оно β -хлор-етилиден-диуретана, који настаје по раније већ објашњеном реакцијоном току⁶⁾, дејством хлора на уретан преко хлорил-уретана.

Од важности је, да нам је успело да сачувамо како хлорил-имино- тако и имино-естар од неминовног брзог распадања, што је до сада иначе увек био случај. То је постигнуто на тај начин, што је хлорил-имино-естар растворен у сувом петрол-етру, а имино-естар чуван у затопљеној боци преко свеже жареног калцијум-оксида. Ово је омогућило подробније испитивање особина имино-естра.

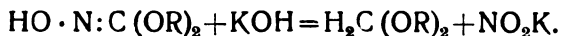
Као што је већ речено, естри имино-угљене киселине реагују слично као и имино-етри⁷⁾ *Pinner*-а и *Klein*-а са арил-аминима и естрима аминокиселина, по следећој једначини: $\text{R.NH}_2.\text{HCl} + \text{HN:C(OR)}_2 = \text{RN:C(OR)}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ⁸⁾. На овај начин настају прави ацетали алкил- и арил-изоцијаната, који до сада нису могли бити добивени. Слично можда би настали и фармаколошки интересанти меркаптили сенфног уља.

⁶⁾ Houben, Pfankuch и. Kühling, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 9 (1922).

⁷⁾ Упореди: E. Schmidt, Ber. 47, 2545 (1914). ⁸⁾ Houben и. Pfankuch Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 19 (1922).

Пре свега нас је интересовало разлагање естра-имино-угљене киселине уз издвајање алкохола, јер смо се надали да ће се на овај начин добити већ дуго тражени прави естри нормалне цијанове киселине, као на пр. цијан-етолн. Утврђено је да се естар-имино-угљене киселине на четири различита начина разлаже: 1) потпуно сув, без икаквог додатка затопљен у боци и сам себи препуштен у току неколико месеци, чак ако се чува и у мраку, прелази у триетилестар-изо-цијанурске киселине који је растворен у алкохолу; 2) под истим условима али у присуству зрнастог калцијум-хлорида ствара се алкохол и триетилестар-цијанурске киселине; 3) са разблаженим воденим растворима алкалија или при дужем загревању са водом прелази у алкохол и уретан, што као што је горе речено долази у обзир за објашњење његовог постанка; 4) са чврстим алкалијама даје алкохол, односно алкали-алкохолат и „изоцијанат“. Ово објашњава, односно допуњује ранија опажања *Houben* а и *Schmidt*-а⁹⁾.

Ако применимо третирање наведено под 4) не на имино- већ на оксимино-естар, то је ток реакције сасвим други. Настају етилал и алкални нитрит:

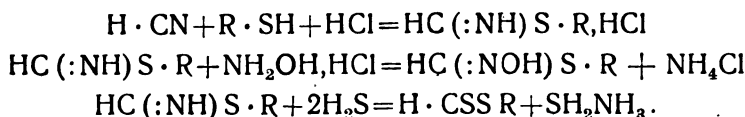


Међутим обрнуто није успело да се од етилала помоћу азотасте киселине дође до оксимино-естра.

Добијање формимино-естра у чистом стању по *Houben*-у и *Pfankuch*-у¹⁰⁾ дало је подстрека покушају да се добије и тио-формимино-естар. Стварно је и успело да се потпуно сува цијановодонична киселина у том смислу једини са неким меркаптанима. Сем ове нове групе једињења, успело је помоћу реакције са хидроксиламин-хлорхидратом да се добију до сада још непознати естри тио-формхидроксимске киселине.

⁹⁾ E. Schmidt, Dissert. Berlin 1914, стр. 7 и 22. — *Houben* и *Schmidt*, Ber. 46, 2456 (1913). — Примедба. По истим ауторима, Ber. 46, 3619 и 3623 (1913), показало је се да добивена супстанца из диетилестра-димино-оксалне киселине и хидроксиламин-хлорхидрата није етилестар-оксамин-хидроксимске киселине, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, као што су они сматрали. Преко сваког очекивања утврђено је да настаје естар амидоксим-сирћетне киселине $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, дакле једно једињење у коме оба N-атома јису више везана као код полазне супстанце на два већ на једном C-атому (*Houben*). ¹⁰⁾ *Houben* и *Pfankuch*, Journ. prakt. Chem. [2] 105 14 (1922).

Истовремено је испитано и дејство сумпорводоника на имино-естре и из тио-формимино-бензилестра на овај начин је први пут добивен бензилестар-дитио-мравље киселине односно бензилестар-хидро-карбитио киселине $\text{H} \cdot \text{CSS} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$. Реакције одговарају следећим једначинама:



Експериментални део.

Принос естра-хлорил-имино-угљене киселине $\text{Cl} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ који је *Sandmeyer* постигао, повећали су *Houben* и *Pfankuch*¹¹⁾ променом начина рада од 27 на 40% теориски прорачунатог. Изменивши наново начин рада постигнути су следећи резултати:

	KCN	NaOH	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	H_2O	Принос	
	гр	гр	гр	сст	у гр	у % теор.
(Sandmeyer)	80	80	200	600	45—50	27
(H. и Pf)	80	80	200	1200	76	40
(X. и Ж.)	80	98	170	600	100—110	53,6—5

Редукција хлорил-естра до имино-естра рађена је по *Houben*-у и *Schmidt*-у¹²⁾ помоћу охлађеног раствора (температура леда) алкали-арсенита. Хлорил-естар је растворен чуван у потпуно сувом петрол-етру. Када се отпари петрол-естар остаје увек чист естар. Потпуно суви имино-естар чуван је у затопљеној боци преко свеже жареног калцијум-оксида. Естар је показао после 2—3 месеца стајања непромењену тачку кључања, т.ј. кључа на 40° при притиску од 12 mm живиног стуба. Без додатка калцијум-оксида ствара имино-естар уз издвајање алкохола триетилестар-изоцијанурске киселине, који се топи на 98—99°*)¹³⁾. Истовремено уз издвајање ал-

¹¹⁾ I. c. ¹²⁾ Houben u. Schmidt, Ber. 46, 2543 (1913). Види: Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV, 318 (1922).

*) Све тачке топљења одређене су у капилари. ¹³⁾ Houben u. Schmidt (Ber. 46, 2456 (1913) привремено су схватили ово једињење као дериват цијанурске киселине.

жохола, очигледно прелази етил од кисеоника ка азоту. Ако се међутим употреби зрнасти калцијум-хлорид, онда настаје триетилестар-цијанурске киселине чија су сва три етила везана за кисеонике, уместо естра изо-цијанурске киселине.

Преврћење етилестра-имино угљене киселине у триетил-естар-цијанурске киселине.

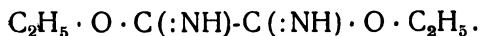
Око 15 гр. свеже дестилисаног имино-естра препуштено је да стоји око 2 месеца у затопљеној боци са сувим зрастим калцијум хлоридом. Приликом отварања боце осећа се карактеристичан мирис диетил-карбоната који потсећа на шампањ. Очигледно, да је калцијум хлорид у присуству врло мале количине воде коју он ипак садржи, из једног дела имино-естра издвојио амонијак. Пошто је боца испражњена, испере се калцијум-хлорид са сувим етром и етар предестилише. Већи део заостале течности дестилише на 274—275°. Ова фракција охлађена помоћу воде и леда счврсне се. Кристали притиснути на порозну порцеланску плочу и тако осушени показују тачку топљења на 29°. Показало је се да су то кристали триетилестра-цијанурске киселине. У своје време овај су естар добили *Hofmann*¹⁴⁾, *Claesson*¹⁵⁾ и други.

0,1079 гр супстанце: 18,6 ccm N (21°, 763, 5 mm, 33% КОН).

$C_9H_{15}O_3N_3$. Прор. N 19,7. Нађ. N 20,0.

Ово је једињење очигледно сасвим различито од оног које се топи на 98—99°, а које су *Houben* и *Schmidt* добили остављајући имино-естар да стоји без икаквог додатка. Сада сматрамо да је то естар-изо-цијанурске киселине.

Поправљена метода за добијање диетилестра-диимино-оксалне киселине.

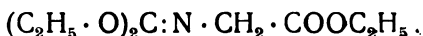


По *Nef*-овом¹⁶⁾ пропису добија се дејством хлора на водени раствор калијум-цијанида (50 гр) и алкохола, око 30—34 гр браон обојеног уља, које се обично састоји из 6 де-

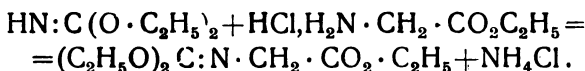
¹⁴⁾ Hofmann, Ber. 19, 2074 (1886). ¹⁵⁾ Claesson, Journ prakt. Chem. [2] 33, 131 (1886). ¹⁶⁾ Nef, Lieb. Ann. 287, 282 (1895).

лова естра-цијанимино-угљене киселине и само 1 дела диетил-естра-диимино-оксалне киселине. Овом уљу додали смо 66 гр алкохола и 22,5 гр CNK растворених у 100 ссм воде и оставили два сата да стоји. Пошто је додана вода, 2—3 пута испран је раствор са етром, а затим да би се одвојио алкохол од етра овај је 2—3 пута испран са мало воде. Етарски раствор је сушен са натријум-сулфатом, етар одпарен, а главна количина (око 30 гр) диетилестра-диимино-оксалне киселине предестилисана је под смањеним притиском на 69—70° и 18 mm живиног стуба. На овај начин уштеди се у губљењу времена на одвајање диимино- од цијанимино-естра, и смеша оба преведе у један т.ј. диимино-естар. Да би се овај сачувао од распадања, мора се стално држати у ледењачи.

Диетокси-метилен-глицин-етилестар.



4,6 гр гликокол-етилестар-хлорхидрата раствори се могућству у што мање воде. Овом раствору дода се раствор од 3,9 гр диетилестра-имино-угљене киселине у 20 ссм етра и $1/2$ часа добро мућка. Реакција која се развија уз слабо загревање, врши се на следећи начин:



У левку за издвајање течности, одвоји се етарски од воденог слоја. Пошто је етар осушен са натријум-сулфатом, одпари се у вакууму а остатак предестилише под смањеним притиском. На овај начин добије се око 4,5 гр (66% од теориски прорачунатог приноса) једне безбојне течности, слабо базичног мириса, која кључа на 108—109,5° и 11 mm притиска живиног стуба.

0,1830 гр супстанце: 0,3583 гр CO_2 ; 0,1325 гр H_2O .
 0,2040 „ „ : 12,1 ссм N (19°, 777 mm, 33% KOH).
 $C_9H_{17}O_4N$. Прор. C 53,2; H 8,3; N 6,89.
 Нађ. „ 53,4; „ 8,1; „ 7,08.

р-Метил-карбанил-ацетал.

Раствори се 14,3 гр р-толуидин-хлорхидрата у апсолутном алкохолу и овом конц. раствору дода се 11,7 гр диетилестра-имино-угљене киселине. Од прилике после $\frac{1}{2}$ сата мућкања, примећује се појава реакције уз слабо загревање и таложење салмијака. Брзо се одвоји салмијак а алкохол одпари у вакууму. Заостала безбојна течност дестилише на $135-136^\circ$ и 12 mm притиска живиног стуба. Принос р-метил-карбанил-ацетала (диетилестар-р-толилимино-угљене киселине) износи око 6 гр, т.ј. 29% од теориски прорачунатог.

0,1654 гр супстанце: 0,4233 гр CO_2 ; 0,1242 гр. H_2O .
0,1842 „ „ : 11,2 ccm N (22° , 756 mm, 33% KOH)

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Прор. C 69,5; H 8,2; N 6,7.
Нађ. „ 69,8; „ 8,4; „ 6,9.

Са о-толуидин-хлорхидратом ова реакција не успева. Вероватно метил у орто-положају изазива стереохемску сметњу.

Распадање естра оксимино-угљене киселине на етилал и азотасту киселину.

Око 7 гр свеже спремљеног диетилестра-оксимино-угљене киселине, које је добивен по *Houben*-у и *Schmidt*-у¹⁷⁾, помеша се у једном Ерленмајер-колбну са 3 гр фино иситњеног калијум хидроксида, одмах покрије једним слојем сувог етра, добро затвори и остави 3 дана да стоји. Показало је се, да је жућкасто-бели обојени талог који се не раствара у органским растварачима калијум-нитрит.

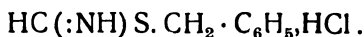
0,1695 гр супстанце: 0,1739 гр SO_4K_2 .
 NO_2K . Прор. K 45,9. Нађ. K 46,0.

Уместо оксимино-естра, етар је садржавао етилал, који је доказан по *Schryver*-у¹⁸⁾ са фенилхидрацин-хлорхидратом и калијум-фери-цијанидом.

¹⁷⁾ Houben u. Schmidt, Ber. 46, 2458 (1913) II, 1366.

¹⁸⁾ Schryver, C. 1910,

**Бензилестар-имино-тиолмравље киселине (тио-форми-
мино-бензилестар) -хлорхидрат.**



Као са алкохолима тако и са меркаптанима може сува цијановодонична киселина у присуству хлороводоника да се једини. У већини случајева добијају се уља која не кристалишу, али која се одликују особином да се могу превести у одговарајућа оксимино-једињења. Са ароматичним сулфхидратима добијају се често соли које кристалишу, као са бензилсулфхидратом. Бензилсулфхидрат је добивен по *Märcker*-овом¹⁹⁾ пропису, притом је уместо етил- са истим успехом употребљен метил-алкохол.

У округао колбен, који је хлађен са леденом водом, стављено је 17 гр свеже добивеног бензил меркаптана, 3,7 гр суве цијановодоничне киселине, 100 ccm сувог петрол-етра, и уз потпуну изолацију од влаге из ваздуха увођен је хлороводоник до засићења. Притом је колбен стално мућкан. Ускоро испада бео талог, који је брзо процеђен, са хладним (температура леда) сувим петрол-етром испран и у вакууму преко калцијум-хлорида осушен. Овако добивени бели пахуљаст талог врло јако мирише слично бензилсулфхидрату. Пречишћен је фракционим таложењем из суве мравље киселине помоћу сувог етра. Други талог даје добре аналитичке вредности. Со се распада на температури око 180°. Непречишћени принос износи 18,2 гр (70% од теориски прорачунатог.)

0,148 гр супстанце: 0,0886 гр AgCl

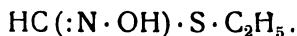
0,1482 „ „ : 9,8 ccm N (19°, 742 mm, 33% KOH).

0,1227 „ „ : 0,1488 гр SO₄Ba.

C₈H₁₀NSCl. Проп. Cl 18,9; N 7,46; S 17,06.

Нађ. „ 19,1; „ 7,42; „ 16,62.

**Етилестар-оксимино-тиолмравље- (тио-формхидроксим-
ске-) киселине.**



У округао колбен који је добро хлађен са ледом, стављено је 5,7 гр суве цијановодоничне киселине, 6,5 гр етил-

¹⁹⁾ Märcker, Lieb. Ann. 136, 75 (1865)

меркаптана, око 100 ccm сувог петрол-етра и уз потпуну изолацију од влаге из ваздуха, увођен је хлороводоник до zasiћења. Притом је колбен стално мућкан. Овај рад траје 2—3 часа, за које се време на дну колбена издвоји вискозни, уљаста слој. Пошто је колбен добро затворен са гуменим запушачем, остави се преко ноћ да стоји у ледењачи. Слој уља као и слој петрол-етра обоје се браон. Петрол-етар се одлије а са. 10 гр добивеног уља, пошто није могло да кристалише, прерађено је одмах у оксимино-естар. Уље је лагано додато добро расхлађеном раствору калијум-карбоната изнад кога се налазио слој етра. Пошто је уље додато, целокупна садржина је добро промућкана, а затим одвојен етарски слој од слоја воденог раствора. Водени раствор је још 2-пута испран са етром. Сакупљеним етарским растворима дода се раствор од 6,7 гр хидроксиламин-хлорхидрата у мало воде и добро промућка 30—60 минута на машини за мућкање. Притом испада један део насталих кристала естра оксимино-тиолмравље киселине. Остатак кристала добије се пошто се отпари етар. Кристали су притиснути на порозну порцеланску плочу и тако осушени 2-пута прекристалисани из лигроина. Топе се на 110—111°. Принос износи 2,6 гр т.ј. 31% од теориски прорачунатог.

0,1066 гр супстанце: 0,2343 гр SO_4Ba .

0,1101 „ „ : 0,1373 „ CO_2 ; 0,0671 гр H_2O .

0,1101 „ „ : 12,7 ccm N (17°, 762 mm, 33% KOH).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{ONS}$. Прор. C 34,2 ; H 6,6; S 30,4 ; N 13,3.

Нађ. „ 34,01; „ 6,8; „ 30,19; „ 13,6.

п-Бутилестар оксимино-тиолмравље-(тио-формхидро-ксимске-) киселине.



3 гр суве цијановодоничне киселине, 9 гр п-бутилмеркаптана, 100 ccm сувог петрол етра, третирано је уз добро хлађење око 2 сата са хлороводоником све до zasiћења. Пошто се колбен добро затвори, остави се преко ноћ да стоји у ледењачи. Затим се одвоји уљани слој и на тај начин добије око 12 гр сировог тио-формимино-бутилестар-хлорхидрата. И у овом случају није успело да се кристалише, нити пак да се добије пречишћена супстанца за ана-

лизу. Имино-тиолестар, који је ослобођен као и етилестар третирањем са раствором калијум-карбоната, растворен је у етру и мућкан $\frac{3}{4}$ часа са 6,7 гр хидроксиламин-хлорхидрата растворених у мало воде. Пошто је одвојен етарски слој, етар је брзо одпарен. Добивени кристали су брзо притиснути на порозну порцеланску плочу. Ови кристали показали су се знатно осетљивијим од етил-деривата и делимично се распадају при загревању са лигроином. Стога су растворени у хладном алкохолу и таложени са водом. Тек после 2—3 таложења добивен је чист естар за анализу, који се топи на 90—91°. Притом је опао принос на 1,9 гр т.ј. 20% од теориски прорачунатог.

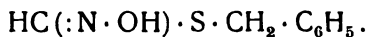
0,1268 гр супстанце: 0,2248 гр SO_4Ba .

0,1009 „ „ : 9,55 ccm N (19°, 766 mm, 33% KOH).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONS}$. Проп. S 24,06; N 10,5.

Нађ. „ 24,3 ; „ 11,1.

Бензилестар-оксимино-тиолмравље- (тио-формхидро-ксимске-) киселине.



5 гр горе описаног бензилестра-имино-тиол-мравље-киселине-хлорхидрата дода се лагано добро расхлађеном раствору калијум-карбоната, изнад кога се налази слој етра, а затим неколико пута промућка. Пошто се одвоји етарски слој, водени се раствор 1—2 пута испере са етром. Сакупљени етарски раствори се ставе у боцу са стакленим запущачем, и дода 1,8 гр хидроксиламин хлорхидрата растворених у што мање воде, и добро промућка око $\frac{3}{4}$ сата на машини за мућкање. Пошто се етарски слој одвоји, етар је брзо одпарен на собној температури. Добивени кристали су притиснути на порозну порцеланску плочу и тако осушени. Ради чишћења 2-пута су прекристалисани из врелог лигроина. Потпуно чисто једињење за анализу топи се на 116—117°. Принос износи 3,5 гр т.ј. 79% од теориски прорачунатог.

0,1301 гр супстанце: 9,7 ccm N (19°, 756 mm, 33% KOH).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ONS}$. Проп. N 8,38. Нађ. N 8,8.

Бензилестар-тиолмравље киселине.



Овај естар је био потребан ради упоређења и добивен је из тио-формимино-бензилестра хлорхидрата мућкањем са водом око $\frac{3}{4}$ часа. Водени се раствор испере 2—3 пута са егром. Етарски раствор се осуши са натријум сулфатом и етар предестилише. Остатак дестилише при притиску од 26 mm живиног стуба у две фракције, и то на 98—102° бензилсулфхидрат и на 109—111° бензилестар-тиол-мравље киселине. Понова предестилисан, прелази бензилестар-тиол-мравље киселине као безбојна течност на 109—111° при 26 mm притиска живиног стуба. Принос износи око 4 гр т.ј. 24% од теориски прорачунаог. Естар има специфичан мирис који изазива гађење.

0 1561 гр супстанце: 0,2426 гр SO_4Ba .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}$. Прор. S 21,0. Нађ. S 21,3.

Бензилестар-хидрокарбитко- (дитко-мравље-) киселине.



20 гр бензилестра-имино-тиол-мравље-киселине-хлорхидрата дода се добро расхлађеном раствору калијум-карбоната, изнад кога се налази слој етра. Пошто је добро промућкано, етарски слој је одвојен и уз истовремено хлађење гретиран до засићења са сувим сумпорводоником. Раствор се обоји жуто-црвено. Да би се уклонио амонијак, који у току реакције настаје, етарски раствор се брзо испере са водом и одвоји водени од етарског слоја. Етарски раствор је осушен са натријум-сулфатом, етар одпарен, а заостала оранж црвено обојена течност предестилисана под притиском од 13 mm живиног стуба. Део течности који дестилише на 161—162° је вискозна, угасито оранж-црвено обојена, карактеристичног и непријатног мириса течност. Њен процен туални састав одговара бензил-дитио-формиату. Непречишћени принос износи око 5—6 гр.

0,1818 гр супстанце: 0,3820 гр CO_2 ; 0,0715 гр H_2O .

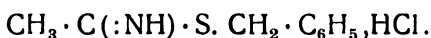
0,1015 „ „ : 0,2780 „ SO_4Ba .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2$. Прор. C 57,1; H 4,8; S 38,0.

Нађ. „ 57,3; „ 4,4; „ 37,7.

Нисмо још утврдили да ли је естар мономеран. У прилог једноставне формуле говори опажена тачка кључања.

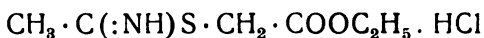
Ацетимино-тиобензилетар-хлорхидрат.



8,2 гр ацетонитрила, 24,8 гр бензилсулфхидрата и мало сувог етра, уз потпуну изолацију влаге из ваздуха третирано је до засићења са сувим хлороводоником. Накнадним додатком сувог етра таложе се кристали скоро у границама теориски прорачунатог приноса. Оцеђени кристали испрани су добро са сувим етром и стављени у евакуисани ексикатор преко калијум-хидроксида и сумпорне киселине. Кристали се лако растварају у води, гласиалној сирћетној киселини и алкохолу. Растворена супстанца у гласиалној сирћетној киселини или алкохолу, таложи се додавањем етра у облику белог прашка. Овај бели прашак се топи на 153—155°.

0,1870 гр супстанце: 0,1345 гр AgCl.
C₉H₁₁NS, HCl. Прор. Cl 17,6. Нађ. Cl 17,8.

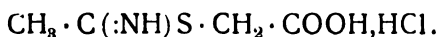
Етилестар-ацетимино-тиогликолне-киселине-хлорхидрат.



12 гр етилестра-тиогликолне-киселине, који је добивен по *Wislicenus*-у²⁰⁾, 4,1 гр ацетонитрила и мало сувог етра третирано је до засићења са сувим хлороводоником, уз добро хлађење и изолацију од влаге из ваздуха. Тек пошто је ново додан етар, кристали су се изталожили. Оцеђени кристали испрани су добро са сувим етром и стављени у евакуисани ексикатор преко калијум-хидроксида и сумпорне киселине. Принос износи 12 гр. Да би се кристали добили чисти, прекристалисани су из врелог ацетона. Супстанца се такође раствара у мало гласиалне сирћетне киселине или хлороформа, одакле се таложи у облику прашка додавањем сувог етра. Топи се на 100—102°.

0,1277 гр супстанце: 0,0941 гр AgCl.
C₈H₁₁O₂NS, HCl. Прор. Cl 17,9. Нађ. Cl 18,2.

²⁰⁾ *Wislicenus*, Lieb. Ann. 146, 148 (1868).

Ацетимино-тиогликолна-киселина-хлорхидрат.

5,3 гр ацетонитрила, 12 гр тиогликодне киселине и 40—50 смт сувог етра третирано је са сувим хлороводоником до засићења, уз хлађење и изолацију од влаге из ваздуха. После краћег времена таложе се кристали, који су оцеђени испрани са сувим етром и стављени у евакуисани ексикатор преко калијум-хидроксида и сумпорне киселине. Непречишћен принос износи око 10 гр. Со се раствара у гласиалној сирћетној киселини и алкохолу. Додавањем сувог етра наново се таложи. Топи се уз распадање на 110—112°.

0,1034 гр супстанце: 0,0868 гр AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}, \text{HCl}$. Прор. Cl 20,9. Нађ. Cl 20,8.

Слободна ацетимино-тиогликолна киселина добивена је третирањем 4,2 гр хлорхидрата-ацетимино-тиогликодне киселине са 1,4 гр калијум-хидроксида растворених у мало воде, уз добро хлађење (лед). Из раствора који је моментално настао, после извесног времена таложи се супстанца, која је одмах оцеђена и притиснута на порозну порцеланску плочу ради сушења. У води се ово једињење прилично тешко раствара, у вечини органских растварача се не раствара, сем у гласиалној сирћетној киселини. Супстанца растворена у гласиалној сирћетној киселини наново се таложи додавањем етра. Водени раствор реагује кисело и са сребра-нитратом не даје никакав талог. Супстанца садржи азот и сумпор и топи се на 97—99°. Титрације и анализе не одговарају потпуно ацетимино-тиогликолној киселини.

0,0940 гр супстанце је потрошило 6,8 смт п/10-KOH, (индикатор фенолфталеин).

0,1151 гр супстанце: 9,9 смт N (18°, 755 мм, 33% KOH).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$. Прор. KOH 7,06; N 10,5.

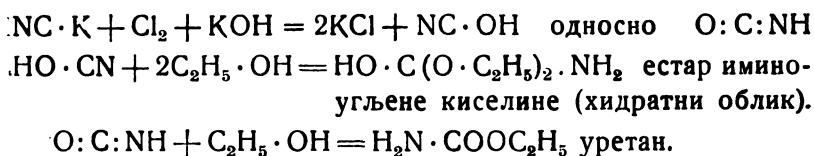
Нађ. „ 6,8 ; „ 10,01.

На сличан начин је третирано 7 гр етилестра-ацетимино-тиогликодне-киселине-хлорхидрата са расхлађеним раствором (лед) калијум-хидроксида (1,9 гр) и добивено је око 4 гр супстанце која се топи на 175—180°. Ова се супстанца раствара у врелој води и алкохолу. Не раствара се у хладној води и осталим органским растварачима. Садржи 8,2%.

азота и 23,3% сумпора. По претпоставци, изгледа да се ради о смеши која се састоји из амонијумове соли и амида ацетил-тиогликодне киселине. Стога су израђена оба ова једињења, једно из ацетил-тиогликодне киселине а друго из хлорида ацетил-тиогликодне киселине²¹⁾. Прво једињење је добијено у облику белог прашка, које се топи на 68—70° и садржи 9,3% азота (прор. 9,2%); друго се једињење раствара у хлороформу и помоћу петрол-етра таложи у облику иглица, које се топе на 78—80° и садрже 10,6% азота (прор. 10,5%). Из ових налаза није било могуће извести потврду претпоставке.

Извод.

У овом раду објашњена је реакција за добијање хлорил-естра односно диетил-естра-имино-угљене киселине, на основу нових експерименталних података. Реакциона шема би била следећа.



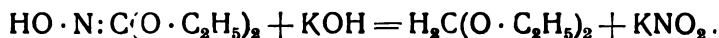
Такође нам је успело да повећамо принос диетилестра хлорил-имино-угљене киселине и то од 40 на 53—59% од теориски прорачунатог. Испитивајући детаљно особине оба естра, пронађена је метода по којој је могуће сачувати оба естра од неизбежног распадања.

Већ према условима како се третира имино естар, доказано је да се диетилестар имино-угљене киселине разлаже на четири различита начина: 1) на триетилестар-изо-цијанурске киселине и алкохол; 2) на триетилестар-цијанурске киселине и алкохол; 3) на уретан и алкохол; 4) на „изоцијанат“ и алкохол односно алкали-алкохолат.

Међутим диетилестар-оксимино-угљене киселине у при-

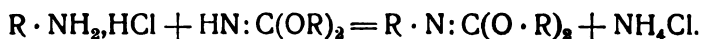
²¹⁾ Упореди: E. Benary, Ber. 46, 2105 (1913).

суству чврстог KOH, после неколико дана стајања, разлаже се на етилал и нитрит:

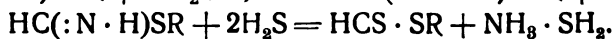
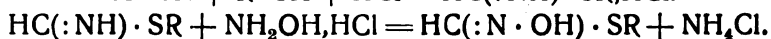
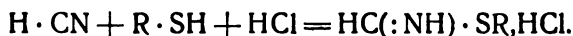


Обрнуто није успело да се из етилала и HNO_2 добије оксимино-естар.

Слично имино-етрима реагују и естри-имино-угљене киселине са ариламиинима и естрима аминокиселина:



На овај начин су добивени до сада још непознати ацетали алкил- и арил-изоцијаната. Даље је успело ауторима да остваре следеће реакције:



Изолована су следећа једињења: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, безбојна течност, кључа на $135-136^\circ$ при 12 mm Hg-стуба. — $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, безбојна течност, кључа на $108-109,5^\circ$ при 11 mm Hg-стуба. — $\text{HC}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HCl, бела пахуљаста супстанца, која се топи уз распадање на са. 180° *) — $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, кристали, топе се на $110-111^\circ$. — $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, кристали, топе се на $90-91^\circ$. — $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, кристали, топе се на $116-117^\circ$. — $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, безбојна течност, кључа на $109-111^\circ$ при 26 mm Hg-стуба. — $\text{H} \cdot \text{CSS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, оранж-црвено обојена течност, кључа на $161-162^\circ$ при 13 mm Hg-стуба. — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, бела прашкаста супстанца, топи се на $153-155^\circ$. — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, бела прашкаста супстанца, топи се на $100-102^\circ$. — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{HCl}$, бела прашкаста супстанца, топи се уз распадање на $110-112^\circ$. — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, бела прашкаста супстанца, топи се на $97-99^\circ$.

*) Све тачке топљења одређене су у капилари.

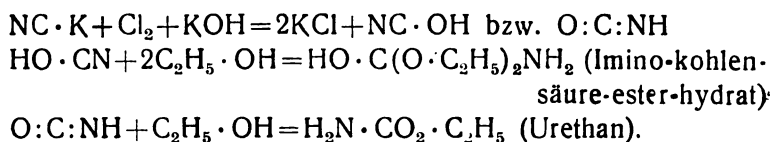
Zusammenfassung.

Über Imino-kohlensäure-ester, Imino-thiol-, Oximino-thiol- und Dithio-ameisensäure-ester.

von

J. Houben und R. D. Živadinović.

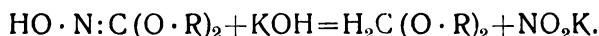
In dieser Arbeit wird die Darstellung des Cloryl-imino- bzw. Imino-kohlensäure-esters auf Grund neuer experimenteller Ergebnisse in folgendem Sinne gedeutet:



Die Ausbeute des Chloryl-esters liess sich von 40% auf 53–59% der theoretisch berechneten erhöhen. Eine eingehende Untersuchung der Eigenschaften der beiden Ester ermöglichte es, ihre bisher unvermeidliche Zersetzung durch besondere Aufbewahrensverfahren zu verhüten.

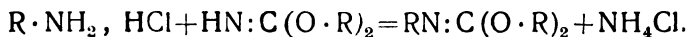
Es wurde bewiesen, dass der Imino-ester, je nachdem wie er behandelt wird, in vierfach verschiedener Weise Alkohol abspaltet und zerfällt, und zwar: 1) in Iso-cyanur-triäthylester und Alkohol; 2) in Cyanursäure-triäthylester und Alkohol; 3) in Urethan und Alkohol; 4) in „Isocyanat“ und Alkohol bzw. Alkali-alkoholat.

Dagegen wird der Oximino-ester in Anwesenheit von festem KOH, im Verlaufe von einigen Tage in Äthylal und Nitrit gespalten:

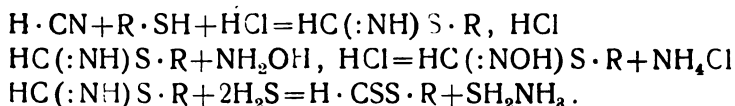


Es gelang aber nicht, umgekehrt den Oximino-ester aus Äthylal und salpetriger Säure zu gewinnen.

Die Imino-kohlensäure-ester reagieren, ähnlich den Imino-äthern, mit Arylaminen und den Aminosäure-estern, folgendermassen:



So wurden die bis jetzt noch unbekannten Acetale der Alkyl- und Aryl-isocyanate gewonnen. Weiter wurden noch folgende Reaktionen durchgeführt:



Es wurden folgende Verbindungen isoliert: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ farblose Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{.11}$ 135—136°; $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ farblose Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{.11}$ 108—109,5°; $\text{HC}(:\text{NH})\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HCl, weisse flockige Substanz, Schmp. ca. 180°*) (unt. Zers.); $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 90—91°; $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 116—117°; $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Sdp}_{.26}$ 109—111°; $\text{H} \cdot \text{CSS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, orangefarbt gefärbte Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{.18}$ 161—162°; $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HCl, Schmp. 153—155°; $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH})\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, HCl, Schmp. 100—102°; $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH})\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, HCl, Schmp. 110—112° (unt. Zers.); $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH})\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Schmp. 97—99°.

Примљено 25 јануара 1937 г.

Хемиски лабораторијум Држ. Биолошког Завода.
Берлин—Далем.

*) Sämtliche Schmp. wurden in der Capillare bestimmt.

Biohemija joda

od

Stanka Miholića

Dok je uticaj klimatskih faktora na patologiju stanovnika jednog kraja danas predmet svestranog izučavanja, dotle gotovo ništa neznamo o uticaju geohemijskih faktora t.j. o uticaju, koji na patologiju stanovnika vrši hemijski sastav geologijskog supstrata te površinskih i podzemnih voda. Jedan je jedini slučaj bolje razrađen, a to je uticaj, koji količina u zemlji i u vodama sadržanog joda vrši na pojavu i rasprostranjenje endemične guše. Ta je pojava vrlo kompleksna i ne može se utvrditi prost proporcionalitet između količine joda u tlu i u vodama s jedne i rasprostranjenja endemične guše s druge strane, kako se to sa izvesne strane pokušavalo. Ali ispitivanja, koja su u poslednjih dvadeset godina vršena na svim stranama sveta upućuju ipak na to, da izvesna veza između ta dva faktora postoji. Ispitivanja vršena u našoj zemlji iznele su čak i jedan novi dosta interesantan momenat.

Profilaktično i kurativno dejstvo joda kod guše bilo je poznato davno pre otkrića joda. Već je *Hipokrat* preporučivao alge, koje sadrže mnogo joda, kao lek protiv guše, a u istu svrhu služio je u nekim krajevima Austrije u XIV. veku hleb spravljen sa jednom mineralnom vodom iz Halla (Kropfbrot). I kalciniran sunder, koji sadržaje joda naročito mnogo, upotrebljavao se kao lek, a u pučkoj medicini upotrebljava se kod nas još i danas (Podravina). *R. Russel* u svojoj knjizi, koja je izašla 1769 god. „A dissertation on the use of the sea water in the diseases of the glands“ spominje lekovito dejstvo alga i nekih vrsta korala. Odmah po otkriću joda (1812 god.) počela se u istom cilju upotrebljavati jedinjenja joda. *Clowindet* preporučivao je 1820 god. jod kao profilaktikum, *W. Prout* u svojoj knjizi „Chemistry, meteorology and the function of digestion“

štampanoj 1834 god. kaže, da je on još 1816 god. upotrebljavao kalijum-jodid kao lek protiv guše, a *M. Boussingault*¹⁾ istakao je 1833 god. vrednost jodirane soli u sprečavanju guše na osnovu svojih zapažanja u južnoj Americi, gde je našao da sol, kojom se stanovnici služe u selima, u kojima se javlja guša, sadržaje mnogo manje joda od one, koja se upotrebljava u selima, u kojima nema guše. Prvi, koji je postavio hipotezu, da se pojava guše ima da svede na nestašicu joda u vodama onih krajeva, u kojima se ona javlja, bio je ženevski lekar *Prevost* 1841 god. *A. Chatin* preduzeo je 1851 god., da serijom ispitivanja verificira tu hipotezu. Uz njega pristadoše *Fourcault* i *E. Marchand*, ali je docnije cela stvar pala u zaborav.

U poslednje vreme učestali su opet radovi na tom području. *J. F. Mc Clendon*²⁾ podelio je površinu Sjedinjenih država u četiri zone prema sadržaju joda u pijaćim vodama: 0,0014—0,01 mg u kg; 0,0006—0,009 mg u kg; 0,000015—0,0012 mg u kg i 0,00001—0,0001 mg u kg i ustvrdio, da tim zonama odgovaraju zone sa 0,25—1,50‰; 1,51—4,50‰; 4,51—9,00‰ i 9,01—26,91‰ gušavih. Prema tome bila bi gušavost u pojedinim krajevima obrnuto proporcionalna sadržaju joda u vodama. Dalja su ispitivanja pokazala, da stvar ipak nije tako jednostavna, pa je *J. F. Mc Clendon*³⁾ u svom sledećem radu zadržao samo dve zone: jednu, u kojoj ima gušavih preko 2,25‰, a drugu, u kojoj ih ima manje. Detaljna istraživanja tih odnosa u pojedinim državama severne Amerike dala su međutim rezultate, koji se međusobno ne podudaraju. Tako su utvrdili vezu između sadržaja joda u pijaćim vodama i pojave gušavosti: *R. M. Olin*⁴⁾ za Michigan, *W. H. Adolph* i *F. J. Prochaska*⁵⁾ za Nebrasku, a *J. C. Hathaway*⁶⁾ i *J. F. Mc Clendon*⁷⁾ za Utah. Drugi autori međutim nisu mogli da utvrde nikakve veze između ta dva pojava. Tako *F. E. Daniels*⁸⁾ za Pennsylvaniju, *Ch. E. Hercules*, *W. N. Benson* i *Ch. L. Carter*⁹⁾ ispitivali su u New Zealandu odnos između sadržaja joda u tlu i procenta gušavih i našli relativno dobro podudaranje, dok je *E. Adlercreutz*¹⁰⁾ našao sličnu vezu između sadržaja joda u vodama i pojave gušavosti u Fin-

¹⁾ Ann. chim. phys. 54, 163 (1833). ²⁾ Journ. Amer. Med. Assoc. 80, 600 (1923). ³⁾ Ibid. 82, 1670 (1924). ⁴⁾ Ibid. 82, 1328 (1924). ⁵⁾ Ibid. 92, 2158 (1929). ⁶⁾ Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 22, 183 (1924). ⁷⁾ Ibid. 23, 494 (1925). ⁸⁾ Journ. Amer. Water Works Assoc. 16, 227 (1926). ⁹⁾ Journ. of Hygiene, 24, 321 (1925). ¹⁰⁾ Acta medica Scandinavica, 69, 1 (1928).

skoj, *B. C. P. Jansen*¹¹⁾ u Holandiji, a *J. Bodnár* i *J. Straub*¹²⁾ u Mađarskoj. *Th. v. Fellenberg*¹³⁾, koji se naročito bavio pitanjem o raširenju joda u prirodi, ispitao je švajcarske vode i našao, da sve sadrže relativno malo joda (0,0002—0,0015 mg u kg). Pojava guše nema neke očite veze sa sadržajem joda u vodi, ali se iz sabranog materijala ipak može zaključiti, da se guša javlja češće u krajevima, u kojima geološki supstrat čine arhaiski slojevi, dok gotovo iščezava u krajevima, gde sadržaj joda u vodi prelazi 0,005 mg u kg. *O. Tomíček* i *R. Uzel*¹⁴⁾ istražili su pijaće vode u Čehoslovačkoj i našli, da sadržavaju 0,0003—0,0043 mg joda u kg, ali ni oni nisu mogli da utvrde jasnih veza između sadržaja joda u vodi i pojave guše. Do istoga rezultata došao je i *S. Krauze*¹⁵⁾, koji je odredio sadržaj joda u poljskim pijaćim vodama (0,0011—0,0124 mg u kg). *R. Balks*¹⁶⁾ ispitivao je u Westfaliji sadržaj joda u tlu i našao, da u krajevima, gde se javlja guša, tlo sadrži manje joda, nego u krajevima, u kojima nema guše.

Skupimo li sva dosad izvršena ispitivanja u jedno, vidimo da ne dolazimo do jednoznačnih rezultata i da će biti potrebna dalja istraživanja, da se u to zamršeno pitanje unese više svetla. Pri tom valja ipak istaći, da određivanje joda u pijaćim vodama ne može da da pravu sliku raspoloživih količina joda i da je ispravnija metoda, kad se određuje sadržaj joda u tlu, premda ni ta metoda nije posve tačna, jer ne vodi računa o količinama joda, koju stanovnici uzimaju sa importiranom hranom. Dosledno tome, kad je pristupljeno ispitivanju geohemijskih faktora, koji utiču na rasprostranjenje endemične guše u Jugoslaviji, prvenstveno je određena količina joda u kamenju, geologijskoj podlozi tla u pojedinim krajevima.

Metodiku određivanja malih količina joda u kamenju izradio je *Th. v. Fellenberg*¹⁷⁾. Postupak je nešto različit prema tome, da li se radi o karbonatima, koji su u hlorovodoničnoj kiselini rastvorljivi ili o nerastvorljivim silikatima. Od karbonata uzme se 5 g, rastvori u razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini (1:1), kojoj je dodano nešto natrijum bisulfita, da se spreči gu-

¹¹⁾ Nederland. Tijdschr. Geneeskunde, **68**, II, 348 (1924). ¹²⁾ Biochem. Z. **227**, 237 (1930) ¹³⁾ Mitt. Lebensm. Hyg. **24**, 123 (1933). ¹⁴⁾ Časopis čsl. lékárnictva, **13**, 193 (1933). ¹⁵⁾ Wiadomosci farmaceutyczne, **62**, 85, 101 (1935). ¹⁶⁾ Z. Unters. Lebensm. **71**, 76 (1936). ¹⁷⁾ Ergebn. d. Physiologie, **25**, 203 (1926).

bitak joda. Kad je sve rastvoreno, neutralizuje se tečnost sa kalijum-karbonatom, koncentriše, a ostatak ekstrahira nekoliko puta sa alkoholom. Konačno se alkohol predestiliše, ostatak žari, rastvori u 0,3 ccm vode, rastvor stavi u cevčicu, doda 0,01 ccm hloroforma, kap nitrozne sumporne kiseline, promućka, a nastala boja hloroformnog rastvora upoređuje sa rastvorima poznate koncentracije. Od silikata uzimlju se 2 g, koji se tope sa 6 g kalijum-hidroksida u gvozdenu sudu. Kad se masa ohladi, rastvori se u vodi, rastvorljivi silikati razlože hlorovodoničnom kiselinom, rastvor neutralizuje sa kalijum-karbonatom, a dalje se postupa kao kod karbonata. Mesto da ga topi sa kalijum-hidroksidom zagreva *E. Wilke-Dörfurt*¹⁸⁾ usitnjeno kamenje kroz 3 časa sa koncentrovanom sumpornom kiselinom pri temperaturi od 220—230°C uz istovremeno provlađanje vazduha kroz tečnost, dok su *J. S. Mc Hargue*, *D. W. Young* i *W. R. Roy*¹⁹⁾ modificirali *Fellenberg* ovu metodu u toliko, što kamenje ne rastvaraju, već žare 25—100 g usitnjenog kamenja u naročitoj električnoj peći kroz 2 časa pri temperaturi od 1100°C. Za vreme žarenja sišu preko kamenja vazduh. U oba slučaja vazduh prolazi zatim kroz tri aparata za pranje gasova, u kojima se nalazi 5%-ni rastvor kalijum-karbonata. Sadržina aparata isp ri se zatim do suva, a ostatak ispituje po metodi *Fellenberg*-ovoj.

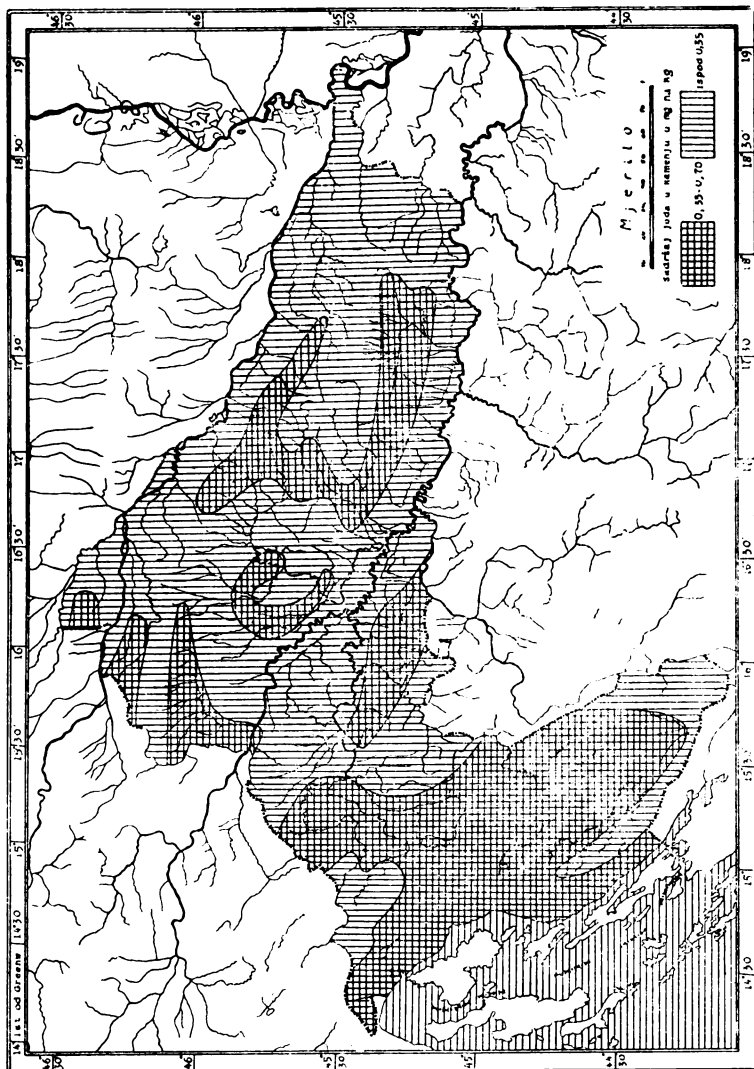
Rezultate dosadanih ispitivanja o sadržaju joda u kamenju na području Savske banovine prikazuje sl. 1. na str. 137. Pri tome treba istaći, da je sadržaj joda najmanji kod kristalastog kamenja i slatkovodnih naslaga (0,20—0,35 mg u kg), nešto veći kod morskih naslaga (0,42—0,70 mg u kg), a najveći kod biogenih krečnjaka (0,75 mg u kg) i bituminoznih škriljaca (0,78 mg u kg). Kod eruptivnog kamenja u skladu sa *Goldschmit*-ovim opažanjima²⁰⁾, da se kod magmatičke kristalizacije izlučuju prvo izomorfni elementi dajući solidus veće specifične težine, dok u likvidusu manje specifične težine ostaju elementi veće i manje atomske zapremine, pokazuju graniti veći sadržaj joda (0,30—0,35 mg u kg), a bazalti manji (0,20—0,25 mg u kg). Ovu je pojavu zapazio već ranije *G. Lunde*²¹⁾.

Sl. 2. na str. 138 daje nam rezultate statističkog materijala o rasprostranjenju guše na istoj teritoriji. Na karti razabiremo

¹⁸⁾ Z. angew. Chem. 40, 1478 (1927). ¹⁹⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 214 (1932). ²⁰⁾ Journ. Chem. Soc. 1931, 1. ²¹⁾ Wiener klin. Wochenschr. 41, 15 (1928).

pet područja jačeg rasprostranjenja guše: predel duž reke Drave, Ivančica, Samoborska gora, Petrova gora i Požeška gora.

Uporedimo li slike 1. i 2. razabraćemo dosta jasnu koordinaciju krajeva sa malim sadržajem joda u kamenju i krajeva sa

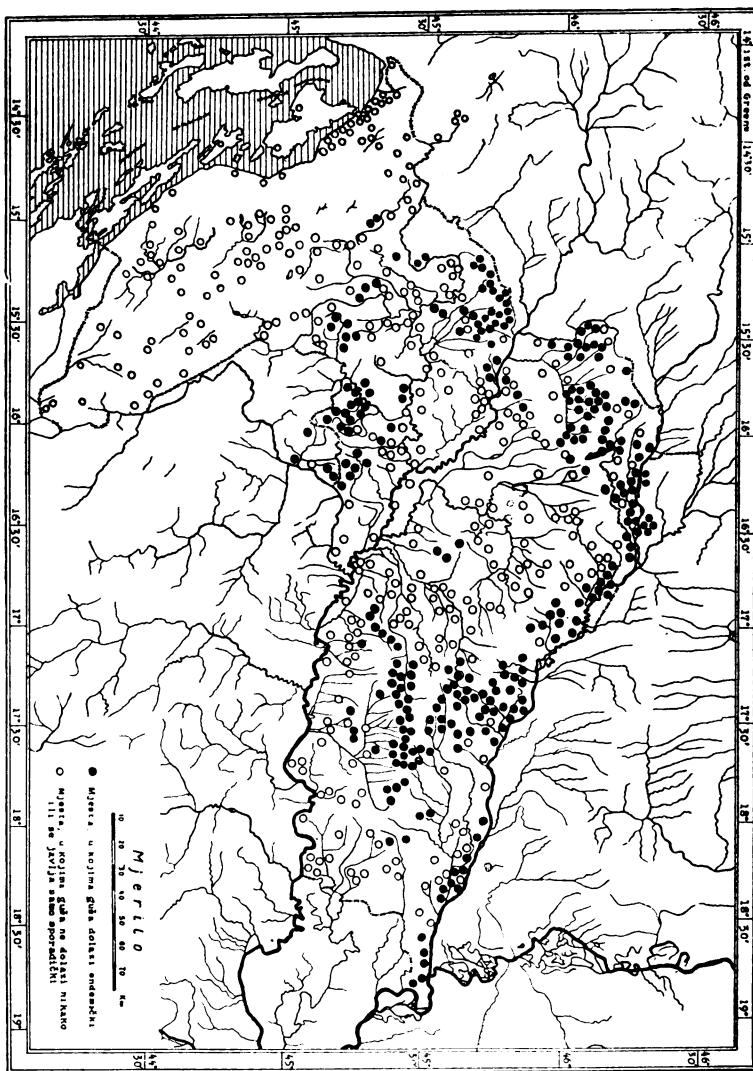


Sl. 1.

jačim dolaženjem guše. Opažamo međutim ipak dva izuzetka. Prvi veoma karakterističan izuzetak čine predeli između Drave i Save istočno od Zagreba, gde je sadržaj joda u kamenju ma-

len, ali gde se ipak nigde ne javlja guša. To su predeli, u kojima se javljaju jodne mineralne vode. Jodnih je voda dosad analizirano oko dvadeset (0,4—25,3 mg joda u kg)²²⁾, ali im je broj daleko veći tako, da u nekim predelima sve vode iz dubljih bunara sa-

Sl. 2.



drže zametljive količine joda. Ovde imamo prvi primer uticaja mineralnih voda na patologiju stanovništva jednog šireg područja.

²²⁾ Glasn. Hem. društ. Kr. Jugosl. 5, 155 (1934).

Sve su jodne vode u uskoj vezi sa petrolejskim naslagama, a nastale su istovremeno kao i petrolej. Akumulacija joda u njima jednako kao i sam petrolej biogenog je porekla i potiče od morskih organizama, koji redovno sadrže mnogo joda. Jod je nađen u zametljivim količinama u svim mineralnim vodama, koje prate nalazišta petroleja²³). Tako vode petrolejskih rejona u Italiji sadrže 28,9—50,5 mg, Nemačkoj 3,2—40 mg, Poljskoj 25—107 mg, Rumunskoj 36,2—60 mg, Sovjetskoj Rusiji 3,5—300 mg, Sjedinjenim državama 6,9—60 mg, a na otoku Javi (Soerabaja) 120 mg joda u kg.

Drugi izuzetak od opšteg pravila opažamo na Velebitu i jugoistočnoj Lici. Ali to su pretežito predeli sa nadmorskom visinom većom od 800 m, a za takve je predele već od ranije poznato, da se u njima ne javlja guša ili se javlja vrlo retko. Ako sa *H. Hunziker*-om²⁴) smatramo gušu funkcionalnom hipertrofijom tiroideje, da se podmiri potreba organizma na jodu pri nedostatnoj opskrbi tim elementom, onda nam opažanja *Mansfeld*-a i *Müller*-a²⁵), da pomanjkanje kiseonika povećaje aktivnost te žlezde, daje mogućnost, da taj izuzetak protumačimo manjim atmosferskim pritiskom, a po tom i manjom koncentracijom kiseonika na većim visinama. Drugi autori tumače međutim izostajanje guše u predelima sa većom nadmorskom visinom jačom insolacijom, koja se u tim predelima redovno opaža.

Abstract

Biochemistry of Iodine

by

Stanko Miholić

A map of Croatia was drawn showing the average content of iodine in different rocks (fig. 1 on p 137) and compared with another map (fig. 2 on p 138) showing the occurrence of goiter in the same area. A fairly good correlation exists between the two phenomena with the very interesting exception, however,

²³) Доклады Акад. Наук СССР. 1934, № 4. ²⁴) Corr. Bl. f. Schweiz. Aerzte, 1918, № 7. ²⁵) Cit. u knjizi: E. C. Kendall, Thyroxine, 1929, str. 132.

of an area east of Zagreb stretching between the rivers Drava and Sava where petroleum has been found in small quantities in many places and also a number of connate waters rich in iodine. In spite of the low content of the surface rocks no goiter cases so far have been recorded from the whole area.

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 15. novembra 1936.

Електрична спроводљивост природних минералних вода III.

Минералне воде: Буковичка Кнез Милош, Паланачка, Ломничка и Младеновачка

ОД

Панте С. Тутунџића.

Електричне спроводљивости и фактори F и F_k природних и куваних минералних вода које смо до сада испитали¹⁾ омогућили су нам да у главним потезима поставимо неке правилности које могу имати практичног значаја уопште за испитивање и познавање минералних вода. У циљу да у томе погледу упознамо још неке наше минералне воде и проверимо постављене правилности, одредили смо електричне спроводљивости и суве остатке природних и куваних минералних вода: Буковичке воде са извора Кнез Милош, Паланачког Кисељака, Ломничке киселе воде и Младеновачке киселе воде (Младеновачки Селтерс). Док прве три воде припадају групи карбонатних алкално-земљоалкалних вода, чије смо неке претставнике били већ раније испитали, дотле Младеновачки Селтерс припада групи оних минералних вода, које се одликују нарочито малом количином земљо-алкалних карбоната, а великом количином алкалних и хлорних јона.

Електричне спроводљивости смо одређивали као и раније по Колраушовој методи на температури од $18^{\circ} \pm 0,1$ и изразили их као специфичне електричне спроводљивости $\kappa \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Суви остаци су одређивани у кварцним зделама и сушени на 105° до константне тежине. За поједина одређивања су узимане увек средње пробе од неколико литара

¹⁾ П. С. Тутунџић, Гласн. Хем. Друшт. Југ. 4, 145 (1933); 6, 205 (1935).

минералне воде. Исте средње пробе испитиваних вода су куване око 3 часа на повратном хладњаку и после цеђења и засићавања ваздухом испитане су на исти начин као и првобитне природне минералне воде. Талози од кувања различитих проба једне исте минералне воде анализирани су доцније као средња проба; поједина квантитативна одређивања су извршена по познатим аналитичким методама.

На основу досадашњег експерименталног искуства показало се да фактори F и F_k зависе од карактера минералне воде и то не толико од концентрације јона, колико од њиховог међусобног односа. Као карактеристичне односе растворених јона за минералне воде које су предмет нашег испитавања, поставили смо односе миливала: $Na^+ : K^+$, $Mg^{++} : Ca^{++}$, $\Sigma \text{З.-Алк.} : \Sigma \text{Алк.}$, $SO_4^{--} : Cl^-$ и $HCO_3^- : \Sigma \text{Анј.}$, подразумевајући под наведеним јонима могуће количине њихове за ту воду, а не ефективну актуелну количину јона који се налазе у раствору као потпуно слободни и активни. Мада те количине јона свакако нису исте, дозвољена је ипак ова замена, јер су раствори разблажени и растворене соли у води већином јаки електролити. Ти бројни количници миливала који могу бити већи или мањи од јединице, могу да претстављају по нашем мишљењу често много важнију карактеристику неке минералне воде, него ефективне количине јона, односно њихове могуће количине. О тим количницима који до сада, колико је нама познато, нису уопште узимани у обзир при оцени и класификацији минералних вода, биће говора засебно на другом месту. У вези са електричном спроводљивошћу и факторима F и F_k могу ти количници да дају и претставу о карактеру и дејству неке воде — који несумњиво нису засновани само на апсолутним количинама растворених материја — и да једновременно објашњавају њихово електрохемиско понашање. У табlici 1 наведени су миливали појединих јона и њихови карактеристични количници које смо поставили и то за Буковичку киселу воду према анализама С. М. Лозанића,²⁾ а за Младеновачку и Ломничку киселу воду према анализама М. Т. Леко.³⁾ За Паланачку киселу воду

²⁾ М. Т. Леко, Шчербаков, Хран. М. Јоксимовић, Лековите воде стр. 145. ³⁾ М. Т. Леко, Шчербаков, Хран. М. Јоксимовић, Лековите воде стр. 195 и 187.

Нови Извор, Стари Извор и Рашићев Извор употребили смо податке многобројних још необјављених анализа проф. А. М. Леко.

Т а б л и ц а 1

	Младеновачка кис. вода мг у 1 kg.	Буковичка кис. вода мг у 1 kg.	Ломничка кис. вода мг у 1 kg.	Паланачка кис. вода		
				Нови	Стари	Рашић
				мг у 1 kg.		
K ⁺	4,95	1,09	3,19	1,38	1,24	
Na ⁺	47,17	28,57	29,86	16,75	12,40	
Na ⁺ : K ⁺	9,53	26,2	9,36	12,08	10,0	
Ca ⁺⁺	4,14	5,00	12,12	9,36	6,92	8,15
Mg ⁺⁺	2,52	1,16	8,82	15,12	9,47	11,45
Mg ⁺⁺ : Ca ⁺⁺	0,60	0,23	0,72	1,61	1,36	1,34
Σ З. Алк: Σ Алк.	0,12	0,20	0,63	1,35	1,20	
Cl ⁻	53,03	0,49	6,81	1,59	1,17	1,53
SO ₄ ⁼⁼	trag.	0,006	5,12	0,27	0,13	
SO ₄ ⁼⁼ : Cl ⁻	0	0,012	0,75	0,17	0,11	
HCO ₃ ⁻	71,30	35,31	47,27	41,90	28,40	37,14
HCO ₃ ⁻ : Σ Анј.	1,34	71,0	3,96	22,52	21,76	

У табlici 2 изложени су резултати наших испитивања горе наведених природних и куваних минералних вода. Поред наших резултата навели смо и резултате М. Николића и А. Зега⁴⁾. Као што се из тих података види, Паланачка и Буковичка кисела вода су се у току година знатно измениле док је Ломничка кисела вода по електричној спроводљивости остала непромењена.

Специфична спроводљивост различитих проба Младеновачке киселе воде се кретала између 7865 и 7933·10⁻⁶Ω⁻¹, а суви остатак између 5812 и 5828 mg/L. Фактори F су се налазили у границама између 7,33 и 7,39, а њихова средња вредност је износила 7.36. Разлике између појединих проба су биле веома мале, из чега се даје извести закључак о скоро потпуној константности састава ове минералне воде. Електрична спроводљивост и суви остаци истих проба куване минералне воде су се само мало смањили и износили су 7781—7887·10⁻⁶Ω⁻¹, односно 5652 до 5665 mg/L. а средњи фактор за кувану воду F_k имао је вредност од 7,22. Та разлика између природне и куване минералне воде је тако мала стога, што углавном електрична спроводљивост потиче од алкалних

⁴⁾ Споменик Срп. Краљ. Академије XL, први разред 5, стр. 22, 19, 34 (1902).

Т а б л и ц а 2

Проба	Маленовачка кис. вода*) $\chi_{18} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ а мг/L	Планачка кис. вода*) $\chi_{18} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ а мг/L	Буковичка кис. вода*) $\chi_{18} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ а мг/L	Ломничка кис. вода**) $\chi_{18} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ а мг/L
	F	F	F	F
1	7933	2690	2451	4912
2	7916	2691	2458	4992
3	7897	2691	2458	5006
4	7925	2695	2423	4950
5	7865	2694	1924	4928
6	5812	2065	7,94	4100
	7,36	7,66	7,89	8,36

M. Николин — A. Зета				
	3002	3563	4929	
Кувана вода	F _к	Кувана вода	F _к	Кувана вода
	F _к			F _к
1	7816	5660	7,24	1689
2	7804	5665	7,26	1622
3	7887	5655	7,17	1612
4	7781	5652	7,24	1612
5	7836	5662	7,19	1166
	7,22	7,21	7,66	7,55

*) Према мерењима K. Канарева.

**) Према мерењима З. Дизлара.

и хлорних јона чија се количина као перманентних састојака после кувања није променила. Цела промена која је последица издвајања углавном калцијум-хидрокарбоната и сицилијум-диоксида (види таблицу 3) није осетна, јер је однос између њихове количине и количине хлорида мали. Колико је мала та промена карактера воде после кувања види се нарочито по факторима за природну некувану и кувану воду, чија је разлика од 0,14 једва нешто већа од граничне грешке. Из те мале промене фактора се могу извести сигурни закључци да скоро целокупна активност воде почива на перманентним састојцима и да се после кувања карактер воде битно не мења.

Састав Паланачке киселе воде био је константан као што се види по електричној спроводљивости која је варијала између 2690 и $2695 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, и по сувим остацима који су износили 2059 до 2070 mg/L. Појединачни фактори F су се врло мало разликовали међусобно и имали су средњу вредност од $7,66$. Кувана Паланачка кисела вода је имала знатно мању електричну спроводљивост и то између 1612 до $1689 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, а суви остаци су имали вредности од 1157 до 1220 mg/L. Средњи фактор F_k куваних проба је износио $7,21$ и разликовао се осетно од првобитног фактора F . Веома је карактеристично да су фактори F_k за кувану Младеновачу и Паланачку киселу воду потпуно исти, мада Младеновачка кисела вода садржи око 7800 mg/L, а Паланачка свега око 1650 mg/L сувог остатка. И у једној и у другој води су перманентни састојци приближно исти и постојећа велика разлика у минерализацији не утиче много на вредност фактора F_k .

Електрична спроводљивост Буковичке киселе воде је мало варијала и то између 2423 и $2458 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, а и суви остаци су били скоро константни између 1924 и 1939 mg/L. Мада је Буковичка кисела вода и по електричној спроводљивости и по количини сувог остатка веома слична Паланачкој, ипак су њени фактори F имали вредности од $7,87$ до $7,94$ и њихова средња вредност од $7,89$ била је за $0,23$ већа од фактора F Паланачке киселе воде. При приближно истој збирној количини минералних састојака она је показивала различитим фактором свој нешто другојачији карактер. На основу знатно мање количине земљо-алкалних јона у овој води, мања је и промена електричне спроводљивости и сувог

остатка куване воде, чије су се вредности кретале између 2130 и $2172 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, односно 1627 и 1667 mg/L, при средњем фактору F_k од 7,66, знатно већем од F_k Буковичке воде. Према томе ове две минералне воде које би и по спроводљивости и по количини сувих остатака и донекле и по сличним факторима F могле да се сматрају сличним, показују углавном после кувања своју разлику, која је условљена осетно већом количином Cl' и SO_4'' у Паланачкој киселој води.

Ломничка кисела вода има знатно већу електричну спроводљивост од претходних двеју вода и то између 4912 и $5006 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ и знатно већи суви остатак који је варивао од 4100 до 4178 mg/L. Појединачни фактори F се крећу између 8,32 и 8,44 и њихова средња вредност износи 8,36. Упоредјена са Младеновачком киселом водом која има знатно већу и спроводљивост и суви остатак, има Ломничка кисела вода ипак знатно већи специфични фактор F од ње. Кувана Ломничка вода показује извесно ненормално понашања утолико, што се при осетној промени сувог остатка, који износи 3407 до 3505 mg/L, специфична спроводљивост релативно мало смањује и има вредност од 4540 до $4632 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, због чега је и фактор куване воде F_k са средњом вредношћу од 7,55 знатно смањен. Та мала промена спроводљивости може се објаснити тиме, што у куваној води остају неразложени алкали-карбонати који условљавају већу концентрацију хидроксилних јона. Ови пак, као јони са већом релативном брзином кретања, повећавају знатно електричну спроводљивост куване воде и одржавају је високом и поред смањене количине минералних састојака.

Т а б л и ц а 3.

	Младеновач- ка кис. вода	Паланачка кис. вода	Буковичка кис. вода	Ломничка кис. вода
SiO_2	5,01 %	6,98 %	8,01 %	9,01 %
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,58 .	1,34 .	1,03 .	1,05 .
CaO	45,17 .	32,13 .	4,65 .	32,70 .
MgO	0,50 .	16,45 .	7,17 .	14,80 .
CO ₂	42,81 .	43,17 .	42,04 .	42,45 .

У табелици 3 наведене су анализе талоба који су се издвојили при кувању појединих минералних вода. Као што се види талози су се скоро потпуно — као и код до сада

испитаних вода — састојали из карбоната калцијума и магнезијума и силицијум-диоксида, те су према томе све промене сувих остатака и спроводљивости минералних вода после кувања биле у главном последица разлагања хидрокарбоната и издвајања карбоната и силицијум-диоксида из воде.

Овим испитивањем су упознате електричне спроводљивости и суви остаци горе наведених природних и куваних минералних вода и постављени су њихови карактеристични фактори F и F_k . Показало се и на овим минералним водама да оне у зависности од свога састава и карактера имају специфичне факторе који могу да служе за идентификацију и упоређивање и нарочито за контролу састава и саме природе дотичних минералних вода.

Београд. Завод за Физичку Хемију и Електрохемију Техничког Факултета.

Zusammenfassung.

Elektrische Leitfähigkeit natürlicher Mineralwässer III

Mineralwässer von Arandelovatz (Bukovička) Quelle Fürst Miloš, von Mladenovatz, von Palanka und von Lomniza

von

Panta S. Tutundžić.

Es wurden die elektrischen Leitfähigkeiten und die Trockenrückstände bei 105° auf dieselbe Weise wie bei unseren früheren Untersuchungen¹⁾ bestimmt, und zwar für ursprüngliche natürliche, sowie längere Zeit am Rückflussskühler gekochte oben angeführte Mineralwässer. Aus den erhaltenen Werten wurden die Faktoren F für ursprüngliche, sowie die Faktoren F_k für gekochte Mineralwässer berechnet (Tabelle 2). Der Faktor F_k des gekochten Mineralwassers von Mladenovatz ist nur um 0,14 kleiner als derjenige des ursprünglichen Mineralwassers, weil die Alkali- und die Chlorionen, die die Leitfähigkeit dieses Wassers hauptsächlich bedingen, auch im gekochten Wasser erhalten bleiben. Die Mineralwässer von Palanka und Arandelovatz zeigen ein

¹⁾ P. S. Tutundžić, Bull. Soc. Chim. Yougoslav. 4, 145 (1933): 6, 205 (1935).

normales Verhalten und ihre Faktoren F haben die Werte von 7,66 und 7,89 und die Faktoren F_k von 7,21 und 7,66. Das Mineralwasser von Lomniza zeigt ein abweichendes Verhalten insofern, als seine Leitfähigkeit nach dem Kochen trotz bedeutend vermindertem Salzgehalt des Wassers eine sehr schwache Verkleinerung erleidet, wobei der Faktor F von dem Wert 8,36 auf den Wert von 7,55 für den Faktor F_k sinkt. Für dieses Verhalten kann die Erklärung darin gesucht werden, daß das ursprüngliche Mineralwasser sehr reich an Alkalionen ist, die nach dem Kochen im Wasser mit CO_3'' und HCO_3' im Gleichgewicht verbleiben. Durch diesen Alkalikarbonatgehalt wird eine größere Hydroxylionenkonzentration bedingt, die ihrerseits die große elektrische Leitfähigkeit verursacht.

Durch diese Faktoren F und F_k sind auch für diese Mineralwässer zwei neue charakteristische Konstanten festgelegt, die eine schnelle Identifikation, sowie besonders schnelle und sichere Kontrolle des Charakters auch dieser Mineralwässer ermöglichen.

In Tabelle 3 sind die prozentuellen Zusammensetzungen der, beim Kochen der Mineralwässer, abgeschiedenen Niederschläge angeführt.

Ausserdem sind in Tabelle 1 die Verhältnisse der Milivale $\text{Na}^+:\text{K}^+$, $\text{Mg}^{++}:\text{Ca}^{++}$, $\Sigma \text{Erdalk.}:\Sigma \text{Alk.}$, $\text{SO}_4'':\text{Cl}'$ und $\text{HCO}_3':\Sigma \text{Ani.}$ der untersuchten Mineralwässer angeführt und ihre Bedeutung für die Wasserbeurteilung kurz angedeutet, wobei die Vermutung ausgesprochen wurde, daß diese Verhältnisse eine viel bedeutendere Charakteristik eines Mineralwassers darstellen könnten als die bloße Kenntniß der chemischen Zusammensetzung eines jeden Mineralwassers.

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

Примљено 12 марта 1937 г.

РЕФЕРАТИ.

Kondenzovana materija

Klasična kemija proučava stanja i promjene pojedinih tvari pod uslovima temperature i tlaka, koji se ne razlikuju mnogo od normalne temperature (0°C) i normalnog tlaka (760 mm žive). Za obične znanstvene i praktične svrhe to potpuno i dostaje. U geokemiji (i astrokemiji) međutim susrećemo se sa uslovima i temperature i tlaka, koji se od normalnih prilika bilo na jednu, bilo na drugu stranu vrlo daleko odmiču i kod kojih tvar poprima sasvim nova, često i neočekivana svojstva. U području niskih temperatura i tlakova postignuta je adiabatičkom demagnetizacijom kalijevog-hromovog sulfata najniža temperatura od $0,03\text{ K}^1$), a molekularnom sisal kom po *Gaede*-u najniži tlak od 10^{-7} mm žive²). U području visokih temperatura i tlakova postignuta je električnim lukom temperatura od ca 8000°C , dok je *P. W. Bridgman*³) pomoću specijalno konstruirane aparature dostigao tlak od $5 \cdot 10^4$ atmosfera. Međutim dok se u području niskih temperatura i tlakova eksperimentalno postignuti rezultati približavaju ekstremnim vrijednostima, koje nalazimo u prirodi i time omogućava direktno eksperimentalno proučavanje terestričkih i kozmičkih fenomena, dotle smo na području visokih temperatura i tlakova još vrlo daleko od tog. da eksperimentalno ostvarimo i one prilike, koje vladaju u dubljim slojevima zemlje, a da i ne govorimo o prilikama, koje vladaju na nekim zvijezdama.

Pošto je dakle direktno eksperimentalno proučavanje stanja i promjena tvari kod ekstremnih temperatura i tlakova za sada nemoguće, ostaje nam samo, da te prilike proučimo teoretski, a dobivene vrijednosti verifikiramo uspoređivanjem sa zapaženim prilikama na zemlji i na zvijezdama. *F. Hund*⁴) dao je nedavno pregledan prikaz teoretski dobivenih vrijednosti, te je ta strana prikazana u glavnom po njegovoj publikaciji. Pri tom je izostavljen sav matematički aparat, pa su dani samo rezultati.

Kao podlogu za razmatranje uzet ćemo željezo, koje je, kako ćemo još vidjeti, najrašireniji elemenat u svemiru, ili barem u onom dijelu njegovom, koji obuhvaća solarni sistem. Talište

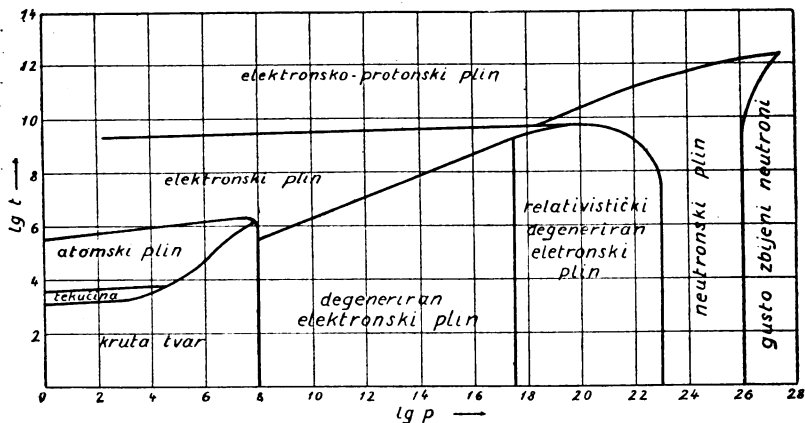
¹) Reports on Progr. in Physics, 1934, 205.
337 (1913). ³) Phys. Revue, [2] 48, 893 (1935). ⁴) Ergebn. d. ex. Naturw. 15, 189 (1936).

²) Ann. d. Physik, 41,
15, 189 (1936).

željeza je kod 1533°C , varište kod 2450°C , dok mu specifična težina kod 20°C iznaša 7,85—7,88.

Kod temperature iznad 2500°C ponaša se željezo kao jednoatomani plin, raste li pak temperatura još više, to će se pojedini atomi jonizirati, sve dok se plin ne će sastojati iz smjese slobodnih elektrona i jezgra („elektronski plin“). Kod daljeg povećavanja temperature raspast će se i jezgra na protone i neutrone⁵⁾ i mi ćemo dobiti plin, koji će se sastojati iz elektrona i protona, dok neutrone radi njihovog malenog broja možemo da zanemarimo. Kod povećanja tlaka povećat će se u području visokih tlakova naglo unutrašnja energija sistema zbog povećanja brzine elektrona, mnogo više, nego to odgovara temperaturi njegovoj. Takav plin nazivljemo „degeneriranim plinom“. Kod daljeg povećanja tlaka postat će brzina elektrona tako velika, da će se približiti brzini svjetla. Plin će postati „relativistički degeneriran“⁶⁾. Konačno doći će do deformacije same jezgre. Elektroni će se sjediniti sa jezgrom i dati neutron. Sistem sastojat će se sada iz „neutronskega plina“. Kod najviših tlakova napokon sastojat će se tvar iz gusto zbijenih neutrona.

Sl. 1. daje nam diagram stanja za željezo, dok nam sl. 2. daje vezu između temperature, tlaka i specifične težine. Obe slike uzete su iz publikacije *F. Hund-a*.

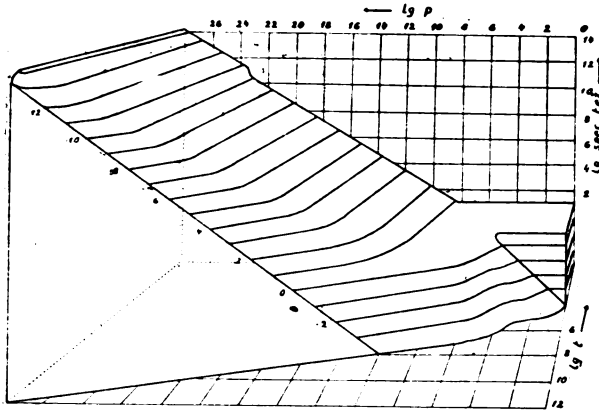


Sl. 1. Diagram stanja za željezo po F. Hund-u.

Ovako teoretski dobivene rezultate pokušat ćemo sad empirijski da verifikiramo.

Zemlja se po *H. S. Washington-u*⁶⁾ sastoji iz šest koncentričnih slojeva, koji postepeno prelaze jedan u drugi: 1. izvanjski sloj granitičkog sastava od 0—20 km. sp. tež. 2,77—2,80; 2.

⁵⁾ Cf. Reports on Progr. in Phys. 1934, 270. ⁶⁾ Amer. J. Sci. [5] 9, 351 (1925).



Sl. 2. Blok-diagram veze između temperature, tlaka i specifične težine za željezo po F. Hund-u.

bazaltički sloj od 20—60 km, sp. tež. 2,8—2,9; 3. peridotitički sloj od 60—1600 km, sp. tež. 4; 4. ferosporički sloj, koji se sastoji od silikata sa uklopljenim česticama metalnog željeza od 1600—2300 km, sp. tež. 5,8; 5. litosporički sloj, koji se sastoji od metalnog željeza sa uklopljenim česticama silikata od 2300—3000 km, sp. tež. 8 i konačno 6. jezgra od željeza i niklja od 3000—6400 km, sp. tež. 10. V. M. *Goldschmidt*⁷⁾ prikazuje konstituciju zemlje nešto drugačije. Po njemu se zemlja sastoji iz četiri koncentrična sloja: 1. izvanjski (silikatni) sloj od 0—120 km, sp. tež. 2,8; 2. eklogitni sloj od 120—1200 km, sp. tež. 3,6—4; 3. sloj sastavljen od sulfida i oksida od 1200—2900 km, sp. tež. 5—6 i konačno 4. jezgra od željeza i niklja od 2900—6400 km, sp. tež. 8. Konačno je u najnovije vrijeme J. Lynch⁸⁾ istakao da sp. tež. zemljine jezgre mora biti oko 12, a da bi opaženim seizmičkim pojavama još najbolje odgovarala jezgra, koja bi se sastojala od metala, koji je okludirao znatnu količinu vodika.

Podatke za kemijski sastav zemlje dali su F. W. Clarke, G. Tamman⁹⁾, H. S. Washington¹⁰⁾ i S. Miholić¹¹⁾. Teoretski dobivene vrijednosti možemo empirijski verifikirati, ako pretpostavimo, da nam prosječan sastav meteorita daje istodobno i prosječan kemijski sastav materije u svemiru. Takav prosječan sastav meteorita na osnovu analiza o 443 meteorita dao je O. C. Farrington¹²⁾. Prijegled svih vrijednosti daje nam tabela I.

⁷⁾ Videnskapselskapets Skrifter, I. Mat. naturv. Kl. 1922, № 11. Str. 4.
⁸⁾ Science, 85, 15 (1937). ⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 131, 96 (1923) ¹⁰⁾ Amer. J. Sci., [5] 9, 351 (1925). ¹¹⁾ Priroda, 16, 130 (1926). ¹²⁾ Field Museum Nat. Hist., Publ. 120 (1907) i 151 (1911).

Tabela I
Kemijski sastav zemlje

	F. W. Clarke	G. Tam- mann	H. S. Wa- shington	S. Mithlić	Prosječna vrijednost za meteorite (po O. C. Farringtonu)
Fe	66.30	53.66	39.76	49.84	72.06
O	12.77	19.73	27.71	16.20	10.10
Ni	6.04	2.49	3.16	3.44	6.50
Si	6.98	11.40	14.53	7.02	5.20
Mg	2.13	0.80	8.69	1.75	3.80
S	0.96	2.21	0.64	11.24	0.49
Ca	1.12	1.32	2.52	2.54	0.46
Co	0.41		0.23		0.44
Al	1.86	1.77	1.79	2.73	0.39
Na	0.58	1.51	0.39	0.66	0.17
P	0.16	2.13	0.11		0.14
Cr	0.07		0.20	3.76	0.09
C			0.04		0.04
K	0.39	2.57	0.14	0.36	0.04
Mn	0.08		0.07		0.03
Ti	0.15		0.02		0.01
Cu				0.11	0.01
Ostali		0.41		0.35	0.03
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Kod zemlje (polumjer $6,4 \cdot 10^8$ cm, srednja spec. težina 5.52) raste tlak približno linearno sa dubinom, pa u središtu iznaša $3,10^6$ atmosfera. To je gotovo stotinu puta više od najvišeg do-
sad eksperimentalno postignutog tlaka. Temperatura pak raste

parabolički po formuli $t = 1,342 \cdot r^{\frac{1}{2}}$ (H. Fritz)¹³⁾, pa bi po toj formuli iznašala u središtu zemlje 3389° C. To je najvjerojatnija vrijednost. Ipak se u pogledu temperature, koja vlada u središtu zemlje, navodi pojedinih autora danas još znatno razilaze. Uzme-
mo li navedene vrijednosti za tlak i temperaturu, vidimo iz Sl. 1., da se po diagramu nalazimo još uvijek u području krute tvari, što se potpuno podudara i sa podacima iz seizmologije, dok iz Sl. 2. razabiremo, da se specifična t žina željeza u središtu zemlje ne razlikuje od one pod normalnim prilikama.

Kod sunca (polumjer $6,95 \cdot 10^{10}$ cm, srednja spec. težina 1,491) iznaša tlak u središtu uz pretpostavku približno linearnog povećavanja $1,3 \cdot 10^9$ atmosfera, dok tačniji računi daju vrijednost $2,3 \cdot 10^{11}$ atmosfera. Temperatura, koja na površini iznaša 6000° C, iznaša u središtu $4,5 \cdot 10^7$ $^{\circ}$ C. Iz diagrama na Sl. 1. razabiremo,

¹³⁾ Vierteljahrschr. d. naturf. Ges. Zürich, 36 (1891).

da se nalazimo u području „elektronskog plina“, a iz diagrama na Sl. 2., da pod tim prilikama željezo ima spec. težinu 120.

Još daleko veće vrijednosti za p , t i spec. težinu nalazimo kod nekih zvijezda (t. zv. „bijelih patuljaka“). Pratilac Siriusov ima kod polumjera od $3,65 \cdot 10^9$ cm masu, koja odgovara $\frac{1}{5}$ mase sunca i prema tome srednju spec. težinu od 60000. U njegovom središtu iznaša tlak 10^{17} atmosfera, a temperatura $5 \cdot 10^8$ °C, pa se prema diagramima na Sl. 1. i 2. nalazimo u području „degeneriranog elektronskog plina“ sa spec. težinom od 1000000. Kod *van Maanen*-ove zvijezde iznaša srednja spec. težina 200000, što je dosad najveća zabilježena srednja vrijednost. Tlak u središtu je 10^{22} atmosfera, a temperatura 10^9 °C. Prema diagramima na Sl. 1. i 2, nalazimo se u području „relativistički degeneriranog elektronskog plina“ sa spec. težinom od oko pet milijarda. Za sada još nema podataka, iz kojih bi mogli zaključiti, da se materija na zvijezdama javlja u obliku „neutronske plina“.

S. Miholić

Специфична реакција на $\beta\beta'$ -дихлор-диетил-сулфид (иперит).

Године 1929 расписао је међународни комитет Црвеног Крста конкурс за откриће једне осетљиве и истовремено специфичне реакције на иперит. Ова би реакција морала бити, према условима конкурса, тако осетљива, да је могуће помоћу ње доказати иперит већ у концентрацији од 70 mgr у 1 m³ ваздуха. Конкурс је изазвао код хемичара жив интерес, па ипак у своје време комитету није пријављено ни једно задовољавајуће решење.

Добивени резултати, који су доцније објављени, указују на то, да је пронађена врло осетљива и истовремено специфична реакција на иперит. То је реакција са AuCl_3 .

Различите методе за идентификацију иперита почивају на следећим типовима реакција: 1) на открићу Cl атома у ипериту; 2) на реактивности двовалентног S-атома; 3) на особини молекула иперита да даје комплексна једињења, и 4) на идентификацији продукта распадања молекула иперита. Реакција са AuCl_3 припада трећем типу.

Као што је познато, тиоетри имају ту особину да дају комплексна једињења са солима тешких метала¹⁾. Природно је да иперит као тиоестар такође даје слична једињења. На стварању таквог комплекса са Cu_2Cl_2 основана је метода квантитативног одређивања иперита, коју је предложио *Hollery*²⁾.

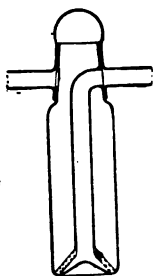
¹⁾ Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, (1927) стр. 158—159.

²⁾ W. F. Hollery, *Journ. Chem. Soc. London*, 117 (1920) 898.

За откривање трагова иперита у ваздуху и раствору предложили су *Martha Obermiller*³⁾ и *G. A. Schröter*⁴⁾, независно једно од другог, реакцију у којој се ствара комплексно једињење иперита са AuCl_3 .

А) Према опажањима *M. Obermiller* изазивају већ трагови иперита у 0,1% раствору AuCl_3 стварање жутог колоидалног замућења, а при већим концентрацијама иперита издвајају се на површини и на дну жуто-црвене уљане капљице. На филтар-хартији напашеној раствором AuCl_3 појављује се под дејством иперита црвено браон мрља.

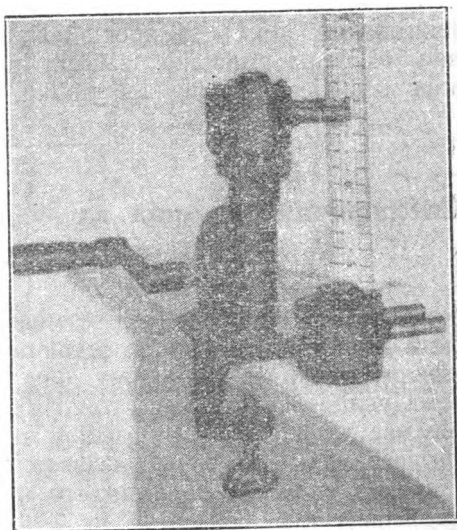
Слична реакција се одиграва по *M. Obermiller* и са 0,05% раствором PdCl_2 . Ипак овај је реагенс мање осетљив од AuCl_3 .



Сл. 1.

Сл. 1. Kölliker-ова микро-испиралица.

Сл. 2. Ручна пумпа монтирана на централној фуги.



Сл. 2.

При одређивању степена осетљивости реакције са AuCl_3 морају се, као увек, разликовати два елемента:

- 1) минималне количине иперита које се дају открити, и
- 2) време које је потребно за стварање замућења.

Што се тиче прве, то 0,15 mg. дихлор диетил-сулфида у 2 cm³ раствора AuCl_3 дају јасно видљиво замућење.

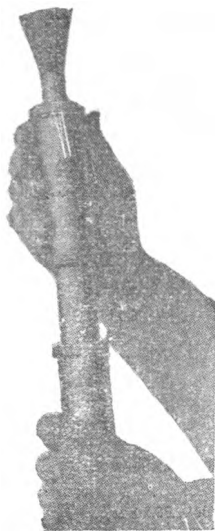
Што се тиче другог, то је време које је потребно за стварање замућења зависно: 1) од брзине пропуштања ваздуха, који садржи иперит, кроз раствор AuCl_3 и 2) од количине овог раствора.

Да би учинила реакцију што осетљивијом, предлаже *M. Obermiller* да се за адсорпцију иперитних пара из ваздуха примени *Kölliker*-ова микро-испиралица⁵⁾ (слика 1), а за

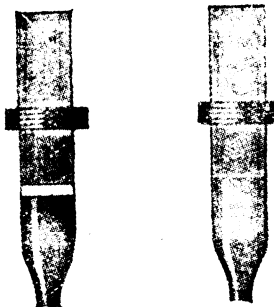
³⁾ M. Obermiller, Zeit. f. angew. Chem. 49 (1936) 162. ⁴⁾ G. A. Schröter, Zeit. f. angew. Chem. 49 (1936) 164. ⁵⁾ R. Kölliker, Chem. Fabrik 5 (1932) 1; 6 (1933) 299.

сисање ваздуха предлаже његову ручну пумпу монтирану на центрифуга (сл. 2). При овим условима а при концентрацији иперита у ваздуху 10 mgr./m^3 и брзини сисања 4 l/min. , добија се јасно замућење за 4 мин.

Да би се проверило у колико је реакција специфична на иперит, учињене су пробе са различитим бојним отровима. Код тога су аерозоли претходно били уклоњени филтрисањем кроз *Kölliker*-ов стаклени филтер⁵⁾ за димове. Опит је показао да цијановодонична киселина, фосген, дифосген, хлорпикрин, хлорацетофенон, бромметилетилкетон, арсентрихлорид, луизит, адамсит, дифенилхлорарсин, дифенилцијанарсин и фенилдихлорарсин не дају, ни појединачно ни у смешама, одговарајућу реакцију са раствором AuCl_3 , нити пак сметају његовој реакцији са иперитом. Хлороводонична киселина, која се ствара при хидролизи већине бојних отрова, такође не смета реакцији.



Сл. 3.



Сл. 4.

Сл. 3. Schröter-ов детектор.

Сл. 4. Цевчица са силикагелом.

На основи свега горе наведеног може се сматрати да реакција, коју је предложила *M. Obermiller*, и по осетљивости и по специфичности задовољава захтеве, које је поставио у своје време међународни комитет Црвеног Крста.

В) Извођење реакције, коју је предложио *G. A. Schröter*, основано је на примени детектора⁶⁾ који је он конструисао (слика 3). Битне његове делове сачињавају: 1) пумпа са

⁵⁾ G. Stampe, G. A. Schröter, F. Bangert, Gasschutz und Luftschutz, 4 (1934) 16—19; *Drägerwerk, Lübeck, Gasspürgerät Dräger—Schröter, Beschreibung und Gebrauchsanweisung.*

клипом за сисање ваздуха и 2) стаклене цевчице напуњене силикагелом (сл. 4). Овај игра улогу адсорбента за отровне гасове.

При проби на иперит усише се помоћу пумпе са клипом из ваздуха довољна количина евентуалне отровне супстанце у силикагел, а затим неколико (отприлике шест) капи раствора AuCl_3 . У присуству иперита у безбојном силикагелу одмах се појављује жуто обојени талог. Ради редукције вишка AuCl_3 -раствора усише се затим разблажени раствор водоник-супероксида или калијум-перманганата, који издвајају из сувишног AuCl_3 -раствора злато у облику браон-љубичастог колоидног талоба. Жути пак талог комплексног једињења дихлор-диетил-сулфида са AuCl_3 врло се споро редукује. Вишак раствора за редукцију полако се исише натраг. У случају кад је присутан иперит, у адсорбенту се примећују два слоја: главна маса гела обојена је браон-љубичасто, а изнад ње се налази жути прстен комплексног једињења иперита са AuCl_3 (види слику 4).

Осетљивост реакције по *Schröter*-у износи око 12 mgr./m³, а време потребно за њено извођење 3—4 минута при 40 покрета клипа у детектору. Количина потрошеног AuCl_3 износи 15 mgr. = 10 mgr. злата, које по потреби може бити добивено натраг.

Пошто иперит лако обезбоји разблажени раствор калијум-перманганата, а ова је реакција веома осетљива — чак је осетљивија од реакције иперита са AuCl_3 , али није специфична — то *Schröter* предлаже да се она примењује помоћу истог детектора као претходна реакција на иперит, и у случају позитивног резултата са калијум-перманганатом да се пређе и на специфичну реакцију са AuCl_3 .

Н. А. Пушкин.

О хидрогенадији примарног катрана под разним условима.

Да би се задовољила огромна потреба у погонском материјалу за моторе морала се прерада сировог петролеума променити у том смислу, да се принос у бензину и плинском уљу што је могуће више повећа (метода краковања). Али како се у догледно време има очекивати несташица у петролеуму то се намеће све више и више потреба да се и угаљ употреби као сировина за добијање погонског материјала за моторе.

Тешкоће, техничке и економске природе, које су се појавиле код прераде каменог угља у циљу добијања погодног погонског материјала учиниле су да је дестилација каменог угља на ниским температурама била скоро сасвим на-

пуштена Међутим у изгледу је да ће се с овом дестилацијом поново отпочети, те се поставља питање најцелисходније прераде примарног катрана.

Познато је да се фракционом дестилацијом овог катрана непосредно добијају бензин и погонско уље за дизелове моторе. Остатак пак мора се изложити или деструктивној дестилацији (краковању) или хидрогенацији. Краковањем добија се као остатак кокс с којим се не може много шта урадити тако да је овај начин скопчан с губицима. Ових губитака код хидрогенације немамо.

H. Winter (в. *Forschungen u. Fortschritte* **13**, 13 (1937) са својим сарадницима *G. Free*-ом и *H. Mönnig*-ом испитао је услове под којима се најцелисходније може извести хидрогенација примарног катрана.

Дестилација на ниским температурама (450°C) дала је продукте веће специфичне тежине и већег вискозитета но дестилација на високим температурама (500°C). Дестилација на 480°C дала је продукте средње вредности.

Повећавањем притиска од 200 атм. на 300 атм. смањен је принос у лакој уљу. Исто тако смањује се принос у лакој уљу ако се притисак смањи на 100 атм.

Према томе најбоље је извести хидрогенацију примарног катрана у циљу добијања што већег приноса у лакој уљу под притиском 200 атм. и на температурама нешто испод 500°C .

Огледима је даље утврђено да се хидрогенација поглавито врши на једињењима с највишим тачкама кључања (преко 350°C). Ова у главном прелази у уља, која лако кључају, док су једињења са средњом тачком кључања релативно постојана.

Ако се дестилати, ослобођени лаких уља, подвргну поновној хидрогенацији, па добивени нови дестилати опет ослободе лаких уља и затим поново хидрогенишу и ово понови довољно пута, онда се цела фракција, која кључа преко 350°C може претворити у једињења с нижом тачком кључања.

Продукат добивен на овај начин садржи 80% неутралних уља и 20% киселих састојака (феноле), који се дају корисно употребити у индустрији вештачких смола, лакова и дезинфекционих средстава.

А. Леко.

Нови начин проучавања особина угља.

До пре неку деценију, угљеви су испитивани само деструирајућим методама, т.ј. супстанца угља је разарана ради изналажења његових састојака. Уобичајени подаци били су: груба влага, хидроскопска влага, пепео, сумпор — укупни, везани и слободни (овај последњи неки зову још и органски

или и шkodљиви), који су изражавани у процентима. Сем наведених података одређивани су у угљу и проценти угљеника и водоника, помоћу којих је у прво време одређивана и топлотна моћ односног угља.

Од горњих података, без истовременог разарања угљене супстанце добива се само груба влага, а код старијих угљева и хигроскопска влага. Сви остали горе наведени подаци добивају се разарањем угљене супстанце.

Одређивање горњих података врши се и у данашњој пракси, а сем њих одређује се још и проценат испарљивих делова и коксног остатка. И ови подаци добивају се разарањем угљене супстанце. То исто се догађа и при калориметарском одређивању топлотне моћи угља.

Међутим данашњи развој технике изискује племенитију употребу угља, а не само за ватришну технику, какав је до недавно био скоро искључиви случај.

Ради нових намена улоге угља убрзо се је дошло до закључка да сви начини ранијег испитивања угља у по нечем задовољавају врло мало, а понегде скоро и никако не задовољавају. Ово долази отуда, што скоро сви горе наведени подаци почињу у понеком случају да личе на цигље разрушене грађевине, помоћу којих се не може да закључи о броју и распореду оделења порушене грађевине.

Стога је данашњи развој технике нагнао знатан број стручњака да покушају испитивање угља друкчијим методама. Овим новим методама тежи се продрети дубље у стварну грађу угља, т. ј. онакву какву он има у својим крупцама.

Кратко речено покушава се изнаћи физичке компоненте угља, а потом да се утврди и хемиски састав појединих ових компонената. Трагајући за овим компоненатама отишло је се још даље, тако, да се данас у велико трага за природом биљака из доба од чијих је биљака дотични угаљ изграђен.

На овај начин *Hans Potonié* употребио је једну нову науку, тзв. палеоботанику за овакво проучавање угља.

С тога су били ботаничари први који су се бацили на истраживање физичких компонената. И одиста данас је неопходна сарадња ботаничара и хемичара за једно дубоко упознавање неког угља. Додуше при овим испитивањима највише се служи са микроскопом, чију манипулацију врло добро познаје и хемичар, али је ботаничар потребан за разјашњавање појединих података опажаних у микроскопу.

Микроскопским испитивањем угља опажено је да се сви угљеви састоје из извесног броја сличних физичких компонената, које су назване конституенти. Оваквих конституената запажено је углавном три и названи су: кларит, дурит и фузит.

Ови називи уведени су ослањајући се на њихов изглед или коју другу карактеристичну им особину.

Из горњих назива види се да је првом дат назив кларит стога што је он најсјајнији међу њима. Други је добио назив дурит, што је он најтврђи међу њима. Трећем је дат назив фузит стога, што овај конституент има изглед ситних влакана.

Немачка литература их назива: Glanzkohle, Mattkohle и Faserkohle. Одавде се види, да она не заснива свој назив другог конституента на његовој изразитој тврдоћи, већ такође на нијанси његовог изгледа, јер он има загаситу боју.

Француска и енглеска литература дале су им назив: clargain, durain и fusain.

Међутим, *Robert Potonié*, дао им је назив: кларит, дурит и фузит. Он је ово образложио жељом да одржи сличност ових назива са називима многих минерала, који се завршавају са слогом -ит, као што су анортит, калцит и многи други.

М. Ж. Инђић.

Нове брзе методе за анализу цемента.

Две врло интересантне методе, по својој брзини, за одређивање количине силиката и анхидрида сумпорне киселине у цементу објављене су у часопису „Tonindustrie-Zeitung“, 60, 835 (1936).

Методу за одређивање количине силиката у цементу изнео је *E. E. Maczkowske* по којој није потребно упаравати до сува и растварати створени силикатни гел већ је довољно филтрисањем одвојити исталожене силикате.

Силикати се издвајају као чврст талог, услед тога што се при растварању цемента додаје извесна количина кристалног амонијум-хлорида. Растварање се врши помоћу хлороводоничне киселине (спец. теж. 1, 18).

Само одређивање траје око 1 сата те се много добија у времену.

Метода је испитана на великом броју угледа и дала је врло добре резултате.

Нова метода за одређивање анхидрита сумпорне киселине у цементу је индиректна т.ј. по њој није потребно филтрисати нити мерити исталожени баријум-сулфат, већ је довољно да се одреди степен замућености створеног баријум-сулфата у одређеној количини течности, а на основу ове, из израђених табела, обрачуна се количина сулфата у раствору, а према томе и количина анхидрида сумпорне киселине у цементу.

Степен замућености одређује се помоћу *Вагнешовог* турбидиметра, код кога се светлост познате јачине пропушта да пролази кроз раствор који се испитује. Према јачини светлости која је прошла одређује се степен замућености.

На степен дисперзије могу утицати више фактора и о њима се мора водити рачуна: а то су: степен киселости раствора; концентрација соли; температура; количина додатог баријум-хлорида за таложење и најзад брзина и дужина мешања по додавању баријум хлорида.

Ова метода је од великог значаја, зато што убрзава знатно рад (траје око 15 минута) и даје врло тачне резултате упоређујући их са гравиметриским.

М. Б. Пајевић.

О новijој апаратури за кeмијске лабораторије с особитим обзиром на стаклене филтре

Jensku tvornicu stakla *Schott i dr.* osnovali su g. 1884. *Otto Schott i Ernst Abbe*. Tvornica je od g. 1920 potpuno u posjedu zaklade *Carl Zeiss-a*, koju je osnovao *Abbe* i čijim se prihodom u prvom redu pomažu naučna istraživanja na sveučilištu u Jeni. *Otto Schott* izgradio je ponajprije fabrikaciju optičkog stakla, koja je u zadnje vrijeme upotpunjena fabrikacijom staklenih filtara za boje. Osim toga radilo se od samog početka na izradivanju cijevi za termometre i za kazala za niveau vode kod parnih kotlova. Jensko normalno staklo 16^{III} izrađuje se još od g. 1885. u nepromijenjenom sastavu. To je bilo prvo staklo takovog termičkog elasticiteta, da je živa u termometru pokazivala nulu sa dovoljnom konstatnošću. Konstanta depresije iznosi je 0,04°C. Ta je konstanta još manja kod novog stakla za termometre 2954^{III}, jer iznosi samo 0,015°C i kod supremaks-stakla, gdje iznosi 0,01°C. Termometri izrađeni iz potonjeg stakla daju se upotrebiti do temperature od 635°C. Za kazala za niveau vode izrađivale su se isprva cijevi, koje su se sastojale iz dva sloja, ali se danas upotrebljava pretežno jedinstveno durobaks staklo, koje je označeno crvenom uzdužnom prugom i koje se i kod alkaličnih voda može upotrebljavati do tlaka od 31 atmosfere.

Na području stakla za kemijske aparate počeo je *Otto Schott* sa svojim radom g. 1895. Prvo takovo staklo sadržavalo je još cinak, iz kojeg je u nekim slučajevima kod kisele reakcije prelazio cinak u otopinu. Na tom se području stalno radilo, dok nije pred 17 godina izrađeno sadanje jensko staklo za kemijske aparate br. 20. Koeficienat termičkog rastezanja kod ovog stakla iznosi samo polovinu termičkog koeficienta kod običnog stakla. Od svih dosad poznatih stakala pokazuje najveću otpornost prema vodi i kiselinama, a dovoljno je otporno i prema lužinama i otopinama soli.

Ovom bi prilikom htio da izvijestim i o najnovijim istraživanjima o kemijskoj otpornosti stakla, koja su *Berger i Geffcken* izveli u jenskoj tvornici stakla. Oni su pokazali, da fluorovodična kiselina i jake lužine otapaju sve sastojine stakla, ali da

se to otapanje kod jakih lužina može da spriječi, ako se lužini dodadu one sastojine, od kojih se staklo sastoji. Kako jensko staklo br. 20 predstavlja natrijev barijev aluminihev borosilikat, to možemo koroziju spriječiti, ako staklu dodamo soli barija ili aluminijske, u koliko to kemijske reakcije, koje želimo izvesti, dozvoljavaju. Sasvim se drugačije ponaša staklo kod korozije od vode ili kiselina. Ovdje se na površini stakla stvara prirodan zaštićen sloj iz koloidalnog kremičnog dioksida, čija je struktura to čvršća i gušća, što je povoljniji sastav dotičnog stakla. Ovaj se zaštitni sloj međutim lako otapa u lužinama. Radi toga je uputno, da se stakleno posuđe, koje služi za rad sa kiselim otopinama odvoji od onog, koje služi za rad sa alkaličnim otopinama, što naročito vrijedi za rad po *Kjeldahl* ovoj metodi.

Za kemijske aparate, kod kojih se traži i mehanička otpornost, dobro će poslužiti duran-staklo, čiji koeficijent termičkog rastezanja iznosi samo trećinu koeficijenta kod običnog stakla, pa zato i posuđe debelih stijenja lako može da izdrži nagle promjene temperature. Otpornost ovog stakla prema kiselinama i lužinama nešto je slabija nego kod jenskog stakla br. 20.

Iz ove dvije posljednje vrste stakla izrađen je u jenskoj tvornici čitav niz naročitih posuda i aparata, od kojih ću neke ovdje da prikazem. To su prije svega bočice za reagencije, koje se prema gore konički sužuju i dopuštaju lako dekantiranje tekućine ili praška bez mućkanja, a jednako i lako čišćenje bočice. Dalje tikvice za destilaciju, kod kojih je cijev kod odliva proširena i iznutra providena sa žlijebom, što u velikoj mjeri ubrzava destilaciju, pa konačno ploče za kvalitativnu mikroanalizu po *Feigl*-u izrađene iz prešanog stakla. Prema običnim pločama iz porcelana one pokazuju mnoge prednosti: upotrebom komplementarno obojene podloge bolje se može da pronatra boja taloga, jedva zamjetljiva opalescencija može se upotrebom *Tyndall*-ovog principa postranim osvjetljenjem učiniti vidljivom, a jednako se pojedine probe mogu superpozicijom ploča lako da uspoređuju.

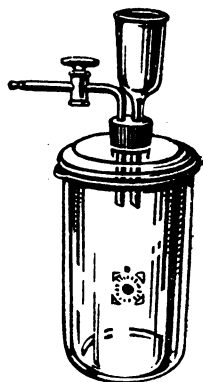
Novim postupkom uspjela je izrada cijevi sa potpuno tačnim i jednomjernim unutrašnjim promjerom. Postupak se sastoji u tom, da se s jedne strane zatvorena staklena cijev stavi na precizno brušenu čeličnu jezgru, evakuira i ugrije. Vanjski atmosferski tlak pritisnut će omekšalo staklo na jezgru i dat će mu na taj način potpuno tačan i jednomjerman promjer. Kod ohlađivanja stegnut će se čelik jače, pa će se jezgra moći lako da izvaditi. Kod najpovoljnijih promjera može se na taj način postići tačnost unutrašnjeg promjera od ± 1 mikron. Iz takovih se cijevi izrađuje niz staklenih precizionih instrumenata, kao štrcaljke za injekciju, viskozimetar po *Höppler*-u i dr. Takove se cijevi upotrebljavaju i kao ležaji za staklena miješala. U tom se slučaju staklena os također izbrusi i polira potpuno tačno tako, da između osi i ležaja ostaje razmak od oko 10 mikrona. Ako se

ležaj dobro podmaže, radi potpuno mirno i kod vrlo visokog broja okreta. Kapilaran sloj maziva dopušta dalekosežnu evakuaciju posude, u kojoj se vrši miješanje, pa zatvaranje pomoću žive postaje suvišno.

Kako je filtracija za kemičara jedna od najvažnijih operacija, to je jenska tvornica stakla *Schott i dr.* posvetila naročitu pažnju izradi aparata za filtraciju. Kod filtracije sa običnim filtrima iz papira služe *Büchner*-ovi i analitički lijevci iz termički otpornog duran-stakla. Stakleni *Büchner*-ovi lijevci naliče porcelanskim, ali imaju tu prednost, što su providni, pa se tako prostor ispod ploče za filtriranje može kontrolirati, što je kod porcelanskih lijevaka nemoguće. Sama ploča za filtriranje izbušena je sitnim duguljastim rasporima, koji sprečava u kidanje papirnog filtra. Osim toga je ploča potpuno ravno izbrušena, tako da filter dobro prilagne na ploču. Kod analitičkih lijevaka iz prešnog duran-stakla povećava se brzina filtriranja time, što se filter na svom donjem dijelu dotiče lijevka samo na nekoliko mjesta. Ipak filter prijanja toliko na unutarnju površinu lijevka, da djelovanje kapilarne cijevi kod filtriranja dolazi potpuno do izražaja.

Razni oblici staklenih aparata za filtriranje za analitičke i preparativne svrhe, kod kojih se upotrebljavaju porozne staklene ploče različite veličine pora, poznati su. Za analitičke svrhe upotrebljavaju se pretežno lončići za filtriranje, u preparativnoj kemiji lijevci za filtriranje. Tu su papirni filtri suvišni. Za analitičke svrhe izrađena je naprava za filtriranje, koja dopušta lako skupljanje i upotrebu filtrata. (Vidi sl. 1.). Montaža lijevaka na tikvice za sisanje bilo kojeg oblika ili veličine vrši se u novije doba najbolje pomoću koničnih gumenih manšeta umjesto dosadanjih gumenih čepova.

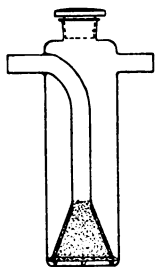
Do nedavna izrađivale su se staklene ploče za filtriranje sa porama promjera od 0,5 do 0,005 mm. Sad je uspjelo stvoriti ploče za filtriranje sa još mnogo sitnijim porama. Filtracija kroz ove filtre išla bi vrlo sporo, kad bi čitava debljina filtra sastojala iz sitnozrnog materijala. Radi toga se filtri izrađuju iz dva sloja: Tanki sloj najsitnijeg zrna G 5 pritaljen je na ploču od krupnozrnijeg materijala G 3. Iz takvih složenih ploča za filtriranje izrađuju se sad lončići i lijevci. Maksimalni promjer pora iznaša kod njih 0,8—3 mikrona. Svaki takav filter ispituje se u tvornici pojedinačno, označi brojem i garantnom svjedočbom, na kojoj je promjer pora označen. Služe u prvom redu za mikrobiološke radove. Filtri sa promjerom pora od 1,5—3 mikrona zadržavaju *Penicilium* i *Saccharomycete*. Za zadržavanje običnih bakterija u svrhu sterilizacije služe filtri sa promjerom pora od



Sl. 1.

1—1,5 mikrona. Još finiji filtri sa promjerom pora od 0,8 mikrona služe za specijalne bakteriološke svrhe. Filtri srednje propustljivosti namijenjeni su naročito farmaceutskim svrhama i služe u prvom redu za sterilizaciju pomoću filtracije onih vodenih otopina, koje ne podnose sterilizaciju pomoću viših temperatura. Osim toga služe i za bakteriološke filtracije.

Drugo veliko područje primjene poroznih staklenih ploča je raspršivanje plinova u tekućinama. Kad se jedna ploča za filtriranje ovlaži sa nekom tekućinom, potreban je određen tlak, da plin proдре u tekućinu. Taj je tlak obratno proporcionalan promjeru pora. (Na taj se način i određuje promjer pora kod staklenih ploča za filtriranje). Veličina plinskih mjehurića, koji se dižu u prvo je vrijeme također proporcionalna promjeru pora. Veličina plinskih se mjehurića može umanjiti i smanjivanjem napetosti površine tekućine, u koliko to priroda kemijske reakcije dopušta. Kod dovoljnog tlaka dostatna je za kvantitativnu apsorpciju jedna jedina umivalica sa filtrom G 3 (promjer pora oko 25 mikrona).



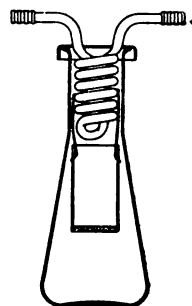
Sl. 2.

U mnogim slučajevima dostaje filter G 1 (promjer pora oko 100 mikrona). Kod velike brzine prolaženja postizava se kvantitativna apsorpcija upotrebom dviju u seriji spojenih umivalica sa filtrom G 1. Za dokazivanje tragova u plinovima konstruirao je *Koelliker* naročitu umivalicu sa filtrom G 1. (Vidi sl. 2.). Dvije ovakove umivalice omogućuju kvantitativnu apsorpciju još kod brzine prolaženja od 120 litara u minuti. Ovom

dinamičkom analizom plinova otvoren je jedan u osnovi nov put mikrokemijske analize plinova.

I kod ekstrakcije krutih tijela na pr. u *Soxhlet* ovom aparatu mogu lončići i svijeće za filtriranje da zamijene papirne tuljčiće. Naročito je podesan mali ekstrakcioni aparat „*Carlswerk*“ (Vidi sl. 3.), koji se sastoji od jedne *Erlenmeyer*-ove tikvice pokrite kalajisanim bakrenim hladilom, na kojem visi lončić za filtriranje.

I kod ekstrakcije tekućina sa specifički lagljim tekućinama, koje se ne miješaju, mogu se staklene ploče za filtriranje upotrebiti jednako uspješno. Umjesto sitnih plinskih mjehurića ja vrlaju se ovdje sitne kaplice specifički laglje tekućine, koje se kroz ploču za filtriranje dižu u vis. Ovi perforatori nalikuju svojom vanjštinom *Soxhlet*-ovim aparatima.



Sl. 3.

Paul H. Prausnitz

(s njemačkog preveo S. Miholić).

Из Хемиског друштва.

Spisak časopisa i njihovih skraćenica.

Pokazalo je se da g.g. autori pri navođenju imena časopisa u svojim radovima ili suviše skrate ime časopisa, tako da je teško čitaocu pogoditi na koji se časopis odnosi naznačena skraćenica, ili uopšte ne skrate, što nepotrebno povećava tekst i troškove oko štampanja.

Stoga redakcija umoljava g.g. autore da se pri navođenju imena časopisa u svojim radovima, izvole služiti sledećim skraćenicama, u praksi najčešće navođenim:

Časopis:	Skraćenica:
American chemical Journal	Amer. chem. Journ.
American Journal of Pharmacy	Amer. Journ. Pharmac.
American Journal of Physiology	Amer. Journ. Physiol.
American Journal of Science (Silliman)	Amer. Journ. Science.
Analyst, The	Analyst.
Annales der Chemie (Liebig)	Lieb. Ann.
Annalen der Physik (u. Chemie) (Gilbert, Pog- gendorf, Wiedemann)	(Gilb., Pogg., Wied.) Ann. Physik (u. Chem.).
Annales de Chimie	Ann. Chim.
Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquée	Ann. Chim. analyt. appl.
Annales de l'Institut Pasteur	Ann. Inst. Pasteur.
Annales de Physique	Ann. Physique.
Arbeiten aus Reichs-Gesundheitsamt	Arbb. Reichs-Gesundheitsamt.
Archiv der Pharmazie und Berichte der Deu- tschen Pharmazeutischen Gesellschaft	Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges.
Archiv für die gesamte Physiologie der Men- schen und der Tiere (Pflüger)	Arch. Physiol.
Archiv für experimentelle Pathologie und Phar- makologie	Arch. exper. Pathol. Phar- makol.
Archiv für Hygiene	Arch. Hygiene.
Archives des Sciences physiques et naturelles, Genève	Arch. Sciences phys. nat.
Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	Ark. Kemi, Mineral. Geol.
Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lin- cei (Roma), Rendiconti	Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend.
Beiblätter zu den Annalen der Physik	Beibl. Ann. Physik.
Beiträge zur chemischen Physiologie und Pa- thologie	Beitr. chem. Physiol. Pat' ol.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesell- schaft	Ber.
Biochemical Journal	Biochem. Journ.
Biochemische Zeitschrift	Biochem. Ztschr.
Brennstoff-Chemie	Brennstoff-Chem.
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, Classe de Sciences	Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences.

Bulletin de la Société chimique de Belgique .	Bull. Soc. chim. Belg.
Bulletin de la Société chimique de France . .	Bull. Soc. chim. France.
Bulletin de la Société chimique du Royaume de Yougoslavie	Bull. Soc. chim. Yougoslav.
Chemical News, The	Chem. News.
Chemiker Zeitung	Chem. Ztg.
Chemisch Weekblad	Chem. Weekbl.
Chemische Industrie, Die	Chem. Industr.
Chemisches Zentralblatt	Chem. Zbl.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)	Compt. rend. Acad. Sciences.
Deutsches Reichs-Patent	Dtsch. Reichs-Pat.
Dinglers Polytechnisches Journal	Dinglers polytechn. Journ.
Elektrochemische Zeitschrift	Elektrochem. Ztschr.
Friedländer, Fortschritte der Teerfarben-Fabri- kation	Frdl. Fortschr. Teerfarb-Fa- brikat.
Gazzetta chimica Italiana	Gazz. chim. Ital.
Glasnik hemiskog društva Kraljevine Jugoslavije	Glasn. hem. društ. Jug.
Gummi-Zeitung	Gummi-Ztg.
Helvetica chimica Acta	Helv. chim. Acta.
Industrial and engineering Chemistry . . .	Ind. engin. Chem.
Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie	Jahresber. Fortschr. Chem.
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik .	Jahrbch. Radioakt. Elektron.
Jahrbuch der Mineralogie	Jahrbch. Mineral.
Journal de Chimie physique	Journ. Chim. physique.
Journal de Physique et le Radium	Journ. Phys. Rad.
Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Journ. Russ. phys.-chem. Ges.
Journal für praktische Chemie	Journ. prakt. Chem.
Journal of biological Chemistry	Journ. biol. Chem.
Journal of physical Chemistry	Journ. physical. Chem.
Journal of Physiology	Journ. Physiol.
Journal of the American chemical Society . .	Journ. Amer. chem. Soc.
Journal of the chemical Society of London .	Journ. chem. Soc. London.
Journal of the chemical Society of Japan . .	Journ. chem. Soc. Japan.
Journal of the pharmaceutical Society of Japan	Journ. pharmac. Soc. Japan.
Kautschuk	Kautschuk.
Kolloidchemische Beihefte	Kolloidchem. Beih.
Kolloid-Zeitschrift	Kolloid-Ztschr.
Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, Verslag van de gewone Ver- gadering der Afdeeling Natuurkunde . . .	Koninkl. Akad. Wetensch. Am- sterdam, wisk. natk. Afd.
Landwirtschaftliche Jahrbücher	Landwirtschaftl. Jahrbch.
Landwirtschaftliche Versuchsstationen . . .	Landwirtschaftl. Vers.-Stat.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nachrichten von der Gesellschaft der Wissen- schaften, Göttingen	Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.
Nature	Nature.

Naturwissenschaften	Naturwiss.
Pharmaceutical Journal	Pharmac. Journ.
Pharmaceutisch Weekblad	Pharmac. Weekbl.
Pharmazeutische Zentralhalle	Pharmaz. Zentralhalle.
Philosophical Transactions of the Royal Society of London	Philos. Transact. Roy. Soc. London.
Physikalische Zeitschrift	Physikal. Ztschr.
Proceedings of the chemical Society of London	Proceed. chem. Soc. London.
Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. Trav. chim. Pays-Bas.
Revue générale de Chimie pure et appliquée	Rev. gén. Chim.
Revue internationale de Falsifications	Rev. internat. Falsificat.
Revue scientifique	Rev. scient.
Sitzungsberichte der Akademie der Wissen- schaften Wien	Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien.
Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin	Sitz.-Ber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin.
Svensk kemisk Tidskrift	Svensk. kem. Tidskr.
Zeitschrift für analytische Chemie	Ztschr. analyt. Chem.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Ztschr. angew. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Ztschr. anorgan. allgem. Chem.
Zeitschrift für Biologie	Ztschr. Biol.
Zeitschrift für Chemie	Ztschr. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Ztschr. Elektrochem.
Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	Ztschr. Krystallogr. Mineral.
Zeitschrift für Physik	Ztschr. Physik.
Zeitschrift für physikalische Chemie	Ztschr. physikal. Chem.
Zeitschrift für physiologische Chemie	Ztschr. physiol. Chem.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel	Ztschr. Unters. Nahr.- u. Ge- nussmittel.
Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik u. Photochemie	Ztschr. wiss. Photogr.
Zentralblatt für Bakteriologie und Parasiten- kunde	Ztrbl. Bakteriöl.

ERRATA.

На страни 42 Гласника, књ. 7 (1936), потребно је исправити следеће штампарске грешке које квари смисао текста, и то: у другом реду одозго место „dovoljno“ треба ставити „dvojbeno“, и на истој страни у једанаестом реду одозго место „svijetlosti“ треба ставити „osjetljivosti“.

Некролог.

† Мирослав В. Николић

начелник Управе државних монопола.

Хемиско друштво Краљевине Југославије изгубило је 25 фебруара 1937 године свог доброг и верног члана, који је на ретко достојанствен начин подизао углед нашег друштва и целокупне хемиске струке у нашој земљи.

Мирослав Николић рођен је у Нишу 14 октобра 1884 године, где се у то време његов отац, пок. Влајко Николић налазио са службом као официр. Из политичких разлога отац Мирослављев осуђен је на двадесетогодишњу робију, тако да је Мирослав већ као дете осетио прве горчине живота. Као и отац, кога је обожавао подносио је он јуначки и достојанствено све непријатности скопчане с једном неправедном осудом, која је тешко била погодила породицу Николић. Тада још његови другови ценили су Мирослављев карактер и његову озбиљност необичну за његове године. Повучен и прав, савестан у учењу, уз то врло скроман, Мирослав Николић био је омиљен међ својим друговима, који су због тога тражили његово друштво.

По завршеној гимназији у Београду Мирослав Николић ступио је на париску Сорбону, затим је радио у Пастеровом заводу, а пред свршетак студија провео је скоро две године у фабрици оружја и експлозива у Сен Шамону у Француској.

У рат 1912 године ушао је као резервни артиљериски официр, па је учествујући у свима доцнијим ратовима, служећи у артиљерији и авијацији, демобилисан тек 1920 године као официр на служби у команди артиљерије у Сарајеву. У току ратова рађаван више пута Мирослав Николић одликовао се у сваком погледу, а као старешина уживао најбољи углед како код својих претпостављених и другова, тако и код својих војника који су чувајући га у најлепшој успомени и после рата често похађали у његовој кући.

За храбро држање у рату Мирослав Николић одликован је: војничком медаљом, албанском споменицом, два златним медаљама за храброст, орденом Белог Орла, а за доцније заслуге у миру орденом Св. Саве и пољским орденом „Полоније реституте“.

По свршеном ратовању Мирослав Николић постављен је за хемичара у Државном монополу, затим за вршиоца дужности начелника и најзад за начелника Управе државних монопола.

Као хемичар државних монопола Мирослав Николић извео је деникотинизацију нашег дувана.

Мирослав Николић може да послужи као пример, како се несебично може служити струци и друштву и остати увек мио и искрен друг.

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.

Pažnja autorima.

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

prof. **N. Pušin**, Kr. Aleksandra ul. 73, Tehn. Fakul., Beograd.

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

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 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.