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

Google™ books

<http://books.google.com>



**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА**

Краљевине Југославије

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

Књига 8.

Година 1937.

**БЕОГРАД
1937**

*„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.*

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. ŽIVADINOVIC.

Secrétaire:

Ing. Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

Rédaction:

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

Редакциони одбор:

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

САДРЖАЈ 8. КЊИГЕ.

Свеска 1 и 2.

	Стр.
Седми извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију	1
Други извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију	18
Н. А. Пушин и М. Радоичић: О бинарним системима састављеним из нитрата алкалних метала	25
Н. А. Пушин и И. Риковски: Дијаграми стања бинарних система састављених из гвајакола и амина и из бензиламина и фенола	37
П. Миљанић: О потреби прецизног разликовања и о правилном изражавању бројне вредности као и о једном графичком представљању коефицијената у три разна образца Закона идеалних гасова	47
Miloš Mladenović: О rezenu Manila elemi smole	63
Н. А. Пушин и Р. В. Митић: О једињењима фосгена са хексаметилен-тетрамином, м-толуидином и етилендиамином	71
Алекса Јадар Леко и Лука Лилић: О одређивању азота у пикрин кој киселини оксидацијом помоћу водоник-супероксида у алкалном раствору	77
Stanko Miholić: Хемијска анализа термалне воде у Буковићкој Banji	83
Реферати:	
Органско стакло	97
Синтеза нафтних деривата из угљенмоноксида и водоника	100
Из Хемиског Друштва Кр. Југославије	102
Некролози:	
† Др. Влада Седелиновић, в. саветник Министарства шума и руда	111
† Михајло Ј. Ковачевић, пешад. потпуковник, б. управник Хемиског лабораторијума Економског одељења Министарства војске и морнарице	112
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије	113

Свеска 3 и 4.

	Стр.
Мишел Полоновски: Млечни шећер	121
Н. А. Пушкин и О. Д. Мицић: О легурама галијума са магнезијумом	131
Н. А. Пушкин и О. Д. Мицић: Легуре галијума са алуминијумом	137
Mladen Deželić: Viskozitet smjesa pirola sa benzolom, brombenzolom i jodbenzolom	139
Mladen Deželić: Molekularni spojevi pirolovih derivata (II. saopćenje)	145
В. М. Мићовић: Добивање естара	157
Miloš Mladenović: О dihidroelemolskoj kiselini	169
Miloš Mladenović: Prilog poznavanju Manila elemi smole	175
Stanko Miholić: Kemijska analiza Kraljevog vrela u Kostrivnici	183
Реферати:	
а) Једноставна метода за добијање воде изванредне чистоће	193
б) Десет година испитивања стерола, одговарајућих хормона и витамина	195
в) Добивање полимерног бензина	198
г) Буна каучук и ратни каучук из угља	200
д) Доказ олова-тетраетила у бензину	201
ђ) Једна осетљива реакција на бакар	202
X Интернационални хемиски конгрес	204

vol. 8 complete in 4 nos

R. 6544

Поштарина плаћена у готову.

Књига 8.

1937.

Свеска 3 и 4.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:

др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:

инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

Редакција:

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

Rédacteur en chef:

Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:

Dr. R. D. ŽIVADINOVIC.

Secrétaire:

Ing. Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

Rédaction:

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

БЕОГРАД

1937



„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 благодарети материјалној
помоћи фонда Луке Ђеловића-Требињца.

САДРЖАЈ :

	Стр.
Мишел Полоновски: Млечни шећер	121
Н. А. Пушкин и О. Д. Мицић: О легурама галијума са магнезијумом	131
Н. А. Пушкин и О. Д. Мицић: Легуре галијума са алуминијумом	137
Mladen Deželić: Viskozitet smjesa pirola sa benzolom, brombenzolom i jodbenzolom	139
Mladen Deželić: Molekularni spojevi pirolovih derivata (II. saopćenje)	145
В. М. Мићовић: Добивање естара	157
Miloš Mladenović: О dihidroelemolsкој kiselini	169
Miloš Mladenović: Prilog poznavanju Manila elemi smole	175
Stanko Miholić: Kemijska analiza Kraljevog vrela u Kostrivnici	183
Реферати:	
а) Једноставна метода за добијање воде изван- редне чистоће	193
б) Десет година испитивања стерола, одговара- јућих хормона и витамина	195
в) Добивање полимерног бензина	198
г) Бува каучук и ратни каучук из угља	200
д) Доказ олова-тетраетила у бензину	201
ђ) Једна осетљива реакција на бакар	202
X Интернационални хемиски конгрес	204

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 8.

1937.

Свеска 3 и 4.

Млечни шећер

ОД

Мишела Полоновског.

На седници Хемиског Друштва Кр. Југославије — секција Београд одржао је предавање о горњој теми г. Мишел Полоновски, професор медицинског факултета у Паризу и љубазно ставио редакцији на расположење извод свог предавања. На почетку свог предавања г. проф. Полоновски је следећим речима поздравио присутне слушаоце: „Господине Претседниче, госпође и драге колеге. Изложити после дужег времена цео ток једног питања коме је био посвечен читав низ година проучавања, јесте једно од највећих душевних задовољстава. Имајући још уз то и част да говорим одабраним слушаоцима, ова околност удвостручује моје задовољство, а још већа је моја радост што данас говорим у једној атмосфери пуној симпатије и што могу бити у вашој лепој земљи, за коју смо ми тако присно везани, изасланик и тумач ваших француских пријатеља. И зато пре свега г. Претседниче хоћу да вам изјавим своје признање и дубоку захвалност за ваш тако љубазан и ласкав позив“.

Када смо 1927 године мој колега А. Lespagnol и ја, покушали у чисто аналитичком циљу да за одређивање лактозе у женином млеку применимо начин одређивања који смо обрадили за крављи лакто-серум, нисмо мислили на развој до кога ће нас ова истраживања довести.

Изгледало је, да је све одавно разјашњено у тој биолошкој хранљивој течности, којом мали број нас није био одхрањен. Па ипак, наилазили смо на низ неправилности, једну тајанственију од друге.

Оптичке аномалије: Моћ ротације лакто-серума није одговарала моћи редукције одређеној помоћу Fehling-овог раствора (метода G. Bertrand-a) или помоћу раствора живиних соли (метода Baudouin-a и Lewin-a) када се прерачуна на лактозу. Прочитано скретање било је увек ниже од прорачунатог; често пута разлика је бивала и већа од десет степена (за млечни серум од $+37^{\circ}$ до $+47^{\circ}$ место $+55^{\circ}$).

Тежинске аномалије: Збир тежина састојака жениног млека био је мањи од целокупне тежине. Суви остатак млека био је већи за 5 до 18 гр. од збира одређиваних састојака: масла, казеина, лактозе, пепела и екстракта. Разлика је била сувише велика да би се могла објаснити збиром малих грешака у самој анализи. Уосталом, при анализи крављег млека није било сличног одступања.

Аномалије оксидације: Одређивањем лактозе у крављем млеку; пречишћеног са силицијум волфрамовом киселином, помоћу сулфо-хромне методе, добијали смо скоро исте резултате као и са редуктометриским методама, док смо у женином млеку добијали много веће резултате.

Због ових трију аномалија, предпоставили смо да у млечном серуму постоји нека нова супстанца, коју оксидише сулфо-хромна смеша, исто као и лактозу, а која не редукује Fehling-ов раствор и својим левогирим скретањем смањује ротациону моћ лакто-серума. Те супстанце би могле бити протеидне или глукоидне природе, пошто употребљене методе пречишћавања и бистрина филтрата искљућују присуство липоида.

Мала количина азота коју смо налазили увек у млечном серуму (0,15 до 0,40%) није ишла у прилог протеинске супстанце, у толико пре што кравље млеко има скоро исту количину азота као и млечни серум. Ова стална количина азота долази од карбамида као и од пептона и аминокиселина које никад нисмо могли одстранити. Ма какав начин пречишћавања употребили, остајали су увек извесни пептони, који се не таложе са уобичајеним реактивима ове групе, већ се таложе само помоћу ацетата танина. Али употреба овог средства не би нам дозволила издвајање различитих угљених хидрата млека, а да се исти не промене. Па ипак сва ова једињења не би могла оправдати све аномалије жениног млека.

Директно утврђивање глукоидне природе нашег „неодређеног“ било је срећом лакше. Довољно нам је било да покажемо да је хидролизом прелазио у редукујуће „озе“, те према томе потпуно хидролизиран женин млечни серум морао је имати већу редукујућу моћ од раствора лактозе или крављег млечног серума са првобитно истом редукујућом моћи према Fehling-овом раствору. Опит је потпуно потврдио наше предвиђање.

Означавајући са ρ однос тежине бакра редукованог истом количином глукоидног раствора, пре и после хидролизе, ми смо одредили да за крављи лакто-серум, као уосталом и за саму лактозу ρ се креће од 1,39 до 1,42, увек око 1,40, док за женин млечни серум ρ је ретко био испод 1,50, често 1,60 па чак и више (табела 2). Ту се дакле налази један нов глукоид који је јасно доказан хидролизом. Подударност тежине целокупних глукоида срачунатих као хидролизоване „озе“, и резултати сулфо-хромне оксидације (табела 1) били су најбољи доказ да су наши закључци на доброј основи.

Табела 1.

	Редукујући шећер после хидролизе у гр на литар.		Глукоиди (у хексозама) после сулфо-хромне оксидације.	
	Прорачунато као глукоза.	Прорачунато као галактоза.	Средња вредност.	
Женино млеко (1)	74,48	79,08	76,78	78,2
(2)	80,76	85,60	83,18	84
(3)	73,18	77,34	75,26	75,60
(4)	82,20	87,20	84,71	85,3

Табела 2.

Редукујући шећер изражен у cm^3 5%-ог KMnO_4 (Bertrand-ова метода). ρ

Женино млеко.	Пре хидролизе.	После хидролизе.	
(1)	3,95	5,95	1,55
(2)	3,65	5,65	1,54
(3)	4,50	7,25	1,61
(4)	4,20	6,45	1,54
(5)	3,65	5,70	1,58
(6)	2,90	4,70	1,62
(7)	3,45	5,10	1,50
(8)	3,90	6,65	1,47
(9)	3,45	5,80	1,68

Ми смо дакле с правом тврдили да у женином млеку има један други глукоид сем лактозе, левогиран, који не редукује Fehling-ов раствор, а који сачињава један знатан део оног „неодређеног“.

Ако би то било тако, ми бисмо могли срачунати приближно његову концентрацију у женином млеку и одредити његову ротациону моћ. Поређењем вишка редукујућих шећера добивених хидролизом, или пак количине целокупних

глукоида одређених помоћу хромног индекса са још неодређеним, или са количином лактозе одређене директном редукијом, могла би се израчунати количина овог новог глукоида. Кад се зна скретање лакто-серума и колико исти садржи лактозе, тим самим дата је и ротациона моћ овог левогирног шећера.

Али морали смо брзо увидети да је то обрачунавање доводило до очигледних контрадикција или до теориских немогућности. Тако израчунате константе шећера нису биле исте за разне угледе. Приближно истим специфичним редукујућим моћима лакто-серума, одговарале су различите вредности за ρ и обрнуто.

Табела 3.

ρ	1,45	1,50	1,53	1,54	1,55	1,56	1,61
α_D	+40°	+33°	+36°	+33°	+38°	+37°	+34°

Један други пример показује још боље апсурдност наших рачуна. Ми смо одредили у једном лакто-серуму сувостатак, редукујуће шећере изражене као лактоза и ротациону моћ. Затим смо после кристализације чисте лактозе додали матичној лужини левогире супстанце. Одредили смо константе ових матичних лужина, затим извршили другу кристализацију чисте лактозе и поново одредили константе раствора.

Табела 4 показује да та одређивања доводе рачунским путем до парадоксалног резултата — специфична ротациона моћ глукоидне левогире супстанце мења се са концентрацијом раствора.

Неке основне грешке морале су се поткрасти при овим нашим разматрањима, тако логичним по свом изгледу. Присуство једног левогирог глукоида, који не редукује, није оправдало све наше експерименталне резултате.

Женино млеко садржи више редукујућих глукоида.—

Ми смо решили тајну тек кад смо почели да решавамо проблем са чисто хемиске стране и кад смо престали да резонујемо о целокупним аналитичким подацима, који су се односили на мешавину тако комплексну као што је лакто-серум. Само систематским проучавањем његових састојака, после многобројних фракционих кристализација и екстракција

у серији и помоћу разних алкохолних растварача, могли смо да назремо кључ за решење проблема.

Успели смо заиста да добијемо кристализације све богатије са чистом лактозом и да обогатимо матичне лужине супстанцама мање десногирим, али које су ипак јако редуковале Fehling-ов раствор.

Нашавши пак у чистом метил-алкохолу врло повољан растварач за нови млечни шећер, успели смо да га добијемо полако чистог, да би смо могли имати непобитне доказе да је он сам редуктор а не да редуција долази од малих количина левулозе, коју би могао садржати као нечистоћу.

Табела 4.

	Сув оста- так*).	Лактоза.	Прочит. α_D	Прорач. α_D	Лактосе- рума α_D	За глукоид X који не реду- кује, прора- чунато α_D
После првог обогаћења (кри- стализација чи- сте лактозе).	100	93,1°	+8,29°	+10,24°	+41°	-140°
	100	86,1°	+7,28°	+9,47°	+36°	-76°
После другог обогаћења (По- новна кристали- зација чисте лактозе).	100	68,7°	+2,35°	+7,55°	+11°	-9°

Наша првобитна хипотеза да је лактоза једини редукујући шећер у млеку, навела нас је на сва наша погрешна разматрања. Непознати глукоид или глукоиди, који се налазе поред ње, могли би исто тако бити редукујући: један од њих морао је сигурно то бити.

Затим наше прво одређивање лактозе било је погрешно, нађено је више, пошто смо ми са Fehling-овим раствором одредили не само лактозу већ и један део или целокупну количину других мање или више редукујућих шећера. Грешка је двострука: због тумачења које смо давали на основу тога што смо лактози придавали целокупну моћ редуције и због фактора кога смо узели да би смо индекс редуције изразили као диолозид.

*) Ради бољег поређења резултата константе су прерачунате на 100 сувог остатка.

Ми смо рачунали само на лактозу док је стварно било других глукоида, и то бар делимично мање редукујућих од лактозе, пошто је средња вредност за однос ρ била осетно већа од 1,40.

Све што је изгледало решено поново је стављено у питање и сви наши рачуни изгубили су своју првобитну основу.

Женин лакто-серум садржавао је друге редукујуће шећере сем лактозе.

1) Ми нисмо могли више одредити лактозу само мерењем редукције, јер смо добијали сувише велике резултате.

2) „Неодређено“ у женином млеку било је много знатније него што смо веровали, пошто се њему придодавало и једно „рђаво одређено“: извесна количина глукоида која је раније прикључена количини лактозе.

3) Шећери који су смањивали средњу ротациону моћ, нису морали бити сви левогири. Довољно би било да су само сви укупно мање десногири од лактозе.

Сад се схваћа зашто су нас наша прва разматрања довела у потпуну супротност са нашим експерименталним резултатима.

Али од тада имали смо сигуран пут, кога смо се држали при одвајању глукоидних састојака лакто-серума. Одређивањем ротационе моћи и односа ρ различитих фракција наших сукцесивних кристализација у метил-алкохолу и погодним мешавинама метил- и етил-алкохола, могли смо на релативно лак начин да пратимо главне шећере жениног млека.

Један од њих врло растворљив у метил-алкохолу, остајао је у матичним лужинама метил-алкохола, јер је његова растворљивост била велика. То је ало-лактоза, β -г-лактозидо-глукоза.

Други шећер скоро исто толико нерастворан у хладном метил-алкохолу као и лактоза, али растворљивији у топлим, а нарочито у присуству ало-лактозе, нађен је у првим кристализацијама раствора, добивених растварањем у кључалом метил-алкохолу. То је гино-лактоза ($\alpha_D = -12^\circ$), анхидрид галактозидо-глукозе.

Први шећер скоро исто тако редукујући као и лактоза, слабо је десногиран, други левогиран и врло мало редукујући.

Њихово истовремено присуство и то у врло променљи-

вим сразмерама, објашњава зашто су женина млека приближно исте ротационе моћи, могле имати односе ρ врло различите и обрнуто.

Самим познавањем три основна шећера жениног млека: лактозе, ало-лактозе и гино-лактозе, проблем није сигурно још у потпуности решен. Али ови сачињавају свакако 99% целокупних глукоида.

Ја сам потсетио на ове већ старе радове, само да би се боље могло упоредити женино млеко и кравље млеко, чије смо проучавање започели пре неколико година.

Одавно смо се питали, да ли ти нови шећери постоје само у женином млеку, да ли се не налазе и у другом млеку уопште, и да ли се разноврсни глукоиди налазе само у лактосеруму жене.

У свом оригиналном раду Denigès је уврстио млеко жене, козе, магарице и кобиле у две врсте. Прва два млека имају исту оптичку аномалију, друга два оптичку аномалију у супротном смислу: моћ ротације ових последњих серума била је већа (супротно) од моћи ротације прорачунате према моћи редукције.

Предузели смо дуги низ испитивања млека кобиле, затим млека магарице, али нисмо могли потврдити ово размимоилажење. Међутим нашли смо, истина у незнатним количинама, у матичним лужинама лактозе једну фракцију чије су се константе и физичке особине приближавале ало-лактози: већа растворљивост у метил-алкохолу, смањивање специфичне моћи ротације, без великог повећавања односа ρ .

Али кад смо прешли на колострум краве, наишли смо на размимоилажења, која, објашњена нашим предходним радовима на женином млеку, одвела су нас на нова глукоидна једињења.

Ми смо вршили истраживања на колоструму из првих дана, чим смо увидели да у женином млеку, количина гино-лактозе опада брзо после постпартум-а. Док је ρ у женином колоструму првог дана лактације достигало до 1,8, идућа два дана било је 1,7, затим у току прве недеље 1,6 и најзад остаје око 1,5. Често при крају дојења приближава се својој вредности у крављем млеку. Не изгледа да и ало-лактоза има исто опадање.

Одређујући редукујући шећер у крављем колоструму

пречишћеном са силицијум-волфрамовом киселином, пре и после хидролизе, налазили смо ρ веће од 1,47. Индекс хрома одговарао је исто тако количини целокупних глукоида, већи за 15% од саме лактозе прорачунате према одређивању по Bertrand-овој методи.

Али најинтересантније је, ротациона моћ исто је била насупрот ротационој моћи колострума жене много више десногира, но што би требало да буде према количини одређене лактозе; она је одговарала 37,8 гр. лактозе на литар место 33,7. Понављајући ово одређивање на читавој серији колострума и одређивајући петоструко њихову ротациону моћ и моћ редукције, пре и после хидролизе, као и индекс хрома, изненадили смо се јер супротности које смо назначили нису биле увек овако изразите, као у нашем првом примеру.

Имали смо доиста среће да своје прво истраживање извршимо на свеже помуженом и одмах пречишћеном колоструму. Оптичке и редукционе константе овог истог колострума после стајања у лабораторијуму и хидролизе, приближавале су се константама обичне лактозе.

Према томе у колоструму би морало бити ензима, који хидролизирају глукоидна једињења која смо ми тражили.

Зато је било потребно да се колострум за анализу фиксира одмах после муже. Ми смо то постизавали помоћу топлоте или додавањем шест запреминских делова алкохола.

Захваљујући љубазности друштва Nestlé, које нам је ставило на расположење 130 литара колострума скуваног одмах после скупљања и тако ослобођеног коагулисаног албумина и већег дела путера, који остаје у прогрушаној маси, могли смо покушати издвајање траженог шећера.

12) литара филтрата концентрисано је у вакууму на десети део. Етарском екстракцијом смо одстранили липиде који су остали и таложили смо бистар сируп са шест запреминских делова алкохола (95⁰/₁₀). На тај начин добили смо талог П и филтрат Ф.

Алкохолне течности (60% матични раствор) концентрисали смо у вакууму до сирупасте конзистенције: серијом испирања са метил-алкохолом и кристализацијом добили смо шећер који садржи још лактозе а имали смо само мало кристалисаног шећера са $\rho = 1,6$, а чија је одређена ротациона моћ била

за трећину већа од броја срачунатог према првобитној моћи редукације.

Талог П. — Испирањем талога П са метил-алкохолом у екстракционом апарату типа Соклет, ми смо добили много већу количину тог глукоидног једињења. Талог (7.5 кг) је третиран прво са 5 литара алкохола 95%, затим опран са етром. Он је имао потом следеће константе: влага 5%, пепео 6,27% азот целокупан 1,456%, шећер срачунат као лактоза 51,6%. Ми смо овај прах екстраховали са метил-алкохолом у апарату Соклет. Спонтаном кристализацијом раствора, издвајала се лактоза, која је била растворена, затим је течност концентрисана и после поновне кристализације мешавине шећера, у којој је поглавито била лактоза, таложено је са апсолутним алкохолом.

Овај други талог имао је $\rho = 1,64$ и ротациону моћ за 50% већу од моћи ротације израчунате из моћи редукације. Растварањем овог шећера у кључалом метил-алкохолу, кристализацијом раствора и таложењем са апсолутним алкохолом, однос ρ достиже 1,80. Код одређивања редукујућих шећера са јодом, пре као и после хидролизе добијају се резултати већи но при одређивању по Bertrand-овој методи. Поновном кристализацијом у кључалом метил-алкохолу, у коме је врло мало растворљив ако је овај без воде, добија се супстанца чији је однос $\rho = 1,88$ а ротациона моћ скоро дупло већа од теориске ротационе моћи прорачунате за лактозу према редукујућој моћи, међутим прорачунато на тежину шећера у раствору износи $\alpha_D = + 15^\circ$. Анализом је нађено да овај производ садржи знатне количине азота—3,05%. Он садржи такође соли (хлориде, фосфате) које смо делимично одстранили диализом, и више од 4% везаног фосфора, који се може потпуно ослободити помоћу реакције β -глицерин-фосфатазе. По дејству фосфатазе ρ добија вредност 1,38.

Добили смо врло тешко озацон овог деривата глукоида али после хидролизе добили смо исту количину озакона као са количином лактозе исте редукујуће моћи. Вероватно мора да је по среди фосфорни естар неке озе, и баш сад покушавамо да га чистог изолујемо и одредимо му тачан састав.

Оксидацијом са азотном киселином добија се иста количина служне киселине као и од раствора лактозе са истом моћи редукације

Ови податци још конфузни не дозвољавају никакав закључак. Проучавање ових разних фракција, добијених у току многобројних кристализација, показало нам је многа размимоилажења, које и у овом случају, као и у случају жениног млека, могу се објаснити само истовременим присуством више различитих једињења.

Често јасност резултата помућује се даљим аналитичким истраживањима: мало знање упрошћава, више знање изгледа да често више компликује и то дотле док нови прогрес мисли нађе у једној новој већој чињеници ново тумачење.

О легурама галијума са магнезијумом

од

Н. А. Пушина и О. Д. Мицића.

Легуре галијума са магнезијумом испитао је недавно рентгенографски К. Weckerle¹⁾. На основи својих рентгенограма долази Weckerle до закључка да се у систему магнезијум-галијум опажају најмање четири интермедијарне фазе, и да легуре са концентрацијом око 72, 67 и 50 атом.‰ магнезијума дају слику потпуне хомогености. Растворљивост галијума у магнезијуму није велика и у сваком случају је мања од 10 атом.‰. У области 0—50 атом.‰ магнезијума испитао је К. Weckerle само две легуре и то са концентрацијом 25 и 40 атом.‰ магнезијума. Детаљније је испитана област 50—100 атом.‰ магнезијума, а нарочито је детаљно проучено једињење Mg_2Ga , за које је одређена и специфична тежина (3,205) и дата кристалографска карактеристика.

Ми смо испитали дијаграм стања система галијум-магнезијум методом термијске анализе. У области 0—50 атом.‰ Mg наши резултати допуњују, а у области 50—100 атом.‰ Mg потпуно потврђују резултате, које је Weckerle добио рентгенографским испитивањима.

Метални галијум добили смо од „Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall“. Легуре су се топиле већим делом у епруветама од „Supremaх“ стакла (\varnothing 11 mm, висина 9 cm) које су добро издржавале загревање до 700°, при чему ни једна од њих није прсла при охлађењу легуре, на супрот епруветама од других врста стакла. Ниже температуре су мерене термометром а више термоелементом. За заштиту легура од оксидације на ваздуху и од приањања за зидове епрувете био је примењен на нижим температурама — до

¹⁾ К. Weckerle, Inaug. Dissert., Freiburg i. Br. 1935.

350° — течни парафин. Избор заштитног средства за више температуре представљао је извесну тешкоћу: флус је морао да остане течан при охлађењу до температуре око 300°, а у исто време није смео да реагује са растопљеним магнезијумом. Ми смо применили еутектичку смешу $\text{KbCl} + \text{LiCl}$ која се, према одређивањима Жемчужног и Рамбаха, топи на 312°²⁾. Ова смеша се показала као врло добра. Пошто је LiCl хигроскопан, смеша је чувана у ексикатору изнад сумпорне киселине.

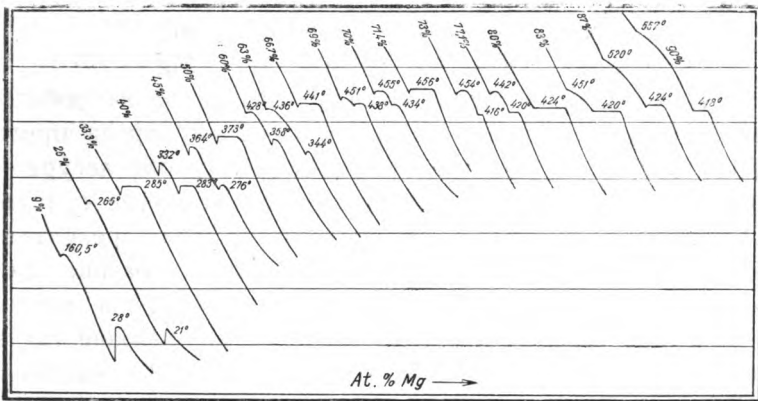
У табlici су наведени бројни резултати, на слици 1 најважније криве охлађења, а на слици 2 — дијаграм стања.

Mg — Ga.

Ат. % Mg	Температура излучивања првих кристала t_1	Температура завршетка кристализације t_2	Трајање кристализације на t_2 у минутима за 1 гр. легуре z	
0	29,9		7	
7	—	28	4,6	
9	160,5	28	4,0	
12	195	27,5	3,2	
20	245	27,5	1,3	
25	265	21	0,5	
30	278	—	—	
33,3	285	285	0	3,6
37	309	285		2,2
40	332	283		1,6
45	364	276		0,6
50	373	373	3,9	0
55	—	368	2,1	
57	—	363	1,6	
60	428	358	0,8	
63	436	344	0,4	
64	438	340	0,3	
66,7	441	441	0	3,6
69	451	438		0,9
70	455	434		0,6
71,4	456	456	0	0
73	454	416	0,4	
77,1	442	420	1,5	
80	424	424	2,9	
83	451	420	2,3	
87	520	424	1,5	
90	557	418	0,9	
100	650	650	0	

²⁾ S. Žemčuzny u. Rambach, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 65 (1910) 407.

1). Одсек Ga-A од чистог галијума до легуре са 33,3 ат.‰ Mg.

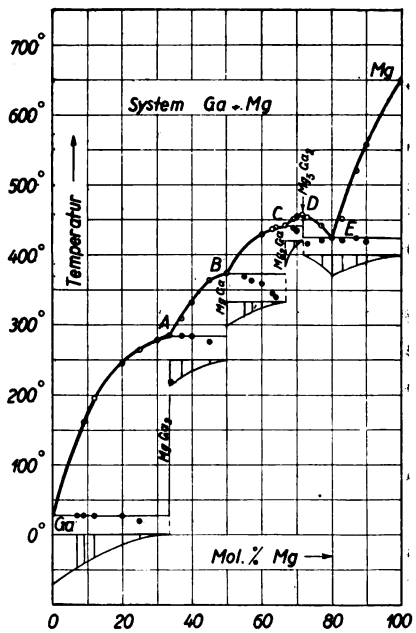


Сл. 1.

Криве охлађења различитих легура магнезијума са галијумом.

Растворљивост магнезијума у галијуму, ако уопште постоји, мора бити, судећи по току криве, врло незнатна. Чист галијум кристалише на $29,9^{\circ}$.

Врло је вероватно да мало снижење температуре његовог мржњења у легурама не долази од тога, што је у њему растворен магнезијум, већ због прехлађења, коме је галијум врло наклоњен. Легури, која садржи 33,3 ат.‰ Mg, одговара на дијаграму прелазна тачка са температуром 285° . Судећи по кривој охлађења (сл. 1), ова легура кристалише као потпуно хомогена супстанца. Трајање кристализације на температури мржњења галијума једнака је нули, а на температури прелазне тачке (285°) је максимална (сл. 2). Према томе ова легура прет-



Сл. 2.

Дијаграм стања легура магнезијума са галијумом.

ставља једињење састава $MgGa_2$. То је оно једињење, чију је егзистенцију у области 0—50 ат. % Mg предпоставио К. Weskerle на основи свога рентгенографског испитивања.

2). Одсечак АВ од 33,3 до 50 ат. % Mg.

3). Одсечак ВС од 50 до 66,7 ат. % Mg.

При 50 ат. % Mg и на 373° опажа се на дијаграму (сл. 2) друга, а при 66,7 ат. % Mg и на 441° трећа прелазна тачка. Судећи по кривама охлађења (сл. 1), обе легуре — са 50 и 66,7 ат. % Mg — кристалишу као хомогене супстанце, у потпуном подударању са рентгенографским резултатима. Легури са 50 ат. % Mg одговара максимално трајање кристализације на температури прелазне тачке В (373°) и отсућност застоја на кривој охлађења на температури прелазне тачке А. Исто тако одговара легури са 66,7 ат. % Mg максимално трајање кристализације на температури прелазне тачке С (441°) и отсућност застоја на кривој охлађења на температури прелазне тачке В. Из наведенога излази да галијум ствара са магнезијумом још два једињења и то $MgGa$ и Mg_2Ga .

4). Грана CDE од 66,7 до 80 ат. % Mg. На овој грани се опажа отворени максимум при концентрацији 71,4 ат. % Mg. Легура овог састава кристалише као потпуно хомогена супстанца на температури 456° и представља једињење Mg_5Ga_2 . Око састава од 72 ат. % Mg показао је и рентгенографски снимак код К. Weskerle-а хомогену структуру.

Тип једињења Mg_5Ga_2 , у коме на 5 атома двовалентног метала долазе два атома тровалентног, није тако редак у области легура.

Аналоги састав имају једињења Mg_5Tl_2 ³⁾, Hg_5Tl_2 ⁴⁾, Mg_5Au_2 ⁵⁾, Ni_5Sb_2 ⁶⁾, Cu_5Sb_2 ⁷⁾, Ni_5As_2 ⁸⁾, Co_5As_2 ⁹⁾, Cu_5As_2 ¹⁰⁾, а код тога једињењима Hg_5Tl_2 , Ni_5Sb_2 , Cu_5Sb_2 и Ni_5As_2 одговарају на дијаграму стања отворени максимуми.

Саставу од 80 ат. % Mg и температури 424° одговара

3) G. Grube und J. Hille, Ztschr. Elektrochem. **40** (1934) 101. 4) G. D. Roos, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916) 358. 5) G. Urazow, Ztschr. anorgan. Chem. **64** (1909) 383. G. Urazow u. R. Vogel, Ztschr. anorgan. Chem. **67** (1910) 442. 6) K. Lossew, Ztschr. anorgan. Chem. **49** (1906) 63. 7) H. Reimann, Ztschr. f. Metallkunde, **12** (1920) 321. 8) K. Friedrich, Metallurgie, **4** (1907) 207; **3**, (1906) 200. 9) K. Friedrich, Metallurgie, **5** (1908) 150. 10) K. Friedrich, Metallurgie, **2** (1905) 490.

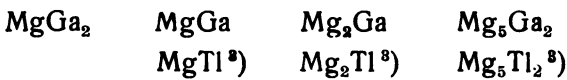
еутектичка тачка Е између једињења Mg_5Ga_2 и чистог магнезијума.

5). Грана Е-Mg од 80 до 100 ат. % Mg.

Да ли постоје чврсти раствори галијума у магнезијуму, нисмо испитали. Ако постоје, њихова концентрација у сваком случају није велика, јер у легури са 10 ат. % Ga еутектичка кристализација још се јасно опажа.

Извод.

Термијском анализом испитан је дијаграм стања легура галијума са магнезијумом. Доказано је да галијум даје са магнезијумом четири једињења:



Из упоређења се види да галијум и талијум, аналози у периодном систему, дају једињења аналогног састава.

Завод за физичку хемију и електрохемију, Технички факултет Универзитета у Београду.

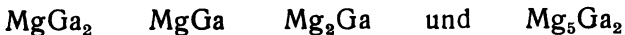
Zusammenfassung.

Über die Legierungen des Galliums mit Magnesium

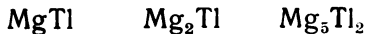
von

N. A. Pušin und O. D. Micić.

Gallium bildet mit Magnesium vier Verbindungen:



deren Zusammensetzungen denen des Magnesiums mit Thallium



analog sind.

Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Fakultät der Universität. Beograd.

Примљено 15 априла 1938 г.

Легуре галијума са алуминијумом

ОД

Н. А. Пушина и О. Д. Мицића.

Године 1933 у име једног од аутора овога чланка и г. В. Стајића одштампан је рад о легурама галијума са алуминијумом, у коме је наведено да ови метали стварају три једињења: Ga_2Al , GaAl и GaAl_2 . Експериментални део рада припада г. В. Стајићу. На основи многобројних кривих охлађења (око 70) које је добио г. В. Стајић, а које по спољњем облику нису изазивале никакве сумње, био је састављен текст чланка ¹⁾.

Међутим је 1934 год. Е. Јенске²⁾ при испитивању истог система дошао до закључка да горе наведени метали не стварају никаква једињења један са другим. Због тога, чим сам успео (Н. Пушин) да добијем нову количину галијума, предложио сам г. О. Д. Мицићу да поново испита овај систем. У току рада један део кривих охлађења испитали смо заједно. Укупно је било проучено девет легура у границама 100—22 теж. % галијума. Резултати су наведени у табlici и на цртежу.

У табlici t_1 значи температуру издвајања првих кристала, t_2 — температуру потпуне кристализације легуре.

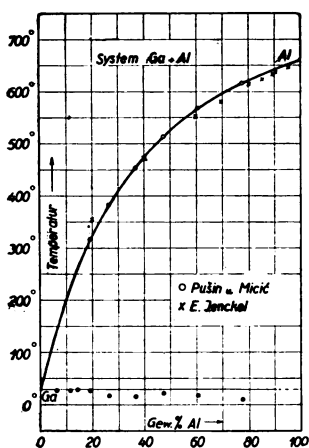
Теж. % Al	Атом. % Al	t_1	t_2	Теж. % Al	Атом. % Al	t_1	t_2
0	0	—	29,9	36,7	60	454	15,0
6,4	15	—	27,0	47,4	70	513	22,0
11,4	25	—	28,0	60,7	80	567	18,0
14,2	30	—	29,0	77,7	90	615	10,0
19,1	38	316	27,5	100,0	100	658°	
26,3	48	382	18,0				

Добивени резултати потпуно потврђују опажања Е. Јенске²⁾-а. И поред свих напора, нама као и Е. Јенске²⁾-у,

¹⁾ Н. Пушин и В. Стајић, Гласн. Хем. Друшт. Кр. Југ. 4 (1933) 129.

²⁾ Е. Jenckel, Zstchr. f. Metallkunde, 26 (1934), 249.

није успело да опазимо застоје на кривама охлађења на температурама 280° , 364° , 467° и 447° , који су били тако изразити на кривама, које је добио В. Стајић. На место ових застоја опажен је на свима кривама у области 0—78



Дијаграм стања легура
Ga + Al.

теж. % алуминијума само један прелом, који одговара температури издвајања првих кристала (алуминијума) и једини застој, који одговара кристализацији галијума ($29,9^{\circ}$ и ниже, због прехлађења, коме је галијум врло наклоњен).

Област 87—100 теж. % алуминијума, у којој је Е. Јенскел опазео стварање чврстих раствора галијума у алуминијуму, нисмо проучили. У осталом пак делу наш дијаграм скоро се потпуно подудара са дијаграмом, који је добио Е. Јенскел. Стога ми, као и Е. Јенскел долазимо до закључка да

галијум са алуминијумом не ствара никаква одређена једињења, а у области, коју смо проучили, даје само смешу две врсте кристала.

На који је начин г. В. Стајић могао да добије криве охлађења, на основи којих је постојање одређених једињења изгледало апсолутно несумњиво, сада је тешко речи. Ако се узме у обзир:

1. да је дијаграм стања легура галијума са алуминијумом, а који је састављен на основи кривих које је г. Стајић експериментално одредио, и по облику и по температурама врло сличан дијаграму стања легура галијума са магнезијумом (види сл. 2, стр. 133 ове свеске), и

2. да су температуре топљења алуминијума и магнезијума једна другој блиске (658° и 651°) — нехотице се намеће претпоставка да је г. Стајић имао у рукама магнезијум на место алуминијума и да, мислећи да испитује систем Ga + Al, стварно је израдио систем Ga + Mg.

Дефинитивно објашњење очекујемо од самог г. Стајића.

Завод за физичку хемију и електрохемију. Технички факултет Универзитета у Београду.

Примљено 3 фебруара 1938 г.

Viskozitet smjesa pirola sa benzolom, hlorbenzolom, brombenzolom i jodbenzolom

od

Mladena Deželića.

U nizu mjerenja viskoziteta raznih binarnih sistema sa pirolom kao komponentom¹⁾, a sa svrhom, da ustanovim ponašanje pirola prema raznim organskim supstancijama, odredio sam također viskozitet u sistemima: pirol-benzol, pirol-hlorbenzol, pirol-brombenzol i pirol jodbenzol.

Rezultati mjerenja viskoziteta i specifičnih težina navedeni su u tablicama 1—6 i crtežu (sl. 1). Pirol je prema benzolu i halogen-benzolima indiferentan. Krivulje viskoziteta ne posjeduju niti maksimuma niti minimuma. Pri miješanju komponenta nije primjećeno nikakovo stvaranje topline.

Pirol, koji sam za ova mjerenja upotrebio potjecao je od I. G. Farbenindustrie A. G. Pirol sam najprije sušio i zatim dva puta destilisao, te hvatao frakciju između 129°—131°. Za mjerenje upotrebijene su uvijek svježije destilisane tekućine.

Mjerenja su vršena u viskozimetru po Ostwald-u. Promjer kapilare u viskozimetru iznosio je 0,2—0,3 mm, a veličina aparata bila je tako odabrana, da je voda pri 20° C protjecala oko 100 sekunda. Specifične težine određivao sam u piknometru po Ostwald-u. Sva su mjerenja vršena uz konstantnost temperature $\pm 0,1^\circ$.

Viskozitet sam računao po formuli:

$$\eta_{20} = 0,0106 \frac{dt}{t_0}$$

U gornjoj formuli znači: η_{20} = apsolutni viskozitet tekućine pri 20° C, d = specifičnu težinu tekućine pri 20°, t = vrijeme protje-

¹⁾ M. Deželić, Trans. Faraday Soc. 193, 713 (1937).

canja tekućine i t_0 = vrijeme protjecanja vode u viskozimetru pri 20° C. Broj 0,010.6 označuje apsolutni viskozitet vode pri 20° C²⁾. Prema tome su sve vrijednosti viskoziteta navedene ovdje u apsolutnim jedinicama — poazama.

U crtežu su η — vrijednosti pomnožene sa 10⁴. Koncentracije su komponenata izražene uvijek u molekularnim postocima. U dijagramu su uz krivulje viskoziteta nacrtane i krivulje specifičnih težina. Brojevi na lijevoj strani dijagrama znače viskozitet u apsolutnim jedinicama pomnožen sa 10⁴, a brojevi na desnoj strani označuju specifične težine, s obzirom na vodu od 4° C. Na apscisi je označena koncentracija benzola ili halogenbenzola u mol-postocima.

Viskozitet pirola pri 20° C određivao sam mnogo puta i sa raznim preparatima. Rezultati su za razne preparate međusobno neznatno varirali. Pirel koji sam upotrebio u ovoj radnji imao je konstante:

$$d_{20/4} = 0,9481 \quad \text{i} \quad \eta_{20} = 0,01271$$

Benzol (Benzolum puriss. pro anal.) i brombenzol (Benzolum monobromat. puriss.) potjecali su od tvrtke Schering-Kahlbaum, dok je klorbenzol i jodbenzol priređen sintetski u našem laboratoriju. Sve su tekućine bile sušene sa CaCl₂ i prije mjerenja svježe destilisane.

Tablica 1.

Tvar	Young ³⁾	Meyer—Mylius ⁴⁾	I. C. T.	Naše određivanje
C ₆ H ₆	0,8790	0,8791	0,878	0,8790
C ₆ H ₅ Cl	1,1062	1,1061	1,107	1,1060
C ₆ H ₅ Br	1,4948	1,4,50	1,497	1,4952
C ₆ H ₅ J	1,8308	1,8312	1,832	1,8324

U tablici 1. nalaze se vrijednosti za specifične težine benzola, klorbenzola, brombenzola i jodbenzola pri 20° C, preračunane na gustoću vode od 4° C, te uspoređene sa rezultatima drugih autora.

²⁾ Thorpe i Rodger, Phil. Trans. 185, 449 (1894) preračunano po Stöckl-u (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physik. chem. Tab. 5. Aufl. 1923). ³⁾ Young, Journ. Chem. Soc. 55, 486 (1889). ⁴⁾ J. Meyer i B. Mylius, Ztschr. physikal. Chem. 95, 349 (1920).

Tablica 2.

Tvar	Meyer—Mylius	Gartenmeister	Naše određivanje
C_6H_6	0,00651	0,00642	0,00649
C_6H_5Cl	0,00800	—	0,00794
C_6H_5Br	0,01120	—	0,01124
C_6H_5J	0,01695	—	0,01630

U gornjoj su tablici navedene vrijednosti koje smo dobili za viskozi:et benzola, klorbenzola, brombenzola i jodbenzola pri 20° C. Te su vrijednosti uspoređene sa brojevima koje su našli Meyer i Mylius odnosno Gartenmeister⁴).

Tablica 3.
Piról i benzol.

Mol. % benzola	$d_{20/4}$	η_{20}
0	0,9481	0,01271
20	0,9187	0,00986
40	0,9080	0,00853
60	0,8971	0,00752
80	0,8874	0,00683
100	0,8790	0,00638

Tablica 4
Piról i klorbenzol.

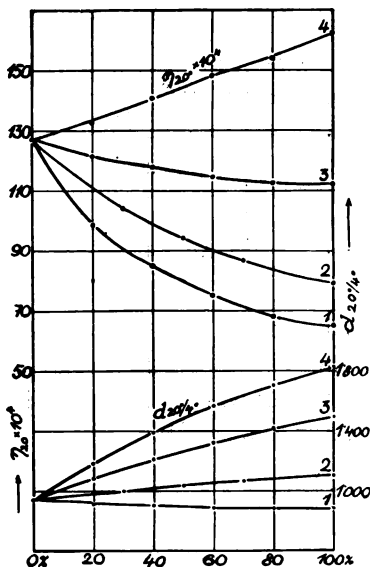
Mol. % klorbenzola	$d_2 / 4$	η_{20}
0	0,9481	0,01271
30	1,0003	0,01041
50	1,0395	0,00945
70	1,0655	0,00872
100	1,1050	0,00794

Tablica 5.
Piról i brombenzol.

Mol. % brombenzola	$d_{20/4}$	η_{20}
0	0,9481	0,01271
20	1,0865	0,01216
40	1,2122	0,01181
60	1,3210	0,01144
80	1,4179	0,01124
100	1,4972	0,01124

Tablica 6.
Piról i jodbenzol.

Mol. % jodbenzola	$d_{20/4}$	η_{20}
0	0,9481	0,01271
20	1,1866	0,01325
40	1,3915	0,01410
60	1,5627	0,01485
80	1,7075	0,01513
100	1,8324	0,01624



Sl. 1. Pirol i benzol (1), klorbenzol (2), brombenzol (3) ili jodbenzol (4). Apsc. Mol% benzola ili halogen-benzola

Kako se iz tablica 1–6 i slike 1 razabire, u sistemima pirola sa benzolom i halogen benzolima postoji potpuna analognost. Krivulje su viskoziteta konkavno savijene od osi koncentracije i to postepeno sve manje kako raste viskozitet benzolovog homologa. Krivulje su specifičnih težina u sistemima pirol-benzol i pirol-klorbenzol gotovo pravocrtne, dok su u sistemima pirol-brombenzol i pirol-jodbenzol krivulje vidljivo konveksne.

Prema tome nije nastupila u spomenutim sistemima nikakva asocijacija odnosno stvaranje novih kompleksa između komponenata.

Izvod.

Radnja sadržava istraživanja viskoziteta i specifičnih težina u sistemima pirola sa benzolom, hlorbenzolom, brombenzolom odnosno jodbenzolom. Krivulje viskoziteta su konkavno savijene od osi koncentracije i to postepeno sve manje, kako raste viskozitet benzolovog halogen homologa. U sistemu pirol-jodbenzol η -krivulja je gotovo pravocrtna. Komponente prema tome ne stvaraju u tim sistemima nove komplekse.

Zusammenfassung.

Viskosität der Mischungen des Pyrrols mit Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol

von

Mladen Deželić.

In dieser Arbeit sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen und Dichtebestimmungen in den binären Systemen: Pyrrol

mit Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol bzw. Jodbenzol, enthalten.

Die Viskositätskurven sind konkav gebogen, besitzen aber kein Minimum, mit Ausnahme des Systems Pyrrol-Jodbenzol, wo die η -Kurve fast geradlinig verläuft. Demnach bilden die Komponenten in diesen Systemen miteinander keine Komplexe oder Verbindungen.

(Iz kemijskog zavoda filozofskog fakulteta u Zagrebu.
Upravnik prof. Dr. G. Flumiani).

Примљено 28 јануара 1938 г.

Molekularni spojevi pirolskih derivata

II. saopćenje ¹⁾

od

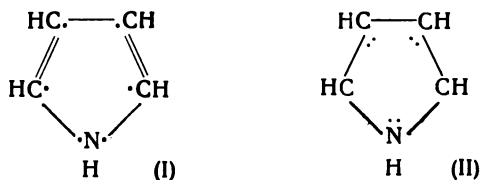
Mladena Deželica.

Nadovezujući na prijašnja istraživanja ²⁾ sabran je u ovoj radnji novi eksperimentalni materijal, kao prilog poznavanju adicione i salifikacione sposobnosti jednostavnih pirolskih derivata. Istraženo je kako se ponašaju 2,4-dimetil-5-karbeto-ksi pirol i 2,4-dimetil-3,5-dikarbeto-ksi-pirol prema pretežno kiselim organskim supstancijama.

Prema dosada sabranom građi možemo jednostavne pirole (sa jednom jezgrom) podijeliti u »kisele« i »bazične« pirole. Neki su pirolski derivati izrazito bazične prirode, dok drugi opet posjeduju slabo kisele osobine. To je ponašanje pirola, kako su pokazala najnovija istraživanja, u uskoj vezi sa unutarnjom građom molekula pirola. Kiselim pirolima pripada »aromatska« konfiguracija jezgre, dok bazičnim pirolima odgovara »olefinska« konfiguracija. Proučavanjem R a m a n -spektra pirola i njegovih derivata došli su razni istraživaoci ³⁾ do zaključka, da pirolska jezgra opstoji najmanje u dvije elektronske konfiguracije. Kada su elektroni razdijeljeni na dva obična dvostruka veza ima pirol olefinski oblik (I) ili tako zv. »klasičnu« B a e y e r -ovu formulu sa dva dvostruka C=C-veza. Kada pak četiri elektrona jezgre od četiri C-atoma stvaraju sa dva elektrona dušika specijalni heksacentrički sistem,

¹⁾ I Saopćenje, Гласн. Хем. Друшт. Југ. 7, 91 (1936). ²⁾ M. Deželić, Lieb. Ann. 500, 290 (1935); Trans. Faraday. Soc. 193, 713 (1937). ³⁾ S. Venkatesvaran, Indian. J. Physics, 5, 145 (1930); Phil. Mag. 15, 263 (1933), G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei i P. Pratesi, Ztschr. Physik. Chem. (B), 22, 21 (1933); Rend. Acc. Lincei, 22, (6) 349 (1935). A. Stern i K. Thalmayer, Ztschr. f. Physik. Chem. (B) 31, 403 (1936). G. P. Bonino, Rend. Acc. Linc. 25, 487, 502 (1937).

ima pirolova formula aromatski oblik (II). U takvom obliku nemaju pirolu u R a m a n-spektru frekvencija koje su karakteristične za dvostruke C=C-vezove (G. B. Bonino).



Nesupstituirani pirol ima aromatsku strukturu, dakle prema tome, posjeduje kisela svojstva. Doista smo mogli pokazati, da nesupstituirani pirol stvara molekularne spojeve sa raznim organskim bazičnim tvarima.³⁾ Poznato je, da se vodik imino-grupe u pirolu daje zamijeniti sa kalijem, pa tako nastaje pirolkalij. Već je G. Ciamician⁴⁾ na temelju svojih istraživanja došao do zaključka, da je nesupstituirani pirol sličan fenolu. Pirol je ipak, prema našim istraživanjima, slabije **acidan** od fenola, jer on ne stvara molekularni spoj sa anilinom, dok fenol sa anilinom stvara spoj ekvimolekularnog sastava⁵⁾. Poznato je, da je pirol prema mineralnim kiselinama vrlo osjetljiv i da ga kiseline mijenjaju. Na tome svojstvu ne smijemo temeljiti njegovu bazičnost, jer sa kiselinama ne stvara pirol jednostavne molekularne spojeve, već od kiselina biva **p o l i m e r i z o v a n**. Iz ovakove polimerne forme ne možemo više dobiti nepromijenjeni pirol. Poznato je međutim da se molekularni spojevi mogu redovno lako rastaviti u komponente. Iz spojeva pirola sa bazičnim supstancijama možemo lako regenerirati nepromijenjeni pirol.

Supstituisani pirolu mogu također sačuvati kisela svojstva. Tako nam je uspjelo za neke mono- i di-supstituisane pirole dokazati, da stvaraju spojeve sa bazičnim tvarima (još neobjelodanjeno). Svi »kiseli« pirolu imaju istu aromatsku strukturu **jezgre**.

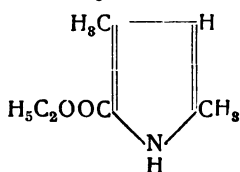
O supstituentima ovisi, da li će pirol imati izrazito bazična svojstva, t. j. da li će se stabilizirati olefinska forma njegove jezgre. Ako su u pirolu supstituisane samo alkilske

⁴⁾ G. Ciamician, Ber. **37**, 4225 (1904). ⁵⁾ Lidbury, Ztschr. Physik. Chem. **39**, 401 (1902).

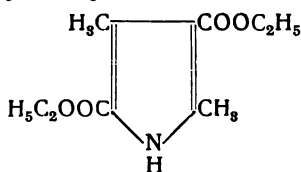
grupe, to će one povećati bazičnost pirola sa brojem supstituentata. Tako su C-polialkilisani pirola izrazito bazični, n. pr. tetra-metil- i tetra-etilpirol. Isto su tako bazični i hidrisani pirola. Ta se njihova bazičnost očituje u tome, da stvaraju izrazite soli sa jakim kiselinama.

Već smo u prvom saopćenju spomenuli, da stvaranje kompleksa ovisi o supstinentima. Dalja su istraživanja pokazala, da supstituenti mogu povisiti kisela ili opet bazična svojstva pirololove jezgre, t. j. mogu djelovati tako, da jezgra promjeni aromatsku konfiguraciju i pređe u olefinsku »klasičnu« formu pirola sa dvostrukim vezovima. S tim se podudaraju i istraživanja R a m a n - efekta raznih pirololovih derivata. U spektru »kiselih« pirola nema tipičnih frekvencija za dvostruke C=C-vezove ili su sasvim slabo izražene, dok naprotiv bazični pirola imaju u R a m a n -spektru izrazite linije, koje odgovaraju tim dvostrukim vezovima. Na taj način možemo na temelju R a m a n -spektara zaključiti o konstituciji raznih pirola, a s time u vezi unaprijed često znati sa kakovim tvarima mogu pojedini pirola stvarati molekularne spojeve ili soli. Supstituenti mogu također djelovati na kemijsku prirodu pirola i tako, da čitavu molekulu pirola učine više indiferentnom. Tako postaje centar, na koji se vežu komponente kiselog ili bazičnog karaktera, manje sposobnim za vezivanje. Takovih bi primjera mogli navesti više među pirololovim derivatima.

Pirola, koji su uzeti u ovoj radnji:



2,4-dimetil-5-karbo-
etoksipiról



2,4-dimetil-3,5-dikarbo-
etoksipiról

posjeduju neznatna bazična svojstva, tako, da sa slabim organskim kiselinama i tvarima kiselih osobina nisu dali spojeve. Izuzetak čini pikrinska kiselina, koja sa oba ova pirola daje pikrate. Sa octenom kiselinom i monohlor-octenom kiselinom nisu spomenuti pirola dali spojeva, dok sa trihlor-octenom kiselinom stvaraju oba pirola spojeve ekvimolekularnog sastava. Prema tome vidimo, da sa supstitucijom Cl-atoma u

molekulu octene kiseline raste afiniteta sporednih valencija karboksilne grupe.

Od sviju molekularnih spojeva pirola najbolje su proučeni pikrati, koji su u velikom broju priređeni preparativnim putem⁶⁾). Sa pikrinskom kiselinom stvaraju bazični pirolni spojeve, koji su u najviše slučajeva sastavljeni u odnosu 1:1. Tako je i 2,4 - dimetil - 3,5 - dikarbeteski-pirol dao sa pikrinskom kiselinom spoj ekvimolekularnog sastava. Taj se sastav potpuno slaže sa sastavom toga pikrata, koji je priređen preparativnim putem⁷⁾). Mono-alkil pirolni ne stvaraju pikrate, što je razumljivo, jer su oni još »kiselih« osobina. Zato iznenaduje, da nesupstituisani pirol kao »kiselih« pirol stvara pikrat⁸⁾). Međutim taj je „pikrat“ prema navodima samih istraživaoca vrlo nepostojan. Već na zraku gubi nakon nekoliko minuta pirol, tako da analiza daje vrlo pogrešne rezultate.

Nadalje smo istražili, da li ovdje uzeti pirolni derivati stvaraju molekularne spojeve sa trifenilmetanom, jer je u literaturi navedeno, da nesupstituisani pirol stvara sa tom supstancijom labilan spoj⁹⁾). Istraživanje je međutim pokazalo, da spomenuti pirolni ne stvaraju u kristalizovanom stanju sa trifenilmetanom spojeva.

U prvom je saopćenju opisan veći broj molekularnih spojeva pirolnih derivata sa fenolom, dioksibenzolima i salicilnom kiselinom. Međutim ovdje uzeti pirolni sa svim tim supstancijama ne stvaraju spojeve. Isto tako ne stvaraju spojeve niti sa tvarima bazičnih osobina, koje su u toj radnji uzete. 2,4-dimetil-5-karbeteski-pirol daje sa karbamidom dva sloja, koja se niti u tekućem stanju ne miješaju i jasno se vide u području od 40—80 mol% karbamida. Kada je u smjesi 90 mol% karbamida ne vide se više dva sloja, vjerojatno se pirolni derivat u velikoj količini karbamida otopio.

U ovoj je radnji izabrana kao metoda istraživanja termijska analiza. Na taj je način uspjelo odrediti ravnotežu u binarnim sistemima i konstatovati, da li komponente stvaraju međusobno spoj i kakvog je on sastava. Na neke pojedinosti pri određivanju upućujemo na I. saopćenje.

⁶⁾ Isporedi: H. Fischer i H. Orth, Die Chemie des Pyrrols Bd. I. Leipzig (1934). ⁷⁾ A. Treibs i P. Dieter, Lieb. Ann. 513, 77 (1934) ⁸⁾ S. C. Hooker, C. 1891, 1, 354, ispredi: loc. cit. 7. ⁹⁾ H. Hartley i N. G. Thomas, Journ. Chem. Soc. 89, 1013 (1906).

Eksperimentalni dio.

U niže navedenim tablicama znače:

t_1 = temperaturu ispadanja prvih kristala iz mješavine,

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

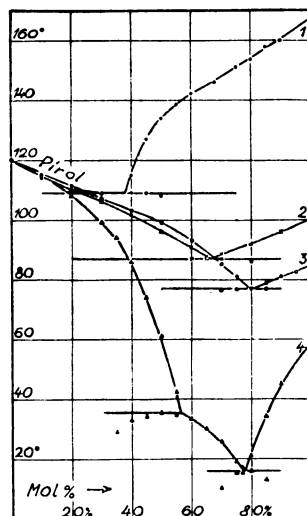
z = vrijeme trajanja kristalizacije izračunano za 1 g smjese u minutima.

Sistem 31 *)

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

Mol-% trihlor-octene kis.	0	20	30	35	40	45	50
t_1	123	108	99	94	86	74	61
t_2	—	—	29	28,8	33	34	35,5
z	—	—	0,4	0,5	0,5	0,6	0,9
Mol-% trihlor-octene kis.	55	60	65	70	75	77	80
t_1	42,5	33,5	30	26	19	17	21
t_2	34	—	11,5	10	15	15	16
z	0,2	—	0,5	0,9	1,3	1,5	1,2
Mol-% trihlor-octene kis.	85	90	100				
t_1	34	45	58				
t_2	13	—	—				
z	0,6	—	—				

Kako se iz gornje tablice i slike 1 razabire, stvaraju komponente u tom sistemu spoj, koji se nehomogeno tali (prekriveni maksimum). Prelazna tačka leži pri 56 mol % trihlor-octene kiseline i pri 35,5°. Eutektička tačka leži pri 77,7 mol % trihlorocetne kiseline i pri 16°. Da se tačno ustanovi sastav spoja mjereno je vrijeme trajanja kristalizacije pretvaranja pri temperaturi prelazne tačke i trajanje eutektičke kristalizacije. Na taj je način ustanovljeno, da gornje komponente stvaraju spoj ekvimolekularnog sastava. Taj se spoj može lako razoriti sa razrijeđenom natrijevom lužinom, pa nakon toga kristalizira čisti 2,4-dimetil-5-karbetoksi pirol u lijepim



Sl. 1. — Pirol = 2,4-dimetil-5-karbo. oksl-pirol sa kininom (1), o-fenilendiaminom (2), trifenilmetnaom (3), trihlor-octenom kiselinom (4).

*) Sisteme brojimo dalje (vidi 1. saopćenje).

bezbojnim iglicama. Prekristalizovan iz alkohola talio se pri 125°.

Sistem 32.

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

Mol-% trifenilmetana .	0	10	20	30	40	50	60
t_1	120	115	111,5	107	103	99	93
t_2	—	—	—	67	68	76,5	77
z	—	—	—	0,7	1	1,1	1,2
Mol-% trifenilmetana .	70	75	80	85	90	95	100
t_1	85	81	77	79	81	82,5	85
t_2	76,5	77	—	77	77	75	—
z	1,5	1,6	1,7	1,2	0,7	0,3	—

U ovom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži pri 80 mol % trifenilmetana i pri 77°.

Sistem 33.

2,4-Dimetil-5-karbetoksi-pirol + o-fenilendiamin.

Mol-% o-fenilendiamina .	0	10	20	30	40	50
t_1	120	114	110	106	102	99
t_2	—	—	80	83	84,5	85
z	—	—	0,7	1,1	1,3	1,5
Mol-% o-fenilendiamina .	60	65	70	80	90	100
t_1	91	87,5	88,5	92	96	100,5
t_2	87	87	87	86	85	—
z	1,7	1,9	1,8	1,2	0,5	—

U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži pri 66,5 mol % o-fenilendiamina i pri 87°.

Sistem 34.

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

Mol-% kinina .	0	10	20	30	40	45	50	55
t_1	120	114	110,5	109	115	127	134	138,5
t_2	—	—	109	—	109	109	108	105
z	—	—	0,8	1,4	1,3	1	0,8	—
Mol-% kinina .	60	68	75	80	85	90	100	
t_1	142	146	151	153,5	158	160	168	
t_2	105	100	100	—	—	—	—	
z	0,7	0,5	0,3	—	—	—	—	

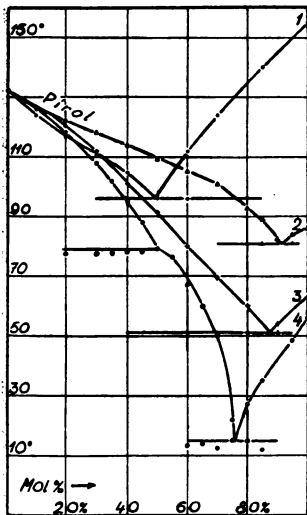
Komponente stvaraju u tom sistemu u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektika leži pri 38 mol % kinina i pri 109°.

Sistem 35.

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

Mol-% monohlor-octene kis.	0	20	30	40	50	60
t_1	132	120,5	112	101	91,5	80
t_2	—	40,5	44	48	48	47
z	—	0,4	1	1,2	1,6	2
Mol-% monohlor-octene kis.	70	80	90	100		
t_1	69,8	60	54	63		
t_2	47	51	51	—		
z	2,1	2,5	1,7	—		

U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektika leži pri 87,5 mol% monohlor-octene kiseline i pri 51°.



Sl. 2. — Pirol = 2,4-dimetil-3,5-dikarbetoksi-pirol i salicilna kiselina(1), trifenilmetan(2), monohloroacetic kiselina(3), trihloroacetic kiselina(4).

Sistem 36.

2,4-Dimetil-3,5-dikarbetoksi-pirol + trihlor-octena kiselina.

Mol-% trihlor-octene kis.	0	20	30	35	40	45	50	55	
t_1	132	118	108	102	95	88	79	76,5	
t_2	—	—	77,5	77,5	78	78	—	—	
z	—	—	0,6	1,0	1,2	1,4	1,7	—	
Mol-% trihlor-octene kis.	60	65	70	75	80	85	90	95	100
t_1	67	60	50	22	27	35	40	48,5	56
t_2	13,5	14	12,5	15	15	13	15	—	—
z	0,6	—	1,2	2	1,4	0,8	—	—	—

U tom sistemu stvaraju komponente spoj ekvimolekularnog sastava. U dijagramu se vidi prelazna tačka koja leži pri 50

mol% trihlor-octene kiseline i pri 79°. Eutektička tačka ima koordinate 76 mol% trihlor-octene kiseline i 15° C. **Određeno** je i trajanje kristalizacije pretvaranja, da se tačno ustanovi sastav spoja. Maksimalna su trajanja kristalizacija nađena pri sastavu spoja, te kod eutektičke smjese. I taj se spoj može lako razoriti sa razrijeđenom natrijevom lužinom, pa kristalizira 2,4-dimetil-3,5-dikarbetski-pirol u lijepim iglicama. Prekristalizovan iz alkohola kristalizira pri 136°.

Sistem 37.

2,4-Dimetil 3,5-dikarbetski pirol + fenol.

Mol-% fenola .	0	10	20	30	40	50
t ₁	132	125	120	115	106,5	98
t ₂	—	—	—	—	—	20
Mol-% fenola .	60	70	80	85	90	100
t ₁	80	55	36	26,5	30	40
t ₂	25	25	24,5	24	24,5	—

U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju eutektičke smjese. Eutektička tačka leži kod 84 mol% fenola i pri 15°.

Sistem 38.

2,4-Dimetil-3,5-dikarbetski-pirol + pirok tehni.

Mol-% pirokatehina	0	10	20	25	30	35	40	45	50
t ₁	132	125	118	115	111	106	102	97	92
t ₂	—	—	—	—	—	67	67	66	68
z	—	—	—	—	—	0,5	0,5	0,9	1,3
Mol-% pirokatehina	55	60	70	73	75	80	90	100	
t ₁	87,5	81	71	68	70	78	93,5	105	
t ₂	68	68	68	68	67	66	60	—	
z	1,7	2	2,5	2,6	2,1	1,7	0,7	—	

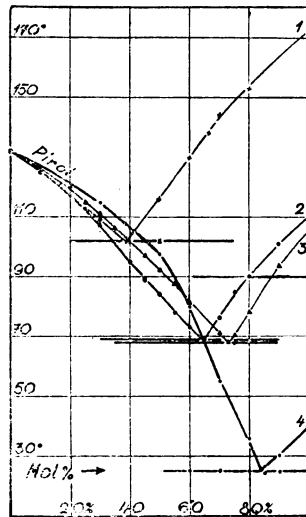
U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži pri 73 mol% pirokatehina i pri 68°.

Sistem 39.

2,4-Dimetil-3,5-dikarbetski-pirol + rezorcin.

Mol-% rezorcina	0	10	20	25	30	35	40	45	50
t ₁	132	125	117,5	113	107	98	95	89	84
t ₂	—	—	—	62	67	67	67	67	69
z	—	—	—	—	—	—	—	1	1,1
Mol-% rezorcina	55	60	65	70	75	80	90	100	
t ₁	78	73	69	76	85	90	101	110	
t ₂	67,2	67	„	68,5	67,5	67	—	—	
z	1,5	1,8	3,1	2	1,7	1	—	—	

U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom stanju eutek-
tičke smjese. Eutektika leži pri 65 mol%
rezorcina i pri 69°.



Sl. 3. — Pirol = 2,4-dimetil-3,5-dikarbetoksi-
pirol i hidrohion(1), rezorcin(2), pirokat-
hin (3), fenol (4).

Sistem 40.

2,4-Dimetil 3,5-dikarbetoksi-pirol + hidrohion.

Mol-% hidrohiona .	0	10	20	30	40	50
t_1	132	125	118	109	103	116
t_2	—	—	95	97	102	102
z	—	—	0,4	0,8	2	1,4
Mol-% hidrohiona .	60	66,6	70	80	100	
t_1	130	138	144,5	153	172	
t_2	92	92	89,5	88	—	
z	1,1	1	0,8	0,5	—	

U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom
stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži kod 38 mol%
hidrohiona i pri 102°.

Sistem 41.

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

Mol-% salicilne kis.	0	10	20	30	40
t_1	132	124	117	111	105
t_2	—	—	—	91	94
z	—	—	—	0,9	1,5
Mol-% salicilne kis.	50	60	70	85	100
t_1	97	112	124	140	155
t_2	96	96	92,5	79	—
z	2	1,4	0,8	0,5	—

U tom sistemu stvaraju komponente u kristalizovanom
stanju mehanijske smjese. Eutektička tačka leži kod 49 mol%
salicilne kiseline i pri 96°.

Sistem 42.

2,4-Dimetil-3,5-dikarbetoksi-pirol + trifenilmetan.

Mol-% trifenilmetana.	0	10	20	30	40	50	60
t_1	132	126	122	118	114	109	105
t_2	—	—	70	70	72	71	76
z	—	—	—	0,7	1	1,2	1,4
Mol-% trifenilmetana.	70	80	85	90	95	100	
t_1	101	93	89	82,5	84	86	
t_2	76	79	81	80	81	—	
z	1,5	1,6	1,7	1,8	1,3	—	

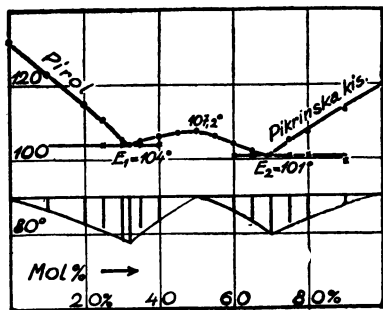
U ovom sistemu stvaraju komponente mehanijske smjese u kristalizovanom stanju. Eutektika leži pri 92 mol% trifenilmetana i pri 81°.

Sistem 43.

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

Mol-% pikrinske kis.	0	10	20	25	30	32	35	40	45
t_1	132	123	115	111	105,5	104	105	106	107
t_2	—	79	85	104	104	—	104	104	—
z	—	0,3	0,7	0,8	1,1	1,2	0,8	0,6	—
Mol-% pikrinske kis.	50	55	60	65	70	75	80	90	100
t_1	107,2	106	104	102	101	105	107	113	120
t_2	—	—	100,5	101	—	101	101	99	—
z	—	—	0,4	0,6	0,9	0,7	0,6	0,2	—

Komponente stvaraju u tom sistemu spoj koji se homogeno tali. U dijagramu vidimo otvoreni maksimum kod ekvimolekularnog sastava i pri 107,2°. Dvije eutektike imaju koordinate $E_1 = 32$ mol% pikrinske kiseline i 104°, $E_2 = 70$ mol% pikrinske kiseline i 101°. Maksimalno trajanje eutektičke kristalizacije pada kod spomenutih eutektika, a minimalno kod čistih komponenata odnosno novo stvorenog spoja. Spoj je prema tome ekvimolekularnog sastava.



Sl. 4. — P rol = 2,4-dimetil-3,5-dikarbetoksi-pirol i pikrinska kiselina

Izvod.

Kao nastavak prijašnjih istraživanja određena je u ovoj radnji, metodom termijske analize, ravnoteža u binarnim sistemima, koji su sastavljeni iz:

- 1) 2,4 - dimetil - 5 - karbetoksi - pirola i trihlor-octene kiseline, trifenilmetana, o-fenilendiamina odnosno kinina;
- 2) 2,4 - dimetil - 3,5 - dikarbetoksi-pirola i monohlor-octene kiseline, trihlor-octene kiseline, fenola, pirokatehina, rezorcina, hidrohinona, salicilne kiseline, trifenilmetana odnosno pikrinske kiseline.

Nadeno je, da 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol stvara sa trihlor-octenom kiselinom spoj sastava 1:1, koji se nehomo-geno tali (prekriveni maksimum). Sa svim ostalim ovdje uzetim tvarima stvara taj pirol u kristalizovanom stanju eutek-tičke smjese.

2,4-Dimetil-3,5-dikarbetoksi-pirol stvara molekularne spojeve sa trihlor-octenom kiselinom sastava 1:1 (prelazna tačka kod sastava spoja), te sa pikrinskom kiselinom spoj sa-stava 1 : 1, koji se tali pri 107,2° (otvoreni maksimum). Sa svim ostalim ovdje uzetim tvarima stvara taj pirol eutek-tičke smjese.

U radnji je raspravljeno pitanje adicione sposobnosti pi-rola i njegovih derivata. Prema do sada sabranoj građi ovisi adiciona sposobnost pirola o broju i o naravi supstituenata. Jednostavne pirole možemo podijeliti u »kisele« i »bazične« pirole. Među kisele pirole ubrajamo one sa »aromatskom« konfiguracijom jezgre, bez dvostrukih C=C-vezova (n. pr. nesupstituisani pirol i mono-alkil pirole). Bazični pirol i imaju »olefinsku« konfiguraciju jezgre sa dvostrukim C=C-vezovima (n. pr. C-polialkil pirol i hidrisani pirol). To je u skladu sa istraživanjima R a m a n - spektara pirola i njegovih derivata.

Prema sakupljenom eksperimentalnom materijalu posje-duju 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol i 2,4-dimetil-3,5-dikar-betoksi-pirol slabo bazična svojstva. Adicione su im sposob-nosti vrlo slične, pa stvaraju analogne spojeve sa pikrinskom kiselinom i trihlor-octenom kiselinom. Sa slabo kiselim tva-rima i sa supstancijama bazičnih osobina ne stvaraju spome-nuti pirolovi derivati molekularne spojeve. Te pirole moramo prema tome ubrojiti među slabo »bazične« pirole.

Summary.

The molecular compounds of pyrroles.

2nd communication

by

Mladen Deželić.

In continuance of a former investigation, we have studied the equilibrium in the following binary systems:

1) 2,4-Dimethyl-5-carbethoxy pyrrol and trichlor-acetic acid, triphenylmethane, o-diaminobenzene and quinine;

2) 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbethoxy-pyrrole with chloroacetic acid, trichlor-acetic acid, phenol, pyrocatechol, resorcinol, quinol, salicylic acid, triphenylmethane and picric acid.

2,4-Dimethyl-5-carbethoxy-pyrrole forms a 1:1 compound with **trichlor-acetic acid** (in the equilibrium diagram a transition point can be noticed). With the remaining compounds this pyrrole forms only eutectic mixtures.

2,4-Dimethyl-3,5-dicarbethoxy-pyrrole forms 1:1 compounds with **trichlor-acetic acid** (in the diagram the transition point can be seen at 50 mol.-per cent.) and with **picric acid** (with an open maximum in the equilibrium diagram). The compound with picric acid melts without decomposing at 107,2°. With all remaining compounds here investigated, this pyrrole forms only mechanical mixtures.

The readiness of the pyrroles to form addition compounds is dependant upon the number and nature of the substituents. We can classify uni-nuclear pyrroles into „acid“ and „basic“ pyrroles. The „acid“ properties of the pyrroles are determined by this „aromatic“ configuration (e. g. unsubstituted pyrrole and mono alkyl pyrroles), and the „basic“ properties are determined by the „olefinic“ configuration (e. g. C-polyalkyl pyrroles). This is in accordance with the results of the Raman-spectra investigation of pyrrole and its derivatives (Bonino) and these again are dependant upon the electron configuration in the pyrrole ring.

Our investigation shows, that 2,4-dimethyl-5 carbethoxy-pyrrole and 2,4 dimethyl-3,5-dicarbethoxy-pyrrole possess weak basic properties. The additional properties of these pyrroles are very similar and form analogous compounds with picric acid and trichloroacetic acid. They are indifferent to weak organic acids and substances of a basic character. According to these results the investigated pyrroles are of a weak basic nature.

(Iz kemijskog zavoda filozofskog fakulteta u Zagrebu.

Upravnik prof. Dr. G. Flumiant).

Примљено 28 јануара 1938 г.

Добивање естара

од

В. М. Мићовића¹⁾.

Класична метода за добивање естара састоји се у томе, што се алкохол и киселина загревају у присуству неорганичких киселина, обично хлороводоничне и сумпорне киселине. Додате количине неорганичких киселина су велике или варирају у широким границама и за то није постојало неко нарочито правило.

Као што је добро познато Berthelot и Péant de Saint-Gilles проучавајући естерификацију сирћетне киселине показали су:

а) да је ова реакција реверзивна и да се на њу примењује закон о дејству маса;

б) да естерификацију знатно потпомаже температура, а тако исто и додата количина неорганичке киселине;

в) да додата количина неорганичке киселине није велика (0,63—11%).

Естерификација би дакле била потпуна, ако се естар при свом постајању елиминује; она би тако исто била потпуна ако се вода удаљава из система.

Елиминавање естара при постајању могућно је само кад су они лако испарљиви или кад се експеримент тако удеси, да се награђени естар не меша са водом, већ да гради засебан слој било сам, било растворен у неком растварачу који се такође не меша с водом.

О елиминавању воде из система биће речи доцније.

Раније се држало да минералне киселине при естерификацији не дејствују само каталитички већ и анхидрујући. Отуда, и поред наведене констатације под в), и поред доцнијих истраживања о потребним количинама додатих неор-

¹⁾ Види: V. M. Mitchovitch, Bull. soc. chim. (5) 4, 1661 (1937).

ганских киселина, ипак се све до данас при естерификацији врло често употребљава велика количина сумпорне киселине или се смеша алкохола и органске киселине сити гасовитим хлороводоничним киселином.

Како принос у естрима зависи од количине додатих неорганских киселина проучавали су E. Fischer и A. Speier²⁾ Они су естерификовали већи број киселина етил- и метил-алкохолом варирајући количине додатих неорганских киселина (HCl или H₂SO₄) од 3% (левулинска) до 60% (салицилна) у односу на киселину која се естерификује. Аутори су нашли, да се често постижу исти резултати с малим као и са великим количинама неорганских киселина, а да по неки пут вишак дејствује штетно разоравајући естар. Међутим, као што сами аутори кажу, они нису довољно мењали огледе да би утврдили, да су изабрани услови најповољнији, напротив они верују, да би се постигли бољи приноси мењајући односе алкохола и органске киселине и додате неорганске киселине. Њихов је закључак да се ниједна од обичних метода за естерификацију не може препоручити за све случајеве, већ да треба за сваку киселину одредити најповољније експерименталне услове.

Senderens и Aboulenс³⁾ су први јасно прецизирали каталитичко дејство неких неорганских супстанци при естерификацији а нарочито концентроване сумпорне киселине. Они, у овом погледу, све органске киселине деле у две класе. У прву класу долазе алифатичне киселине и оне ароматичне код којих је карбоксилна група везана за бочни низ. Узимајући скоро у еквимолекулским односима неку киселину из ове класе и алкохол, довољно је додати 1—2% по запремини сумпорне киселине па да се добије исти принос естра као кад се естерификација врши уз додатак много више сумпорне киселине. У другу класу спадају оне ароматичне киселине код којих је карбоксилна група директно везана за бензолово језгро. Код ових киселина сумпорна киселина не дејствује каталитички, већ, према Berthelot-у, дехидратујући, стога ју је потребно додати у већој количини.

²⁾ E. Fischer u. A. Speier, Ber. **28**, 3252 (1895). ³⁾ Senderens et Aboulenс, C. R. **152**, 1671, 1855 (1911); **153**, 881 (1911); **156**, 1620 (1913).

У својим добро познатим радовима, У о и п г је показао да се вода може елиминovati из обичног алкохола додајући бензола и дестилујући, при чему вода одилази као тернерна азеотропска смеша најниже тачке кључања. Ослањајући се на ову чињеницу, дошло се на идеју да се и вода која постаје при естерификацији елиминује на сличан начин.

Тако је **Wahl**⁴⁾ добио диетилксалат загревајући смешу оксалне киселине, етилалкохола и хлороформа; при дестилацији вода се елиминује као азеотропска смеша: хлороформ + вода + алкохол.

На сличан начин добио је диацетин и диформин глицеринов, загревајући смешу сирћетне или мравље киселине, глицерина и толуола. У овим случајевима вода се елиминује као тернерна азеотропска смеша: толуол + вода + сирћетна или мравља киселина.

Locquin и **Elghozy**⁵⁾ су спојили оба принципа: каталитички (додајући отприлике 2% концентроване HCl) и одузимање воде у облику тернерне азеотропске смесе: вода + алкохол + толуол. Аутори употребљавају на 1 мол адипинске киселине четири пута већу количину обичног алкохола од теориске, толуола половину од употребљене количине алкохола и 2,5 см³ конц. хлороводоничне киселине. После једне дестилације дода се поново иста количина алкохола и толуола и дестилује или још боље азеотропска смеша која је предестиловала суши се анхидрованим калијумкарбонатом, дестилује, дода реакционој смеси и понова загрева. Принос у диетил-адипату је 85—88%. На исти начин су естерификовали глутарну и ћилибарну, затим децилну и стеаринску киселину.

Према ауторима овај начин естерификације није погодан на пр. за циметну киселину.

Ми смо проучавали овај тако прост и елегантан начин естерификације на који није довољно обраћена пажња, и нашли смо, да се код алифатичних киселина добивају најбољи приноси, ако се као катализатор употреби сумпорна киселина, а место обичног апсолутни алкохол. Бољи приноси са сумпорном него са хлороводоничном киселином добивају се ако се узме и обичан алкохол.

⁴⁾ A Wahl, Bull. soc. chim., 37, 713 (1925). ⁵⁾ R. Locquin et F. Elghozy Bull. soc. chim. 41, 445 (1927).

Скоро исти приноси као и са сумпорном добивају се када се као катализатор употреби бензол-сулфонска киселина, али је дестилација тернерне азеотропске смесе неправилнија и дуже траје. Када се толуол замени бензолом приноси су такође слабији.

Ароматичне киселине се такође естерификују на овај начин и то оне ароматичне киселине код којих је карбоксилна група везана за бочни низ (на пр. фенилсирћетна киселина) естерификују се са истим приносом као алифатичне; ароматичне киселине код којих је карбоксилна група директно везана за бензолово језгро естерификују се непотпуно. Ово смо констатовали у три проучавана случаја: бензоеве, фталне и циметне киселине. Ова последња киселина се понаша, у овом погледу, као чисто ароматична киселина. Исто тако смо утврдили, да се код ових трију киселина добива највећи принос, кад се дода одређена количина концентроване сумпорне киселине и да се тај принос не побољшава, ако се повећа додаток концентроване сумпорне киселине.

Код ова три случаја максимална количина киселине одговарала би половини оне количине сумпорне киселине која је потребна да веже сву воду рачунајући при томе, да један мол сумпорне киселине везује пет мола воде. На пр. из 1 мола бензоеве киселине (122 гр) елиминује се 1 мол воде (18 гр), дакле треба узети 19,6 гр концентроване H_2SO_4 . Како се по овом начину рада два пута претерује тернерна азеотропска смеша довољно је узети половину тј 10 гр, другим речима треба додати око 8 до 9% концентроване киселине у односу на бензоеву киселину.

Најзад, напоменимо да се овај начин естерификације не може применити на оне киселине које су осетљиве према сумпорној киселини (на пр. винска) нити даје жељене резултате са оним киселинама које се тешко естерификују због стерног утицаја (на пр. диетил-малонска, камфорна итд.).

Експериментални део.

А. Алифатичне киселине.

1. **Засићене дикарбонске киселине.** — Засићене дикарбонске киселине естерификују се по овој методи скоро квантитативно.

Начин рада. — У дестилациони балон унесе се 1 мол дикарбонске киселине, 360 см³ апсолутног алкохола ⁶⁾ тј. три пута већа количина од теориске (1 мол алкохола = 60 см³), 180 см³ толуола (толуола се узима половина од употребљене количине алкохола), 1—2% конц. H₂SO₄ у односу на узету органску киселину. Балон се споји с кондензатором и загрева на уљаном купатилу. Температура уља креће се од 100—120°, што зависи од количине реакционе смесе. У почетку, пре него што почне тернерна азеотропска смеса да дестилује, потребна је температура уља око 115°, а доцније је довољна 100—110°.

Тернерна смеса алкохол + вода + толуол почиње да дестилује на 75°. Дестилација се продужава све дотле, док се температура (термометар у грлићу балона) не попне на 78°. У томе моменту се обустави даље загревање.

Дестилат се хвата у балону у коме се налази анхидровани калијум-карбонат. На 1 мол дикарбонске киселине узима се 150 гр анхидрованог калијум-карбоната. Дестилат се добро измућка, процеди на Бихнеровом левку и врати на траг у дестилациони балон. Ако се ради с малим количинама може се директно цедити, кроз левак са набраним цедилом, у дестилациони балон. После тога се настави понова са загревањем и када се температура попне на 78—80°, обустави се даље дестиловање. Садржај дестилационог балона преручи се у мањи балон, опере с нешто алкохола или етра и дестилује у вакуму (а може се директно дестиловати и из првог балона). Прво прелази заостали алкохол и толуол, па затим се температура пење и дестилује одговарајући естар.

При крају дестилације температура се попне за неколико степени, али дестилацију треба продужити и даље, јер при поновној дестилацији, тако добивени естри дестилују без остатка.

При дестилацији естара, почев од диетил-суберата, додавана је одговарајућа количина анхидрованог натријум-карбоната да се неутрализује сумпорна киселина. Цеђење

⁶⁾ Апсолутни алкохол употребљен при овим естерификацијама добивен је загревајући до кључања обични алкохол (1 литар) са кречем (550 гр) за 6 часова и дестилујући затим са уљаног купатила. При крају се температура уља повиси до 160°. Принос око 80%.

није потребно, јер награђени сулфат не смета при дестилацији.

Добивени резултати виде се из ове таблице.

Киселина	Употребљене количине				Диетил-естар			
	киселине		апсолутног алкохола	толуола	конц. H_2SO_4	теориски	добивено	принос у %
	у гр.	у молима						
Малонска								
киселина	35	$\frac{1}{3}$	120 cm^3	60 cm^3	0,7	53,85	51	94,7
глутарна	43	$\frac{1}{3}$	120 "	60 "	1,0	61,24	59,5	97
њилибарна	40	$\frac{1}{3}$	120 "	60 "	1,0	59,0	58	98
адипинска	49	$\frac{1}{3}$	120 "	60 "	1,0	67,8	66,4	97,9
пимелинска	32	$\frac{1}{3}$	72 "	36 "	0,5	43,2	41,5	96
суберинска	44,5	$\frac{1}{4}$	90 "	45 "	0,5	58,8	56,5	96
азелаинска	45	$\frac{1}{4}$	80 "	40 "	0,5	58,4	55,5	95
себацинска	51	$\frac{1}{4}$	90 "	45 "	1,0	64,6	61,5	95

Сматрамо да није бескорисно навести да се и веће количине могу естерификовати по овом процесу са истим приносом као што се то види из ово неколико примера:

Киселина	Употребљена количина				Диетил-естар			
	киселине		апсолутног алкохола	толуола	конц. H_2SO_4	теориски	добивено	принос у %
	у гр.	у молима						
I Адипинска								
киселина	500	3,42	1200 cm^3	600 cm^3	3 cm^3	692	661	96,2
II "	500	3,42	1200 "	600 "	3 "	692	671	97
III "	730	5	1800 "	900 "	5 "	1010	961	96
IV њилибарна								
киселина	118	1	360 "	180 "	3 "	174	168	96,5

У примеру под III додато је пре дестилације 5 гр анхидрованог натријум-карбоната.

Ако се употреби два пута већа количина апсолутног алкохола од теориске, а не три пута како смо ми употребљавали, онда се добива принос од 85%.

У једном огледу са 73 гр ($1\frac{1}{2}$ мола) адипинске киселине после естерификације по овој методи, диетил-адипат је изолован на обичан начин (екстрахован етром, пропран разблаженим алкалијама итд.). Добили смо 94,5 гр естра (теориски 101) или 93,6%.

Ако се место толуола узме бензол приноси су слабији. Тако је 73 гр ($1\frac{1}{2}$ мола) адипинске киселине дало 90 гр естра или 89%.

Ако се при естерификацији концентрована сумпорна киселина замени концентрованом хлороводоничном или бензол-сулфонском киселином, онда се у првом случају добива мањи принос, а у другом скоро једнак као кад се употреби концентрована сумпорна киселина. Тако је 73 гр ($1\frac{1}{2}$ мола) адипинске киселине естерификовано са 1 гр концентроване хлороводоничне киселине дало 93 гр естра или 92%, а са 1 гр бензол-сулфонске киселине 95,6 гр или 94,6%.

Ако се место апсолутног алкохола употреби обичан алкохол добивају се такође добри приноси. Тако 150 гр ћилибарне киселине, 450 см³ обичног алкохола, 225 см³ толуола, 4 гр концентроване сумпорне киселине дало је 200 гр естра или 90%. У другом огледу 73 гр адипинске киселине 180 см³ обичног алкохола, 90 см³ толуола, 1 гр концентроване сумпорне киселине дало је 93,4 гр естра или 92,5%.

Најзад у једном огледу са 73 гр адипинске киселине, 180 см³ **обичног** алкохола, 90 см³ толуола и 1 гр конц. H_2SO_4 дестилација је извршена **три пута** место два пута како се обично врши. Добивено је 98 гр или 97%.

Напоменимо, да ако се естерификација врши са обичним алкохолом треба узети више анхидрованог калијум-карбоната, што се по себи разуме.

Као што се види из изложеног најбољи приноси се добивају када се ради с апсолутним алкохолом и концентрованом сумпорном киселином као катализатором или када се употреби обичан алкохол, па се дестилује три пута.

На овај начин могу се естерификовати и халогенски деривати дикарбонских киселина. Тако су **хлорћилибарна** и **α, α' -дибромадипинска киселина** (тт. 191^o) дале исте приносе као и саме дикарбонске киселине.

Оксална киселина. — Оксална киселина се естерификује такође у добром приносу по овој методи. Тако, ако се оксална киселина (126 гр = 1 мол), апсолутни алкохол (500 см³), толуол (250 см³) и концентрована сумпорна киселина (1,5 гр) третирају као што је описано за остале дикарбонске киселине, па затим дестилује у вакуму, добива се неутрални естар у приносу од 87% (128 гр). Дестилујући на обичном притиску алкохол + толуол који су прво прешли у вакуму, добива се још диетил-оксалата (5 гр) тј. укупни принос је 91% (133 гр).

Ако се употреби анхидрована оксална киселина, онда се количине апсолутног алкохола и толуола узимају као и за остале дикарбонске киселине, а принос је тада од 90—95%.

У овом случају настају губици, јер један део награђеног естра одлази са алкохолом и толуолом при дестилацији у вакуму, па чак и кад се употреби колона.

2. Незасићене дикарбонске киселине. — Од киселина овога типа проучавали смо справљање естара фумарне и малеинске киселине.

Ако се употребе количине алкохола и толуола као за засићене дикарбонске киселине, онда се **фумарна киселина** у тој смеси не раствара ни после две дестилације тернерне азеотропске смесе, те је естерификација непотпуна. Стога смо у овом случају узели четири пута већу количину апсолутног алкохола од теориске (480 см³ на 1 мол фумарне киселине). Ни у овом случају се цела количина не раствара после прве дестилације азеотропске смесе. То настаје тек после друге дестилације. Принос је 74%. Али ако се дестилује три пута, уместо два пута (као што чинимо иначе), онда се добивају приноси као код засићених дикарбонских киселина.

Тако су нам два огледа, сваки извршен са по 39 гр ($\frac{1}{3}$ мола) фумарне киселине, 160 см³ апсолутног алкохола, 80 см³ толуола, 1 гр концентроване сумпорне киселине дали респективне количине естара 56 и 55 гр (теориски 57,8) или приноси 96,8 и 95%.

Малеинска киселина естерификује се исто онако лако као и засићене дикарбонске киселине.

39 гр малеинске киселине ($\frac{1}{3}$ мола), 120 см³ апсолутног

алкохола, 60 см³ толуола, 0,8 гр концентроване сумпорне киселине, терајући два пута азеотропску смесу, дало је 55,5 гр диетил-малеината (теориски 57,8) или 96%.

3. **Монокарбонске киселине.** — Монокарбонске киселине, естерификоване по овом процесу, дају такође исти принос као дикарбонске, као што се то види из ова три примера:

Киселина	Употребљене количине					Етил-естар		
	киселине		апсолутног алкохола	толуол	конц. H ₂ SO ₄	теориски	добивено	принос у %
	у гр.	у молима						
Левулинска киселина	37	$\frac{1}{3}$	60	30	0,5	45,9	42	91,5
палмитинска „	44	са $\frac{1}{6}$	60	30	0,5	48,8	45,7	93,6
олеинска „	47	$\frac{1}{6}$	60	30	0,5	51,7	49,5	96

Естри су дестиловани у вакуму.

Код естара палмитинске и олеинске киселине, пре но што су дестиловани у вакуму, неутрализована је сумпорна киселина са 0,5 гр анхидрованог натријум-карбоната.

Б. Ароматичне киселине.

Као што смо поменули, ароматичне киселине са карбоксилном директно везаним за бензолово језгро такође се естерификују по овом процесу. Начин рада је исти, само при естерификацији ових киселина азеотропска смеса споро дестилује, те је за време прве дестилације потребно одржавати температуру уља на 105°.

Како се количина награђеног естра код бензоеве киселине мења с количином додате сумпорне киселине види се из ове таблице:

Огле- ди	Бензоева киселина		Алкохол		Толу- ол	Конц. H ₂ SO ₄		Етил-бензоат		
	у гр.	у мо- лима	апсо- лутни	обич- ни		у гр.	у %	Тео- риски	Доби- вено	При- нос у %о
I	61	1/2	100 cm ³		50	1,5	2,5	75	48	64
II	31	1/4	50 "		25	1,5	5	38,1	30	78
III	61	1/2	100 "		50	5	8,2	75	68	90
IV	122	1	200 "		100	26,4	21,5	150	136	90
V	61	1/2		120	60	5	8,2	75	64,5	86
VI	122	1		250	120	25	20	150	136	90

У огледу IV додато је постепено 15 гр анхидрованог натријум-карбоната па дестиловано у вакуму, а у свим осталим огледима естри су изоловани на уобичајени начин.

Из таблице се исто тако види (V и VI), да се добива добар принос, ако се место апсолутног узме обични алкохол.

Максимални принос добива се дакле ако се узме 8,2% конц. сумпорне киселине у односу на бензоеву киселину и тај се принос не увећава ако се узме два и по пута већа количина концентроване сумпорне киселине.

У огледима са максималним приносом, контроле ради, регенерисана је неестерификована бензоева киселина, па је то урађено понављајући и Fischer-Sprengel-ов метод (loc. cit). Свуда је количина бензоеве киселине била приближно иста (око 6%).

Ток естерификације код фталне и циметне киселине види се из ове таблице.

Киселина	Употреб- љена коли- чина		Апсо- лутни алко- хол	Толу- ол	Конц. H ₂ SO ₄		Естар			
	у гр.	у мо- лима			у гр.	у %	Тео- риски	Доби- вено	При- нос у %о	
Фтална киселина	I	56	1/3	160 cm ³	80 cm ³	1	2	74,9	35	47
	II	41,5	1/4	120 "	60 "	5	12	55,2	46,8	84,3
	III	41,5	1/4	120 "	60 "	10	24	55,2	47,4	85,4
Анхидрид фталне киселине		50	1/3	160 "	80 "	6	12	74,9	69	92
Циметна кисел.	I	50	1/3	100 "	50 "	1	2	59,4	26	44
	II	50	1/3	80 "	40 "	3	6	"	54	90,9
	III	50	1/3	80 "	40 "	9	18	"	54	90,9

У свим овим огледима естри су изоловани на уобичајен начин (додатак воде, неутрализација натријум-карбонатом, екстракција етром итд.). Код етил-цинамата може се сумпорна киселина неутрализовати анхидрованим натријум-карбонатом, па директно дестиловати у вакуму, али се то не може радити код диетил-фталата, јер се кисели фталат при дестилацији распада и с диетил-фталатом прелази анхидрид фталне киселине.

При естерификацији фталне киселине морало се узети више алкохола да би се растворила за време прве дестилације тернерне азеотропске смесе.

Анхидрид фталне киселине, употребљавајући исте количине апсолутног алкохола, толуола и концентроване сумпорне киселине као код фталне киселине, даје диетил-фталат у добром приносу.

Као код бензоеве киселине тако се и у ова два случаја добива максимални принос, када се употреби одређена количина концентроване сумпорне киселине и тај се принос не повећава ако се дода два или три пута више сумпорне киселине.

Фенил-сирћетна киселина. — Као што су констатовали Senderens и Aboulenc (loc. cit), ароматичне киселине са карбоксилном групом у бочном низу естерификују се као алифатичне киселине. Тако 34 гр ($\frac{1}{4}$ мола) фенил-сирћетне киселине, 45 см³ апсолутног алкохола, 22 см³ толуола, 0,7 гр концентроване сумпорне киселине дали су 36,5 гр естра (теориски 38,5) или принос 95%.

Додајмо, најзад, да **чаулмугриска, хиднокарпна и индол-β-пропионска** киселина, естерификоване на овај начин, дају исте приносе као алифатичне киселине.

Résumé.

Préparation des esters

par

V. M. Mitchovitch.

On a étudié l'estérification des acides organiques par l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique concentré et de

toluène; en chauffant lentement l'eau a été éliminée grâce au mélange azéotropique ternaire. On a trouvé que: a) les acides aliphatiques et les acides aromatiques renfermant le carboxyle dans la chaîne latérale s'estérifient presque quantitativement en présence de 1 à 2^o/_o d'acide sulfurique concentré par rapport à l'acide organique: b) que les acides aromatiques s'estérifient aussi par ce procédé, mais il faut employer une quantité plus grande d'acide sulfurique concentré: pour cinq molécules d'eau à éliminer, une molécule d'acide sulfurique concentré. Cette quantité se réduit de moitié quand l'eau est éliminée en deux opérations successives.

Хемиски институт Филозофског факултета
Универзитета у Београду.

Примљено 4 фебруара 1938 г.

O dihidroelemolskoj kiselini

od

Miloša Mladenovića.

U jednom od ranije objavljenih radova¹⁾ upozorio sam na nekoja razmimoilaženja u pogledu dihidroelemolske kiseline između moga rada i rada Ružičke i saradnika²⁾. U mojoj radnji sam bio upozorio na verovatnost da je dihidroelemolska kiselina koju navada Ružička njen acetilni derivat. Na to me je ponukalo od Ružičke navedeno talište i kristalna forma tog produkta.

U jednoj od kasnije publiciranih radova obazreo se Ružička³⁾ na moje navode te publicirao nove podatke o dihidroelemolskoj kiselini. Ovi podaci su ali u potpunoj suprotnosti sa navodima Ružičke i saradnika koje su izneli u radnji na koju sam se ja bio osvrnuo. Dihidroelemolsku kiselinu sa talištem kod 246—247° nije Ružička više u toj novoj publikaciji našao a baš za taj produkt sam ja izneo mišljenje da se tu radi verovatno o acetilnom derivatu dihidroelemolske kiseline. Mesto ove kiseline nalazi Ružička i saradnici ako rade sa potpuno čistom elemi kiselinom dihidroelemolsku kiselinu koja se tali kod 232° a koja kristalizira u dve kristalne forme. Jedni su kristali romboedarski a drugi fine iglice. Osim ove kiseline nalaze kod hidriranja čiste elemi kiseline još i jednu kiselinu koja kristalizira u finim iglicama a tali se kod 258—263°. Glavnu masu sačinjava međutim kiselina sa talištem kod 232°.

Kod katalitičkog hidriranja nedovoljno čišćene elemi kiseline dobija Ružička još dve daljnje kiseline od kojih jedna ima talište kod 239—241°, dok se druga tali kod 284—287°.

Radi ovih novih podataka Ružičke i saradnika koji se dijametralno razlikuju od mojih podataka bio sam prisiljen da

¹⁾ Гласн. хем. друшт. Југ. 3, 13, (1932). ²⁾ Helv. chim. Acta 14, 11 (1931). ³⁾ Helv. chim. Acta 15, 1454 (1932).

ponovno podvrgnem detaljnom proučavanju dihidroelemolsku kiselinu. Prvi mi je posao bio da priredim potpuno čistu elemolsku kiselinu čišćenjem preko derivata i to preko acetilnog derivata njegovim osapunjenjem, preko bromhidroelemolske kiseline odcepljenjem bromvodonika te konačno preko monobromelemolske kiseline. Kako bi hidriranje bilo izvršeno pod jednakim uslovima kao kod Ružičke vršeno je katalitičko hidriranje i sa paladijevim ugljenom kao katalizatorom i sa platin-oksikom u octenoj kiselini i octenom esteru. Naročito je octeni ester pre upotrebe pažljivo čišćen, kako nebi sadržavao octene kiseline. Hidriranje je vršeno i na običnoj i na povišenoj temperaturi od oko 60°. U svim slučajevima mogao sam da izoliram samo produkt koji se talio kod 238°. Pod mikroskopom izgleda ovaj produkt potpuno jedinstven a sastoji se od širokih kristalnih iglica i to bez obzira koje se otapalo upotrebilo kod kristalizacije. Kod vrlo lagane kristalizacije iz acetona ili iz octenog estera dobijaju se velike i široke kristalne igle koje sadrže okludiranog otapala, što se vidi po tome, što kod sušenja gube znatno manje na težini, nego što bi odgovaralo kristalnom otapalu. Na stenama posude često se vide duge kristalne igle. Ove se ali nikad ne javljaju ako se otopina ostavi na miru. Verovatno se kod tih kristala radi o iskvarenoj kristalnoj formi.

Kod katalitičkog hidriranja elemi kiseline koja nije preko derivata čišćena uspelo mi je da osim glavne kiseline sa talištem kod 238° izoliram još jedan drugi produkt. Taj je produkt kristalizirao u dugim finim iglicama i nakon višekratnog prekristaliziranja se talio konstantno kod 244°. Detaljnije istraživanje ovog produkta pokazalo je da je to zapravo tetrahydro- β -elemonska kiselina. Ovo je još potkrepljeno priređivanjem oksima ove kiseline koji u svemu odgovara oksimu tetrahydro- β -elemonske kiseline.

Iz moga dosadašnjeg istraživanja dihidroelemolske kiseline dade se zaključiti da se kod katalitičkog hidriranja čiste elemolske kiseline dobija samo jedna dihidroelemolska kiselina a da se drugi produkti mogu naći samo u nedovoljno čišćenoj hidriranoj elemolskoj kiselini. Ističem ovde da je u novije doba još i H. Dietrich⁴⁾, koji se bavio istraživanjem elemi kiseline našao da je talište dihidroelemolske kiseline kod 238°. Držim da je i ovog puta Ružička za katalitičko hidriranje uzeo nedo-

⁴⁾ Dissertation, Verlag H. Günther, Pegau-Leipzig 1933.

voljno čistu elemi kiselinu. Ružička istina spominje da kod katalitičkog hidriranja terpenskih spojeva nastaju često stereoizomeri; u ovom mi slučaju izgleda ali mnogo verovatnije, da je već pre hidriranja sam izlazni materijal bio smesa i da je tek katalitičko hidriranje omogućilo odeljivanje komponenata te smese, pošto su se hidrirani produkti promenuli naročito s obzirom na topivost.

Spominjem konačno da čišćenje elemi kiseline i izoliranje potpuno čiste elemolske kiseline ide najbolje i najbrže preko priređenih derivata, dok se samom prekrystalizacijom vrlo teško dolazi do potpuno čiste kiseline.

Eksperimentalni deo.

Kao izlazni materijal za pripravu čiste dihidroelemolske kiseline upotrebio sam ove produkte:

- a) potpuno čistu elemi kiselinu koja je dobijena saponifikacijom acetilnog derivata elemolske kiseline;
- b) potpuno čistu elemi kiselinu koja je dobijena odcepljenjem bromovodonika iz bromhidroelemolske kiseline;
- c) potpuno čistu monobromelemolsku kiselinu koja je dobijena odcepljenjem bromovodonika iz dibromelemolske kiseline.

Za katalitičko hidriranje uzeto je od svakog gore navedenog produkta 2 g, otopljeno je u alkoholu ili u octenom esteru koji je prethodno potpuno očišćen, te dodato oko 0,8 g paladijevog ugljena kao katalizatora. Hidriranje je vršeno sa pročišćenim vodonikom kod obične temperature i kod temperature od oko 60° sve dok se još absorbirao vodik. U alkoholu otopljeni produkti su oslobođeni od paladijevog ugljena, izliti u veliku količinu vode, filtrirani, isprani sa vodom i sušeni te onda iz acetona ili octenog estera prekrystalizirani do konstantnog tališta. U octenom esteru otopljeni produkti odfiltrirani su od paladijevog ugljena i ispareni na manji volumen pri čemu iz koncentrovane otopine kristalizira dihidroelemolska kiselina. U oba slučaja dobijeni su produkti koje se tale konstantno kod 238°. Produkti brzo kristalizirani kristališu u iglicama koji se pod mikroskopom vide u formi dosta kratkih debelih iglica. Kod vrlo polagane kristalizacije dobivaju se veliki, široki i vrlo tvrdi kristali koji sadrže dosta okludiranog otapala. Kod sušenja ovih kristala do kon-

stantne težine nastaje obično gubitak na težini koji varira između 3—4^o/. Za analizu upotrebljeni su uvek produkti koji su sušeni kod 110° do konstantne težine.

- a) Dihidroelemolska kiselina iz osapunjenog elemiacetata:
3,470 mg supstance daje 10,00 mg CO₂ i 3,40 mg H₂O
- b) Dihidroelemolska kiselina iz elemi kiseline dobijene odcepljenjem bromovodika iz bromhidroelemolske kiseline:
3,785 mg supstance daje 10,93 mg CO₂ i 3,75 mg H₂O
- c) Dihidroelemolska kiselina iz monobroelemolske kiseline:
4,293 mg supstance daje 12,40 mg CO₂ i 4,27 mg H₂O
Proračunato za C₃₀H₅₀O₈: C 78,53% H 11,00%
Nadeno: C 78,60 78,75 78,77% H 10,97 11,09 11,13%

Gore navedena tri produkta služila su kao izlazni materijal i za priredbu dihidroelemolske kiseline kako ju pravlja Ružička. Kao katalizator služio je platinski oksid, a kao otapalo octeni ester. Ovaj je pre hidriranja još pažljivo očišćen kako bi se uklonila iz njega octena kiselina. Katalitičko hidriranje vršeno je i kod obične temperature kao i kod 60°. I ovde je kod obrađivanja hidriranih produkata izolirana samo jedna dihidroelemolska kiselina sa talištem kod 238°. Treba da se istakne da katalitičko hidriranje uz platinski oksid ide znatno brže od hidriranja uz paladijev ugljen.

Katalitičko hidriranje elemi kiseline koja nije čišćena preko derivata.

Kao izlazni materijal za ovo hidriranje uzeta je elemi kiselina koja je dobijena višekratnom prekrizacijom iz alkohola a talila se kod 220°. Hidriranje je vršeno i sa paladijevim ugljenom i sa platinskim oksidom a kao otapalo uzet je i alkohol i octeni ester. Iz hidriranog produkta je razmerno vrlo lako izolirana dihidroelemolska kiselina sa talištem kod 238°. Osim ove kiseline koja se nalazi u velikoj množini izolirana je iz matičnice nakon dugotrajnog prekriziranja iz alkohola i acetona još jedna kiselina koja se konstantno tali kod 244° a kristalizira u finim bezbojnim i dugim iglicama. Ako se ovi kristali pomešaju sa tetrahidro-β-elemonsom kiselinom ne nastaje nikakova depresija tališta. Produkt ovaj nije davao ni naročito karakteristične obojene reakcije.

Za analizu sušen je produkt sa talištem kod 244° u vakuumu nad sumpornom kiselinom.

3,524 mg supstance daje 10,17 mg CO₂ i 3,42 mg H₂O
 Izračunato za C₃₀H₅₀O₈: C 78,53% H 11,00
 Nađeno: C 78,71% H 10,86%

Oksim produkta sa talištem kod 244°.

Kao dokaz da se kod produkta sa talištem kod 244° zaista radi o jednom produktu sa karbonilnom skupinom i o tetrahidro-β-elemonske kiseline priređen je oksim ovoga spoja. Spoj je otopljen u alkoholu i alkoholnoj otopini dodana koncentrovana vodena otopina hidrosilaminklorhidrata i vodena otopina natrijeva acetata te kuhano na povratnom hladilu oko 3 sata. Nakon toga je alkoholna otopina ulita u mnogo vode, izlučeni talog odfiltriran, ispran i na običnoj temperaturi sušen. Višekratnom prekrizacijom iz alkohola dobijen je produkt sa konstantnim talištem kod 245°, koji pomešan sa oksimom tetrahidro-β-elemonske kiseline ne daje depresiju tališta. Kristalizira u dugim tankim bezbojnim iglicama a dosta se teško otapa u alkoholu, acetonu i octenoj kiseline. Ne daje nikakve karakteristične obojene reakcije. Za analizu uzeta je supstanca koja je sušena u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4,236 mg supstance daje 11,83 mg CO₂ i 4,01 mg H₂O
 Izračunato za C₃₀H₅₁O₈N: C 76,04% H 10,86%
 Nađeno: C 76,16% H 10,60%

Izvod.

Protivno od navoda Ružičke i saradnika da se kod katalitičkog hidriranja čiste elemi kiseline dobijaju 3 razne hidrirane kiseline, utvrđeno je da katalitičkim hidriranjem preko derivata čišćene čiste elemi kiseline nastaje samo jedna dihidroelemolska kiselina sa talištem kod 238°. Kod katalitičkog hidriranja nedovoljno čišćene elemi kiseline nalazi Ružička 5 raznih kiselina a u ovoj se radnji eksperimentalno osim dihidroelemolske kiseline našla još i tetrahidro-β-elemonska kiselina sa talištem kod 244°. Od ove kiseline je priređen u svrhu identifikacije njen oksim.

Zusammenfassung.

Über Dihydroelemolsäure

von

Miloš Mladenović.

Entgegen den neuesten Angaben von Ružička und Mitarbeitern welche bei der katalytischen Hydrierung der reinen Elemisäure 3 Hydrierungsprodukte fanden, konnte bei der Hydrierung der über Derivate gereinigten Elemisäure immer nur eine Dihydroelemolsäure isoliert werden. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 238°. Aus der nicht gereinigten Elemisäure isolierte Ružička bei der Hydrierung noch weitere zwei Säuren, während in der vorliegenden Arbeit nur noch eine Säure die sich als identisch mit der Tetrahydro- β elemolsäure erwies, gefunden wurde. Von dieser Säure wurde um sie als Ketosäure zu identifizieren ihr Oxim dargestellt, das sich als identisch mit dem Oxim der Tetrahydro- β -elemolsäure erwies.

Iz Kemijskog Instituta Filozofskog Fakulteta u Zagrebu.
Upravnik prof. dr. G. Flumiani.

Primljeno 28 januara 1938.

Prilog poznavanju Manila elemi smole

od

Miloša Mladenovića

U jednoj nedavno publiciranoj radnji¹⁾ utvrđeno je na temelju eksperimentalnih podataka da se Manila elemi smola pogrešno ubraja među rezinske smole i da je treba uvrstiti među rezinolne smole, jer kao najvažnije komponente, ujedno i u najvećoj količini, sadrži smolne alkohole amirin i brein. Dokazano je ujedno da je produkt, koga se dosada nazivalo rezenom, u stvari jedna smesa, iz koje je izolirano još u znatnoj količini kristaliničnih produkata. I ostatak koji nije mogao da kristalizira daje nakon provedenog aciliranja takove brojeve osapunjenja iz kojih se jasno vidi, da se i kod tog amornog produkta nikako ne radi o indifirentnim tvarima, za kakove se smatraju rezeni. Kako su mnogi eksperimentalni podatci dobijeni tek nakon višegodišnjeg čekanja, bilo je neophodno potrebno da se ti eksperimentalni podatci mogu da reproduciraju u mnogo kraćem vremenu. To mi je stvarno i uspelo i rezultate toga rada prikazujem u ovoj publikaciji.

U ovoj publikaciji objavljujem ujedno i neke nove eksperimentalne podatke koji se tiču metodike izolacije pojedinih komponenata elemi smole u koliko sam sa njima radio. Ovi podatci su od interesa za one koji se budu bavili ispitivanjem ove smole. Kod svakog pojedinog produkta biće u kratko govora i o dosadašnjoj metodici izolacije kao i o kvantitativnim odnosima pojedinih komponenata u smoli.

¹⁾ Гласн. хем. друшт. Југ. 8, 63 (1937).

Eksperimentalni deo.

Postupak za dobijanje čim veće količine kristaliničnih produkata elemi smole i njihovo odeljivanje.

Uzeto je 250 g. Manila elemi iz koje su uklonjena mehanička onečišćenja (kora, lišće, papir) i dodato je 700 ccm 90% hladnog alkohola i uz češće mešanje staklenim štapom ostavljeno neko vreme da stoji kod obične temperature. Jedan se deo smole kod toga otapa svetlo-žutom bojom a ostaje neotopljen dosta znatan deo koji je kristaliničan. Ovaj se kristaliničan produkt odfiltrira, ispere nekoliko puta sa hladnim alkoholom i suši na vodenoj kupelji. Talište ovako dobijenog produkta je kod 173° a po rezultatima ispitivanja izlazi da se radi o smesi α - i β -amirina. Ovog je produkta dobijeno 55 g što iznosi 22% smole.

Iz u alkoholu otopljenog dela smole ukloni se zatim eterično ulje destilacijom sa vodenim parama i to sve dotle dok još prelazi i najmanje eteričnog ulja. Destilacija na ovaj način traje oko 10 sati i za to vreme je uglavnom skoro čitavo ulje uklonjeno iz smole. Dobijeno je ukupno 65 ccm ulja ili oko 59 g što odgovara 23,5% smole. (U jednom posebnom pokusu neobrađivanom smolom dobijeno je uz iste uslove oko 24% ulja).

Ostatak smole oslobođen eteričnog ulja otopljen je u tetraklorugljiku i sa 1%-tnom otopinom kalijeve lužine ekstrahiran sve dotle, dok se dodatkom kiseline lužnatog ekstraktu još primetljive količine kiseline talože. Ovako potpuna ekstrakcija dovršena je nakon ca. 16 ekstrakcija. Iz lužnatog ekstrakta istaložena je elemi kiselina dodatkom solne kiseline, produkt odfiltriran, dobro sa vodom ispran i sušen na zraku do konstantne težine. Dobijeno je 37,5 g sirove amorfne kiseline što odgovara 15% smole. Iz ovog amornog kiselog produkta izolirano je direktno kristalizacijom iz hladnog acetona oko 25 g kristalinične kiseline a iz amornog ostatka dobijeno je nakon acetiliranja još oko 7 g kristaliničnih acetilnih produkata. Jedan deo kiselih tvori ostaje u amornom obliku.

Otopina smole u tetraklorugljiku iz koje su ekstrakcijom sa lužinom uklonjene kiseline ostavljena je oko mesec dana da ostaje na miru. Nad otopinom tetraklorugljika nalazio se

jedan oko $\frac{1}{2}$ cm deo sloj vode. Nakon mesec dana pojavio se dosta znatan talog na granici između sloja tetraklorugljika i vodenog sloja. Ovaj se talog polako javlja već tokom ekstrakcije sa lužinom a povećava se dužim stajanjem. Nakon filtracije isprani i sušeni beli kristaliničan produkt težio je 12,5 g, što odgovara 5% smole. Talište sirovog produkta je kod 110° a prekrizacijom iz acetona i octene kiseline dolazi se do konačnog tališta 200° . Talište i druge osobine odgovaraju dvoatomnom smolnom alkoholu breinu.

Nakon uklanjanja ovog produkta odstranjen je tetraklorugljik destilacijom sa vodenim parama a ostatak je otopljen u ca. 300 ccm hladnog acetona. Nakon nekoliko d na stajanja izlučuje se iz acetonske otopine dosta obilan kristaliničan talog, koji je odfiltriran a otopina ostavljena na miru, te je iz nje još nekoliko puta kristaliziralo dosta produkta. Ukupno je na taj način dobijeno 17,5 g belog kristaliničnog produkta što odgovara oko 7% smole. Talište produkta je kod 170° a verovatno je smesa amirina i breina.

Acetonska otopina iz koje u toku daljnjih 14 dana ništa više nije kristaliziralo, isparena je u vakuumu do suva. Težina do konstantne težine sušenog produkta iznašala je 65,5 g te je po tome tokom rada izgubljeno ukupno oko 3 g. Ovaj suhi amorfni produkt je onda kod obične temperature acetiliran sa smesom anhidrida octene kiseline i piridina. Nakon nekoliko dana pojavio se već u samoj otopini kristaliničan talog koji se tokom vremena znatno povećao. Direktno ispalili kristaliničan acetilni produkt vagao je oko 15 g. Acetiliranog kristaliničnog produkta dobijeno je još i iz otopine tako, da je otopina bačena u veliku količinu sa ledom hladene vode, ispalili talog odfiltriran, dobro ispran sa vodom zakiseljenom sumpornom kiselinom i docnije samom vodom, sušen kod obične temperature i otopljen u hladnom acetonu. Iz acetona ispalo je još oko 5 gr kristaliničnog acetilnog produkta. Ukupno je dobijeno oko 20 g acetilnog produkta, što odgovara oko 8% smole.

Preostatak koji u toku daljnjih 14 dana nije kristalizirao bačen je u vodu, nastali talog odfiltriran, sa vodom ispran i sušen kod obične temperature. Sa alkoholnom $\frac{1}{2}$ KOH određen je tom produktu broj osapunjenja. Ovaj iznosi oko 90, što odgovara ako se uzme da se u tom produktu nalazi amirin oko

75% amirina. U svakom slučaju ovaj preostatak nije u glavnoj količini indifirentni rezen, kao što to T s c h i r c h navada.

Iz gore navedenih eksperimentalnih podataka se vidi da ispitivana Manila elemi smola ima oko 24% eteričnih ulja, oko 15% kiselina, od toga oko 85% kristalinične a tek oko 15% amorfne, zatim oko 42% kristaliničnih smolnih alkohola amirina i breina. Odbije li se od smole težina eteričnih ulja, te na ovakovu smolu preračunaju dobijeni kristalinični produkti, onda izlazi da ispitivana smola ima oko 75% tvari koje kristaliziraju. Time nije rečeno da i ovaj amorfni ostatak nebi pod drugim okolnostima (duže čekanje, promena otapala, čišćenje sa ugljenom i dr.) mogao eventualno da kristalizira.

Kod ove metodike rada treba još da se naglasi da je za njen uspeh od najveće važnosti da se izbegava svako zagrevanje smole sa otapalom. Izgleda po svemu da se kod zagrevanja smolni produkti u znatnoj meri polimeriziraju. To se pokazalo i kod samog izoliranja sa vrućim otapalima gde su uvek dobijene dosta manje količine no kod rada sa hladnim otapalima. Po stečenom iskustvu izgleda da sama destilacija sa vodenim parama nije od nikakve naročite smetnje.

O METODAMA IZOLACIJE POJEDINIH KOMPONENATA ELEMI SMOLE.

Brioidin.

Ovu do danas, vrlo slabo proučenu supstancu našao je prvi u elemi smoli B a u p²⁾ i to u destilacionom ostatku koji mu je preostao nakon izolacije eteričnog ulja. Docnije ga je našao Fl ü c k i g e r³⁾ a po njegovoj metodici ga je izolirao i T s c h i r c h.⁴⁾ Metoda se sastoji u tome da se smola obrađuje sa 22%-tnim alkoholom kod umerene temperature, destilacijom ukloni alkohol a vodena otopina dalje isparava dok se na površini otopine ne pojave kristali.

Po ovoj metodi dobio sam i ja brioidin koji po svima osobinama odgovara T s c h i r c h-ovom produktu. Osim na ovaj način dobio sam brioidin i iz vode koja je zajedno sa eteričnim

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. XX. po Chem. Zbl. 1852, 177.

³⁾ Buchners Repertorium der Pharmazie 224. ⁴⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch Pharmazeut. Ges. 240, 263 (1902).

uljima prešla kod destilacije sa vodenim parama. Eterično ulje je odeljeno od vodenog sloja a vodeni je sloj pažljivo isparen na mali volumen. Iz koncentrovane otopine dobijen je nakon kraćeg stajanja brioidin. I voda koja kod destilacije sa vodenim parama ostaje nad smolom sadrži manje količine brioidina, koje se izoluju isparavanjem vodenog sloja na mali volumen. U svakom slučaju je brioidin stalni sastavni deo elemi smole, ali ga ima vrlo malo a količina svakako ne premaša 0,8—1% smole kako Tschirch navada.

Čišćenje brioidina vršio sam osim po Tschirch ovoj metodi koja se sastoji u prekriztalizaciji sirovog produkta sa 22%-tnim alkoholom uz ugalj još i sublimacijom u vakuumu kod ca. 140°. Rezultira produkt koji se na hladnim mestima hvata u formi finih dugih iglica. Talište sublimiranog produkta je kod 136° i ne razlikuje se ničim od produkta dobijenog prekriztalizacijom. Čišćenje sublimacijom ima svojih prednosti koje se sastoje u tome da izlazni materijal može da sadrži često anorganskih produkata, osobito natrijeva klorida koji se teško uklanja prekriztalizacijom iz 22%-tnog alkohola, dok se sublimacijom vrlo lako uklanja.

Detaljnije ispitivanje ovog interesantnog produkta biće predmet jedne od idućih publikacija.

Gorka tvar.

Po Tschirch-u dobijaju se gorke tvari iz matičnice koja preostaje nakon izoliranja brioidina, ako se ta matičnica ispari do suva. Gorka tvar nije uopšte još ispitana a Tschirch samo navada da je u elemi smoli ima zajedno sa anorganskim onečišćenjima 1—2%. Među anorganskim produktima nalazi Tschirch natrijev klorid. Kako sam i ja u isparnom ostatku dobio nakon izolacije brioidina slične kristale, to sam ih ispitivao i konstatovao da se radi o organskom materijalu, koji sagoreva čađavim plamenom i razvija tipičan miris kao i kod sagorevanja brioidina. Pokušao sam da ovaj produkt prekriztaliziram iz acetona. U ovom se otapalu ne otapa i na taj se način može da odeli od glavne količine onečišćenja. Ovo obrađivanje sa hladnim acetonom, se nekoliko puta ponovi a preostali produkt otopi u vodi u kojoj se otapa i ostavi da se uz lagano isparavanje vode kod obične temperature iskristalizira. Dobijaju se kristali, koji kristališu u do-

sta grubim iglama a tale se kod 173°. Po tome se svakako ne radi o brioidinu nego o drugom nekom produktu. Kako mi dosada stoji na raspolaganju vrlo malo od toga materijala, to će o tom produktu biti govora kad se bude skupilo više materijala.

Elemi kiseline.

Uobičajena metoda za izoliranje elemi kiseline je Tschirch-ova metoda ekstrakcije eterne otopine smole sa razređenom kalijevom lužinom (2%). Kod drugih autora (Ružička,⁶⁾ Bauer,⁷⁾ Lieb,⁸⁾ Mladenović,⁹⁾ Dietrich,¹⁰⁾ nalazi se ista metodika sa malim promenama i to uglavnom u tome što uzimaju i druga alkalična sredstva a ne samo KOH. Gstirner¹¹⁾, mesto etera uzima za otapalo benzol, koji se i po mojim ispitivanjima pokazao podesniji za ekstrakciju zbog toga, što je znatno manje hlapiv i što se mnogo manje meša sa vodom i sa razređenim alkalijama. Od najnovijeg vremena upotrebljavam kao otapalo tetraklorugljenik koji ima velike prednosti pred dosad upotrebljavanim otapalima. On se skoro nikako ne meša sa alkaličnim sredstvom za ekstrakciju, slojevi se znatno lakše i brže odeljuju a retko nastaje kod protresivanja emulzija koja se neda odeljirati. Nakon potpune ekstrakcije kiselina dobije se destilacijom sa vodenim parama skoro sav tetraklorugljenik, dok se naročito kod etera zbog velike hlapivosti etera izgubi znatan deo otapala.

Elemi kiseline se najpovoljnije dađu izolirati ako se iz smole pre ekstrakcije uklone eterična ulja, glavna količina amirina obrađivanjem sa hladnim alkoholom u kome se otapaju smolne kiseline a amirin se ne otapa. Iz alkoholne otopine ukloni se alkohol destilacijom sa vodenim parama, ostatak otopi u tetraklorugljiku a zatim ekstrahira sa lužinama.

Posebno je kod ekstrakcije obraćena pažnja na lužinu sa kojom je vršena ekstrakcija i konstatovano, da se sa otopinom natrijeve lužine nemogu potpuno da ekstrahiraju kiseline. Ovo je utvrđeno na taj način što je smola koja je bila do potpu-

⁵⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **240**, 293 (1902).

⁶⁾ Helv. chim. Acta **14**, 811—820 (1931). ⁷⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **269**, 218—224 (1931). ⁸⁾ Monatsh. Chem. **45**, 51—61 (1924).

⁹⁾ Гласн. хем. друшт. Југ. **3**, 5—11 (1932). ¹⁰⁾ Dissertation, H. Gunther, Pegau—Leipzig (1933). ¹¹⁾ Dissertation, Graz 1929.

nosti ekstrahirana sa otopinom natrijeve lužine ponovno ekstrahirana sa kalijevom lužinom i kod toga dobijen još znatan talog smolnih kiselina. Za kvantitativno izoliranje elemi kiselina potrebno je zbog toga da se ekstrakcija uvek vrši sa razređenom otopinom kalijeve lužine.

Kod ekstrakcije sa lužinom dobija se elemi kiselina u amorfnj formi. Do kristalinične kiseline dolazi se najlakše i najpotpunije ako se amorfnja kiselina prelije sa malom količinom hladnog acetona. Masa se u početku skoro potpuno otopi no nakon vrlo kratkog vremena se čitava tekućina skrutne u gustu kristaliničnu masu. Ova se kristalinična masa odfiltrira i nekoliko puta ispira sa malim količinama hladnog acetona. Nakon ovog čišćenja dobije se kiselina koja se tali kod 215° a koja je u stvari smesa raznih elemi kiselina. Te kristalinične kiseline ima oko 70% od ukupne kiseline a Tschirch kod svoje metodike izolira tek oko 35—40% kristalinične kiseline. Acetonska otopina iz koje više ništa ne kri talizira ispari se u vakuumu do suva i isparni ostatak acetilira sa smesom anhidrida octene kiseline i piridina. Iz acetilirane smese dobija se bilo direktnom kristalizacijom iz smese anhidrida i piridina bilo pak iz taloga koji se dobije ako se acetilirana otopina baci u vodu a nastali talog odeli te otopi u malo hladnog acetona još oko 10—12% kiseline u acetiliranoj formi.

Konačno treba da se spomene da je korisni dobitak znatno manji ako se amorfne kiseline otapaju u vrućim odnosno u ključalim otapalima. Od svih otapala najbolji je hladni aceton.

Izvod.

U radnji je prikazana metoda izolacije pojedinih komponenta elemi smole koja dovodi do dosta brze izolacije njihove u kristaliničnoj formi a omogućava ujedno i da se približno kvantitativno odrede. Na osnovu tih podataka dobija se sasvim druga slika o Manila elemi smoli nego što ju se ima na osnovu Tschirch-ovih podataka. Ponovno se potvrđuje već u jednoj ranijoj radnji izneto mišljenje po kome elemi smola nije rezinska smola već resinolna smola. Po rezultatima ove radnje sadrži elemi smola ako se ne uzmu u obzir eterična ulja oko 75% kristaliničnih a samo oko 25% amornih produkata,

odnosno produkata koji bar ne kristaliziraju pod danim okolnostima.

U radnji je dalje prikazana izolacija pojedinih komponenta elemi smole s naročitim obzirom na mnoga iskustva koja je autor tokom skoro desetogodišnjeg rada na tom području stekao. Naročito se detaljno obradila izolacija elemi kiselina a i brioidina i gorkih tvari.

Zusammenfassung

Zur Kenntnis des Manila Elemiharzes

von

Miloš Mladenović

In der Arbeit wird eine Methode der Isolierung der verschiedenen Komponenten des Manila Elemiharzes beschrieben, die in verhältnismässig kurzer Zeit die Trennung der Komponenten ermöglicht und sie gleichzeitig in kristallinischer Form erhält. Ausser der Destillation mit Wasserdampf wird jede Erwärmung mit Lösungsmitteln vermieden. Die gewonnenen Resultate bekräftigen die schon in einer früheren Arbeit ausgesprochene Ansicht dass Elemiharz zu den Resinoharzen und nicht zu den Resenharzen gerechnet werden soll.

Es wurde weiter ausführlich die Isolierungsmethodik für einzelne Komponenten beschrieben mit besonderer Berücksichtigung auf die Erfahrungen welche im Laufe langjähriger Arbeit auf diesen Gebiete gewonnen wurden. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Säuren, Bryoidin und Bitterstoffen gewidmet.

Iz Kemiskog Instituta Filozofskog Fakulteta u Zagrebu.
Upravnik prof. dr. G. Flumiani.

Primljeno 28 januara 1938.

Kemijska analiza Kraljevog vrela u Kostrivnici

od

Stanka Miholića

Tektonski položaj istočnih Alpa još je uvijek sporan. Dok P. Termier¹⁾, L. Kober²⁾, R. Staub³⁾, a donekle i H. Jenny⁴⁾ zastupaju mišljenje, da su istočne Alpe izgrađene iz sistema navlaka nastalih pretežito u tercijaru, dotle je već E. Suess smatrao Alpe variscičkim timorom. U novije doba zastupa F. Heritsch⁵⁾ mišljenje, da je tektonika jednog dijela centralnih Alpa vrlo stara, ali složena, jer se sastoji dijelom iz arhajskih, a dijelom iz variscičkih elemenata. A. Winckler⁶⁾ pak drži, da je istočni dio centralnih Alpa sa svojim najistočnijim ogrankom u Pohorju kod alpskog boranja igrao ulogu krute stare mase, na kojoj su se zaustavili tektonski pokreti istočnih Alpa. Pri tom su centralne Alpe najašile na južne Alpe. Prema tome je Pohorje važan element kod proučavanja tektonike istočnih Alpa.

Pohorje se sastoji iz jezgre od sivkastog eruptivnog kamenja, koje je probilo arhajski gnajs, koji opet mjestimice pokrivaju diskordantno mlađi, vjerojatno paleozojski filiti. Sjeveroistočno javljaju se trias i kreda djelomice direktno na eruptivnom kamenju, a podnožje Pohorja pokriva tercijar⁷⁾. F. Heritsch⁸⁾ stavlja pohorske filite u karbon.

Sivkasto eruptivno kamenje, koje čini jezgru Pohorja držali su F. Rolle⁹⁾ i C. Doelter¹⁰⁾ granitom, dok je F. Teller¹¹⁾

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences, **165**, 924, 1173 i 1366 (1922). ²⁾ L. Kober, Bau und Entstehung der Alpen, **1923**, str. 125. ³⁾ R. Staub, Der Bau der Alpen. Beiträge zur geol. Karte der Schweiz. N. F., **52** (1924). ⁴⁾ H. Jenny, Die alpine Faltung, **1924**. ⁵⁾ F. Heritsch, Geologie der Steiermark. 2.A., **1922**, str. 81. ⁶⁾ Jahrbuch d. geol. Bundesanst., **80**, 366 (1930). ⁷⁾ Mitteilungen d. naturw. Vereines f. Steiermark, **29**, 309 (1892). ⁸⁾ Ibid., **50**, 74 (1913). ⁹⁾ Jahrb. d. geol. Reichsanst., **8**, 275 (1857). ¹⁰⁾ Mitt. d. naturw. Vereines f. Steiermark, **29**, 309 (1892). ¹¹⁾ Verhandl. d. geol. Reichsanst., **1892**, 169.

u početku držao kamenje na istočnoj strani Pohorja granitgnajsom poričući mu pri tom uopće eruptivni karakter, dok je kamenje na zapadnoj strani smatrao porfiritom. Kasnije je F. Teller¹²⁾ svoje mišljenje u pogledu granitgnajsa promijenio, pa ga i on stavlja u granite. U najnovije vrijeme smatraju to eruptivno-kamenje A. Kieslinger¹³⁾ dijelom, a V. V. Nikitin¹⁴⁾ i L. Dolar-Mantuani¹⁵⁾ u cijelosti tonalitom.

Drugu vrst eruptiva, koja se javlja u Pohorju na rubovima i na vrhu centrale mase, zove C. Doelter¹⁶⁾ granulitom i smatra ga starijim ili bar jednako starim kao gnajs. F. Teller¹⁷⁾ pak naglašuje usku vezu između granulita i gnajsa. Po njemu bi izdan granulita na vrhu centralne mase predstavljala ostatak gnajsnog pokrova, koji je prilikom granitske intruzije podignut, a kasnije erozijom većim dijelom uklonjen. V. V. Nikitin¹⁸⁾ međutim misli, da granuliti pohorskog masiva, koji ne prate samo rubove, već tvore i žile u tonalitu, nisu ostatci starijeg kamenja, nego da su produkt diferencijacije i metamorfoze tonalitne magme i da su identični sa aplitima, koji se javljaju kao žile u tonalitu. Ovo mišljenje potvrđuju istraživanja L. Dolara-Mantuani¹⁹⁾

Intruzije tonalita javljaju se u istočnim Alpama u dugom nizu: Adamello, Iffinger, Riesenferner, St. Johann im Iseltal, a svršavaju u uskoj pruži sjevernog obronka Karavanka južno od Mežica, na koju se prugu povezuje dalje prema istoku tonalitna masa Pohorja. Taj niz granitoidnih intruzija sačinjavao bi članove periadriatičkog luka (W. Salomon²⁰⁾ i F. Kossmat²¹⁾, koji označuju granicu Alpida i Dinarida, ali bi po našem shvaćanju pri e obilježavao sačuvane elemente stare arhajske mase, koju su ti tonaliti probili, što potvrđuje uostalom i arhajska (Ni, Co) i kaledonska (Cu) metalizacija baš ovog područja.

Što se tiče staros i tih intruzija, to F. Rolle²²⁾ i F. Teller²³⁾ smatraju tonalit Pohorja starijim od gnajsa, dok ga

¹²⁾ F. Teller, Erläuterungen zur geol. Karte Pragerhof-Wind. Feistritz, 1899, str. 169. ¹³⁾ Jahrb. d. geol. Bundesanst., 78, 522 (1928). ¹⁴⁾ Геолошки анали Балк. полуострва, 12, sv. 2. 2 (1935). ¹⁵⁾ Ibid. ¹⁶⁾ Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, 29, 309 (1892) i 30, 155 (1893). ¹⁷⁾ F. Teller. Erläuter. z. geol. Karte Pragerhof-Wind. Feistritz, 1899, str. 17. ¹⁸⁾ Геол. анали Балк. полуострва, 12, sv. 2. 1 (1935). ¹⁹⁾ Ibid., str. 143. ²⁰⁾ Tschermak's Min. und petrogr. Mitt., 17, (1897). ²¹⁾ Mitt. d. geol. Ges. Wien, 6, Tab. V (1913). ²²⁾ Jahrb. d. geol. Reichsanst., 8, 275 (1857). ²³⁾ Verhandl. d. geol. Reichsanst., 1892, 169.

C. Doelter²⁴⁾ drži mladim od gnajsa, a valjda i od tinjčevih škrljavaca, ali znatno starijim od filita. U svojim kasnijim raspravama dopušta C. Doelter²⁵⁾ međutim mogućnost, da su tonaliti Pohorja prodrli za vrijeme stvaranja filita, dakle u paleozoiku. Po njegovom mišljenju²⁶⁾ mogu se u filitima da razlikuju dva sloja, od kojih je stariji karakterizovan glinencima, dok u mlađem glinenaca ne nalazimo. Starije filite probio je tonalit, dok ga mlađi pokrivaju. F. Heritsch²⁷⁾ stavlja postanje eruptiva zapadnog Pohorja u kredu, dok za eruptiva istočnog Pohorja drži, da su starija od karbona. Po W. Salomon-u pada postanje tonalitnih intruziva istočnih Alpa u neogen, dok A. Kieslinger²⁸⁾ smatra, da su erupcije dacita, koje se protežu između Karavanka i Pohorja u dolini Mislinje, a prema sljemenu Pohorja zapremaju sve veću površinu, uslijedile vjerojatno u kredi, što potvrđuju i opažanja F. Heritsch-a²⁹⁾ koji je utvrdio, da daciti probijaju trias, ali ne i kredu. L. Dolár-Mantuani³⁰⁾ pak ističe, da tonaliti dolaze u obliku valutica u konglomeratima donjeg i srednjeg miocena, dok se apliti javljaju u obliku žica u svem starijem metamorfnom kamenju. Iz svega toga možemo da zaključimo, da je intruzija tonalita nastala vjerojatno u kredi.

Metalizacija samog Pohorja slabo je izražena i dijelom je arhajska (pirit sa sadržajem niklja na sjevernom podnožju kod Sv. Lovrenca), a dijelom kaledonska (halkopirit na sjevernom obronku kod Hudog Kota i Ribnice i na južnom obronku kod Sv. Urha³¹⁾).

Istočnim dijelom centralnih Alpa prolazi niz rasjeda. Jedan takav rasjed ide u početku pravcem WNW-ESE, a zatim zakreće smjerom W-E, a možemo da ga pratimo od Šoštanja i Velenja, pa sve do Žetala istočno od Rogatca³²⁾. Taj je rasjed astao u kredi, ali su se tektonski pokreti duž njega zbivali i u starijem tercijaru. Istočni dio toga rasjeda na južnom podnožju Boča reaktiviran je u pliocenu (Donatov rasjed). Drugi rasjed nastao također još u kredi, ali aktivan i kasnije u tercijaru i kvarteru,

²⁴⁾ Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, 29, 321 (1892). ²⁵⁾ Ibid., 30, 166 (1893). ²⁶⁾ Ibid., 3, 256 (1894). ²⁷⁾ Ibid., 50, 74 (1913). ²⁸⁾ Jahrb. d. geol. Bundesanst., 78, 516 (1928). ²⁹⁾ Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, 56, 77, (1913). ³⁰⁾ Геол. анали Балк. полуострва, 12, ч. 2. 144 (1935). ³¹⁾ Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, 29, 326 (1892). ³²⁾ F. Teller, Erläuter. z. geol. Karte Pragerhof-Wind. Feistritz, 18.9, str. 56.

teče NNW-SSE pravcem, a opisao ga je H. Höfer⁸³⁾ pod imenom lavantskog rasjeda. Taj se r sjed po A. Spitzu⁸⁴⁾ na SW podnožju Boča veže na Donatov rasjed. Donatov rasjed proučili su naročito C. Doelter, F. Heritsch, A. Kieslinger i A. Winkler. Već ranije po Th. v. Zollikofer-u i D. Stur-u opažen strm položaj tercijskih naslaga na sjevernom obronku Donata sveo je C. Doelter⁸⁵⁾ na rasjed, koji je on prozvao Donatovim rasjedom i na koji na južnom obronku Plešivca upućuju izdani starijeg, po izgledu paleozojskog kamenja sjeverno Čače Vasi Gornjeg Nagonja Cerovca i Gornjeg Građišča. Sve te izdani leže u ravnoj crti. Ako tu crtu produžimo prema istoku, teći će ona sjevernim podnožjem Donata. F. Heritsch⁸⁶⁾ proučavao je nastavak Donatovog rasjeda prema zapadu. Rasjed, koji se u tercijskom dosta teško razabire, ide po njem preko Sv. Lenarta, Gornjeg Gabernika i kote 326 u dolini potoka Bele, dok ga dalje prema zapadu jasnije obilježava izdan triasa, koja se proteže južno od Klokočovnika WNW pravcem do Gornjeg Slemena. Istočni nastavak Donatovog rasjeda možemo pratiti preko izdanaka starijeg kamenja (karbon i trias) kod Sv. Florijana, Vodola i Dobrina. Dislokacije u području Donatovog rasjeda nastale su u kredi, ali su trajale još i u pliocenu. A. Kieslinger⁸⁷⁾ vezuje Donatov rasjed sa lavantskim rasjedom, a rasjed Šoštanj-Velenje prikazuje kao neovisan rasjed, koji počinje južno od Karavanka i teče WSW pravcem do u blizini Konjiške gore. A. Winkler⁸⁸⁾ ispitivao je Donatov rasjed naročito u području Gabernika i Kostrivnice. Kod Lipoglave, Gornjeg Ljubična, pa između doline potoka Bele i Gornjeg Gabernika vidi se rasjed jasno duž kontakta triasa i oligocena. Dalje prema istoku zakreće rasjed ENE, gdje ga kod Sv. Lenarta opažamo na kontaktu oligocena i miocena, a kod Čače Vasi na izdanima starijeg kamenja (karbon, trias), koje se javljaju u tercijskom.

U literaturi (R. Hoernes⁸⁹⁾ i F. Heritsch⁴⁰⁾) redovno se prikazuje, da Donatov r sjed prema istoku zakreće smjerom

⁸³⁾ Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien. Mathem. naturw. Klasse, **103** [1], 467 (1894). ⁸⁴⁾ Verhandl. d. geol. Staatsanst., **1919**, 280. ⁸⁵⁾ Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, **27**, 292 (1890). ⁸⁶⁾ Ibid., **50**, 84 (1913). ⁸⁷⁾ ahrb. d. geol. Bundesanst., **78**, 50 (tabla X 1928). ⁸⁸⁾ Ibid., **8**, 351 (1930). ⁸⁹⁾ Verhandl. d. geol. Reichsanst., **1890**, 67. ⁴⁰⁾ Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, **50**, 93 (1913).

ENE i da, obilježen izdanima triasa, dopire do Vinice, gdje se gubi u dravskom aluviju. Mnogo je međutim vjerojatnije i logičnije, da nastavak tog rasjeda tražimo u rasjedu, koji po D. Gorjanoviću⁴¹⁾ prati strmi sjeverni obronak Ivančice, a završava sa termalnim vrelom Varaždinske Toplice. Pogled na geološke karte Pragersko-Slov. Bistrica, Ptuj-Vinica, Rogatec-Kozje i Zlatar-Krapina⁴²⁾ pokazuje nam odmah, da su izdani eruptivnog kamenja kod Malog Tabora, Trličnog, Jesenja gornjeg i Lepoglave samo nastavak izdanaka andezita kod Bukovlja i Plešivca. Sličan petrografski karakter kamenja, ista metalizacija, isto vrijeme postanja, sve upućuje na to, da se tu radi o jednom rasjedu. Taj rasjed je po D. Gorjanoviću nastao u miocenu. Uzmemo li pak u obzir metalizaciju rudišta duž tog rasjeda, u kojoj preteže cinak, moramo zaključiti, da je i taj rasjed nastao koncem krede, a ne u miocenu, premda su pokreti duž njega mogli da traju do u pliocen.

Sjeveroistočno od pohorskog masiva nalazimo prostrani tercijarni gradački zaliv koji je omeđen rasjedima Ljutomer-Leutschach-Eibiswald u W-E pravcu, Eibiswald-Voitsberg u N-S pravcu i Voitsberg-Friedberg u SW-NE pravcu. Ti rasjedi označuju crte, duž kojih je panonska arhajska masa potonula u dubinu. Oni danas dijele štajerske Alpe na zapadu i sjeverozapadu od mladotercijarnih brežuljaka na istoku. Ovo je prostrano područje ispresijecano sekundarnim rasjedima pravca NW-SE, W-E i N-S, a kod Gleichenberga javljaju se intruzije andezita. F. Heritsch⁴³⁾ drži da je ta dislokacija nastala u donjem miocenu, a možda i ranije, dok u isto vrijeme padaju po njem i erupcije trahita i andezita kod Gleichenberga. Gleichenberški eruptivi nigdje ne leže na tercijaru, ali ih prekrivaju sarmatski i pontski slojevi. Prema tome je eruptiv stariji od sarmata, a vjerojatno i od mlađeg mediterana, pa stoga F. Heritsch drži da po svoj prilici pripada donjem miocenu. Kako F. Heritsch⁴⁴⁾ s druge strane misli, da su andeziti kod Gleichenberga istodobni sa andezitima južno od Pohorja (Bukovlje, Plešivec), za koje sam veli, da vjerojatno pripadaju kredi⁴⁵⁾, to bi i andeziti glei-

⁴¹⁾ D. Gorjanović, Tumač geol. karti Rogatac-Kozje, 1904, str. 21.

⁴²⁾ Geol. prijedlogna karta 1 : 75.000 Vinica, Rogatac-Kozje i Zlatar-Krapina, te Geol. Spezlalkarte 1 : 75.000 Pragerhof-Wind. Feistritz i Rohitsch-Drachenburg.

⁴³⁾ F. Heritsch, Geologie von Steiermark. 2.A. 1922, str. 86. ⁴⁴⁾ Ibid., str. 59.

⁴⁵⁾ Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien. Mathem. naturw. Klasse, 121, [1], 616 (1912)

ANALIZA
Kraljevog vrela u Kostrivnici

Spec. težina: 1,00753 (kod 0°/0° C) Temperatura: 11.1° C				
1 kg vode sadržaje:			Preračunano u postotcima krute tvari	
jona:	grama:	milimola:		milivala:
Kationa:				Na 36.24
Natrija (Na')	2.218	96.43	96.43	K 0.9010
Kalija (K')	0.05514	1.410	1.410	Li 0.0102
Litija (Li')	0.000621	0.08951	0.08951	Ca 1.680
Kalcija (Ca'')	0.1028	2.565	5.130	Mg 2.664
Magnezija (Mg'')	0.1618	6.653	13.31	Sr 0.2647
Stroncija (Sr ')	0.01620	0.1849	0.3698	Ba 0.0424
Barija (Ba'')	0.002592	0.01887	0.03774	Mn 0.0002
Mangana (Mn'')	0.0000134	0.00024	0.00048	Zn 0.0009
Cinka (Zn'')	0.0000543	0.00083	0.00166	Pb 0.0001
Olova (Pb'')	0.0000071	0.00003	0.00006	Sn 0.0001
Kositra (Sn'')	0.0000082	0.00007	0.00014	Cu 0.0004
Bakra (Cu'')	0.0000232	0.00037	0.00074	Cl 2.201
				Br 0.0299
			116.8	I 0.0120
Aniona:				SO ₄ 0.1304
Hlora (Cl')	0.1347	3.798	3.798	NO ₃ 0.6221
Broma (Br')	0.001831	0.02291	0.02291	CO ₂ 55.01
Joda (I')	0.000732	0.00577	0.00577	SiO ₂ 0.1998
Sulfata (SO ₄ '')	0.007982	0.08309	0.1662	TiO ₂ 0.0003
Nitrata (NO ₃ '')	0.03807	0.6140	0.6140	Al ₂ O ₃ 0.0025
Hidrokarbonata (HCO ₃ '')	6.845	112.2	112.2	Fe ₂ O ₃ 0.0135
Koloidalno otopljenih oksida:			116.8	100.00
Kreemičnog oksida (SiO ₂)	0.01223	0.2028		
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.0000196	0.00024		
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.0001515	0.00148		Salnitet
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.0008285	0.00519		(u 1000 dije- lova vode)
				6.120
Ukupno:	9.599	224.3		
Hidrokarbonati preračuna- ni u karbonate:	6.120			
Isparni preostatak:	6.049			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	8.180			
Nađeno analizom:	8.114			
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂):	2.215			

chenberški mogli da budu stariji. No i mnogo kasnije traju u istom području tektonski pokreti. Tako se oni javljaju duž sjeverozapadnog rasjeda u Burgenlandu još u donjem pliocenu. Tom se prilikom dijelovi gradačkog zaliva ponovno spuštaju u dubinu. Južna granica tog spuštanja ide crtom Ra kersburg-Gleichenberg-Fernitz. Istodobno sa ovim poremećajima javljaju se na mnogo mjesta bazalni vulkani.

Skup mo li sve navedene podatke u jedno, možemo kazati, da su u području Pohorja svi važniji rasjedi kao i pretežit dio eruptiva nastali u kredi.

Na rasjede gradačkog zaliva vezan je veliki broj kiselica⁴⁶⁾, a jednako i na lavantski i Donatov rasjed⁴⁷⁾, dok se na rasjedu Šoštanj-Velenje nalaze terme Topolšica i Dobrna⁴⁸⁾, a u produženju Donaovog rasjeda terma Varaždinske To lice.

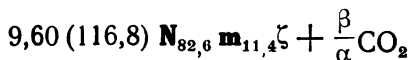
Od mineralnih vrela, koja pripadaju ovom području proučavao je autor metalizaciju kiselica u Boračovi, Slatini Radenci i Očeslavcima i našao u kg vode: Boračova: Kraljevo vrelo 0,0000593 g Zn i 0,0000102 g Pb, Gizelino vrelo 0,0000324 g Zn i 0,0000021 g Pb, Slatina Radenci: Zdravilno vrelo 0,0000248 g Zn i 0,0000088 g Pb, Vilmino vrelo 0,0000403 g Zn i 0,0000127 g Pb i Očeslavci: 0,0000451 g Zn i 0,0000110 g Pb. U Rogaškoj Slatini našao je V. Majer u vodi Tempel vrela 0,0000482 g Zn⁴⁹⁾, dok su u Dobrni našli M. Samec i L. Guzelj 0,0000340 g Zn. Sva dosadnja ispitivanja pokazuju dakle, da je usprkos znatnih razlika i u njihovom karakteru i makrokemijskom sastavu, a i u njihovoj vjerojatoj genezi⁵⁰⁾, metalizacija svih tih mineralnih voda analogna, jer u svim tim vodama dolazi od teških metala u dominantnoj količini cinak. Pri tom sadržaj na cinku varira u vrlo uskim granicama (prosječno 0,0000406 g). Kako je Zn-metalizacija karakteristična za stariji alpinski orogen (kreda-paleogen), to se iz navedenih podataka vidi, da se *metalizacija mineralnih voda pohorskog područja potpuno poklapa sa stratigrafski utvrđenom st rosti rasjeda*. S druge strane metalizacija tih mineralnih voda bitno se razlikuje od metalizacije dosad istraženih mineralnih voda u Hrvatskoj, Bosni i Srbiji, gdje su i tektonski odnošaji drugojačiji.

⁴⁶⁾ Гласн. хем. друшт. Југ., 5, 64, 67 i 68 (1934). ⁴⁷⁾ Ibid., 3, 44 (1932). ⁴⁸⁾ F. Teller, Erläuter. z. geol. Karte-Pra erhof-Wind. Feistritz. ⁴⁹⁾ Гласн. хем. друшт. Југ., 6, 181 (1935). ⁵⁰⁾ Ibid., 5, 64 (1934).

Da se to još detaljnije prouči, poduzeta su ponovo istraživanja u već ranije proučenom području Kostrivnice i Gabernika, pa je kao prvi rezultat tog istraživanja u ovoj publikaciji obrađeno Kraljevo vrelo u Kostrivnici.

Vrelo leži na 46°15'16" sjev. širine i 15°35'12" ist. dužine od Greenwicha (Cf. specijalnu kartu 1 : 75.000 br. 5455). Visina nad morem mjere a kompenziranom aneroid-hipsometrom iznaša 265 m. G. 1857. iskopan je bunar dubok 7,70 m, a na njegovom dnu izbušena bušotina do dubine od 10,58 m. G. 1872. produbjen je bunar do dubine od 24 m. Nad bunarom podignut je osmerokutan drven paviljon. Od tog vremena ostao je bunar u glavnom nepromijenjen. Prvu analizu izveo je g. 1870. J. Gottlieb⁵¹⁾, drugu g. 1928. S. Miholić⁵²⁾ Temperatura vode mjerena 8. augusta 1936. iznašala je 11.1°C. Istoga dana određen je i slobodan ugljikov dvokis, dok je uzorak za analizu uzet 10. januara 1936. Voda je bistra, bez boje i mirisa, ukusa lužnato-slana, reakcije slabo alkalične (lakmus). Iz vode se dižu mjehurići ugljikovog dvokisa. Kemijski sastav prikazuje analiza na str. 188.

Po svom kemijskom sastavu voda ide u red čistih alkaličnih kiselica sa zamjetljivim sadržajem na stronciju. Kako količina stroncija iznaša 0,01620 g u kg vode, možemo prema principima, koje je usvojila službena banjska knjiga⁵³⁾ vodu smatrati stroncijevom vodom. Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu karakterizuje sastav: **natrij, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija N/1000 = **234**, Na 96,4, Mg 13,3 HCO₃ 112,2. Reakcija alkalična. Po Kennet-ovoj klasifikaciji spada voda među natronove vode tipa



Od teških metala javlja se u dominantnoj količini opet cinak i to u koncentraciji, koja potpuno odgovara metalizaciji ostalih voda pohorskog područja, pa je to jedan dokaz više, da metalizacija tog područja odgovara staro alpinskom orogenu (kreda-paleogen). Od drugih metala ističe se sadržaj na bakru (0,0000232 g u kg vode), koji odgovara nalazu M. Sameca i L. Guzelja u termalnoj vodi u Dobrni (0,0000160 g u kg vode) i koji upućuje na postojanje kaledonske metalizacije jugo-

⁵¹⁾ Sitz. Ber. k. Akad. Wiss. Wien, Mathem. naturw. Klasse, 62 [2], 780 (1870). ⁵²⁾ Гласн. хем. друшт. Југ., 1 [1], 35 (1930). ⁵³⁾ Лeko, Шчербаков и Локсимиовић, Лековите воде и климатска места у Краљевини СХС. 1922, str. XLII.

zapadne grupe pohorskih mineralnih voda. Za sjeverozapadnu grupu (Boračova, Slatina Radenci, Očeslavci) istaknuto je već ranije⁵⁴⁾ da usprkos najbrižljivijem ispitivanju nije dosad pošlo za rukom u tim vodama dokazati bakar, pa bi prema tome između te dvije grupe usprkos analogne dominantne metalizacije postojala ipak izvjesna oligokemijska razlika u pogledu drugih teških metala.

Zusammenfassung

Chemische Analyse der Königsquelle in Kostrivnica

von

Stanko Miholić

Das Wasser der Königsquelle in Kostrivnica, welches von J. Gotlieb im Jahre 1870 und von S. Miholić im Jahre 1928 analysiert wurde wurde einer Neuanalyse unterworfen, wobei auf die Bestimmung der Schwermetalle ein besonderes Gewicht gelegt wurde. Es wurden folgende Bestandteile bestimmt: Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Mangan, Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Chloride, Bromide, Jodid, Sulfate, Nitrate, Hydrokarbonate, Kieselsäure, Titansäure, Aluminium- und Eisenoxyd. Die neue Analyse stimmt gut mit den früheren überein.

Der Vererzung nach entspricht das Wasser dem älteren alpinen Typus an (Vorherrschen von Zn). Die bisher untersuchten Mineralwasser des Bacher-gebietes zeigen eine bemerkenswerte Gleichförmigkeit in ihrem Schwermetallgehalte. So fand der Verfasser folgende Werte in Gramm pro Kilogramm Wasser: Boračova (Woritschau): Königsquelle 0,0000593 g Zn und 0,0000102 g Pb, Giselaquelle 0,0000324 g Zn und 0,0000021 g Pb, Slatina Radenci (Bad Radein): Heilquelle 0,0000248 g Zn und 0,0000088 g Pb, Wilmaquelle 0,0000403 g Zn und 0,0000127 g Pb und Očeslavci (Sulzdorf): 0,0000451 g Zn und 0,0000110 g Pb. In Rogaška Slatina (Rohitsch-Sauerbrunn) fand im Wasser der Tempelquelle V. Majer 0,0000482 g Zn und in Dobrna (Bad Neuhaus) fanden M. Samec und L. Guzelj 0,0000340 g Zn.

⁵⁴⁾ Гласн. хем. друшт. Југ., 7, 34 (1936).

Da die meisten tektonischen Störungen als auch die überwiegende Menge der Erstarrungsgesteine des Bacher gebietes der Oberkreide angehören, steht die Vererzung der Mineralwasser mit den tektonischen Verhältnissen in vollkommener Uebereinstimmung. Andererseits ist die Vererzung der Mineralwasser des Bacher-gebietes merklich verschieden von der Vererzung der bisher untersuchten Mineralwasser Kroatiens, Bosniens und Serbiens, wo auch tektonisch andere Verhältnisse vorherrschen.

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu

Primljeno 6 marta 1938.

РЕФЕРАТИ.

Једноставна метода за добијање воде изванредне чистоће.

Иако данас постоје аналитичке методе којима се могу не само доказати већ и квантитативно одредити количине које износе неколико стотилијонитих делова једнога грама, ипак се за одређивање чистоће супстанца претежно употребљавају физичко-хемијске методе, као што су нпр. одређивање спец. тежине, напона паре, електричне спроводљивости, тачке топљења, тачке кључања, вискозитета итд. Ово се оснива на томе што су за сваку супстанцу која је физички и хемијски тачно дефинисана карактеристичне извесне величине чија нам је константност под иначе непроменљивим условима инваријентно сретство за идентификовање супстанца, а променљивост индикатор и на променљивост самих супстанца. Познато је нпр., да при добијању тешке воде (дестилацијом или електролизом обичне воде при чему се тешка вода скупља у остатку) као индикатор на процентуални пораст количине тешке воде у остатку служи било тачка мржњења која се код тешке воде за $3,8^\circ$ разликује од тачке мржњења обичне воде, било вискозитет који је код тешке воде за 40% већи од вискозитета обичне воде.

Појам о чистоћи воде може се добити мерењем њене електричне спроводљивости. Вода која би се састојала само из молекула H_2O и јона H_3O^+ и OH^- имала би специфичну електричну спроводљивост $\kappa_{25^\circ} = 5,52 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$. До такве воде је немогуће доћи нешто услед њене способности за апсорпцијом гасова, нешто услед њеног дејства на материјал апаратуре у којој је добивена и судова у којима се налази као и немогућности да се та дејства избегну. Таквој води су се највише приближили Kohlrausch и Hedweyer који су 1894 г. добили воду са $\kappa_{25^\circ} = 5,8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$, дестилишући 42 пута под смањеним притиском обичну воду у стакленој апаратури коју су претходно 10 година припремали. Електрична спроводљивост једнога мм такве воде еквивалентна је спроводљивости бакарне жице истог пресека дужине 40 милијона км, жице која би се дакле могла 1000 пута обавити око Земљиног екватора.

За разна физичко-хемијска испитивања потребно је имати што је могуће чистију воду. Вода коју су добили Kohlgansch и Hedweyer била је заиста скоро идеално чиста, али начин на који су је добили врло је приметан а принос незнатан: неколико см³. Како међутим циљ није добити воду изванредне чистоће куриозума ради, већ ради могућности вршења одређених испитивања, то су напори били управљени на то да се пронађу методе и конструишу апарати помоћу којих ће се добити вода што је могуће чистија (са што мањом електричном спроводљивошћу) и у што већој количини. Све су те апаратуре међутим биле врло компликоване и зато врло скупе.

P. A. Thiessen и K. Herrmann (в. Ztschr. Elektrochem. 43, 66 (1937) дали су једну просту методу помоћу које су они од воде са $\kappa_{25^\circ} = 1,5 - 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ добили воду са $\kappa_{25^\circ} = 6,5 - 8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$, па чак и са $\kappa_{25^\circ} = 5,95 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$.

Саставни део њихове апаратуре је један колбен од јенског стакла запремине 5 лит. који се напуни водом претходно два пуна дестилисаном у колбenu од јенског стакла са калајним хладњаком; једном уз мали додаток $KMnO_4$ и H_2SO_4 ради оксидисања органских материја, затим са $Ba(OH)_2$ ради везивања угљен-диоксида. Специфична електрична спроводљивост те воде износи $\kappa_{25^\circ} = 1,5 - 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Она се у колбenu, који се налази у електричној пећи, загрева на $80 - 90^\circ$ и кроз њу пропушта јака струја азота који је претходно потпуно очишћен провођењем преко низа испиралица (са H_2SO_4 , KOH и најчистијом водом), чиме се ослобађа гасова који су у њој растворени, нарочито угљен-диоксида. После $20 - 30$ часова загревања и пропуштања азота, помоћу система славина преведе се вода из тог колбена кроз једну кварцну цев у други један кварцни колбен, који се такође налази у једној електричној пећи и служи за дестилацију воде. У њ се исто тако уводи струја пречишћеног азота. Из тог колбена преко кварцног хладњака који је затопљен за колбен дестилише вода пролазећи кроз једну посуду за мерење спроводљивости специјалног облика. Ова посуда може да буде и од јенског стакла пошто због краткоће задржавања воде у њој постоји незнатна опасност да вода раствори и понесе собом алкалије са њених зидова. Помоћу те посуде може се стално пратити чистоћа предестилисане воде мерењем електричне спроводљивости.

Ауторима је успело да добију воду са $\kappa < 10 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$ тек онда када су и грлић кварцног колбена загревали (изнад 100°), чиме су спречавали одливање воде кондензоване на грлићу колбена кроз хладњак у посуду за спроводљивост.

Спојеви на апаратури су постигнути или затпањем или

кварцним и стакленим (јенско стакло) брушеним запушачима. Сви делови су пре склапања прани топлом хром сумпорном киселином, више дана држани под водом и бар 40 часова излагани дејству водене паре. Тек после вишедневног рада долази се до воде највеће чистоће са $\kappa_{25^\circ} = 6,5 - 8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$.

Предност апаратуре Thiessen-а и Hermann-а је пре свега та да је једноставна и зато јефтина, да се вода најбоље чистоће добија већ после неколико дана (Kohlrausch и Hedweyler после 10 година!) и да је принос доста велики: 400 см³/сат, иначе условљен величином кварцног колбена.

Уметањем још једног колбена (од јенског стакла) испред кварцног, аутори су конструисали и једну варијацију описане апаратуре. Та је варијација додуше компликованија, уз нови колбен иде и један кварцни хладњак, али су њом дошли до воде са $\kappa_{25^\circ} = 5,95 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$.

З Д.

Десет година испитивања стерола, одговарајућих хормона и витамина.

За последњих десет година знатно се напредовало у области стерола као и расветљавању блиске везе ове групе природних супстанца са антирахитичним витаминима, сексуалним хормонима и неким другим физиолошки активним продуктима (D. L. M. Heilbron, Chimie et Industrie 39, 1938). Тако је утврђено, да матична супстанца антирахитичних витамина није холестерол, као што се дотле мислило, већ друга нека супстанца са својством селективне апсорпције у ултра-љубичастом делу спектра. Ово откриће брзо је довело до идентификације ергостерола и антирахитичног витамина и скренуло пажњу многобројним лабораторијама на структуру овог стерола и његову фотохемиску трансформацију у витамин. Највећи успех у овом времену у хемији стерола, био је постављање нове опште формуле стерола и жучних киселина, чиме је омогућен хармоничан развој рада у овом подручју.

С друге стране, утрвен је пут и решавању проблема сексуалних хормона. Тако 1927 г. открио је Ascheim да се у урини гравидних жена налази у знатним количинама естрогени хормон а Cogneg је утврдио да жуто тело (corpus luteum) садржи такође један хормон помоћу којег се контролише ток гравидности.

Мушки сексуални хормони. Butenandt и Tschering изоловали су 1931 године кристални хидроксикетон — C₁₉H₂₈O₂, који је функција развоја мушког секса. Изоловање

овог хормона — андростерона — у чистом стању представљало је један тежак рад, тако да је у почетку од ових аутора добивено свега 15 мг чистог препарата, зашта је било потребно 21.000 литара урина од мушких. Горњи састав и конституцију андростерона, потврдио је и Ružička са својим сарадницима.

Butenandt са својим сарадницима изоловао је у 1934 г. из урина мушких и један незасићени хидроксикетон — изо-андростерон $C_{19}H_{28}O_2$, који изазива скоро исте физиолошке реакције као и андростерон. Овај хормон добијен је и синтетичким путем од Ružičke и Wallis-a из холестерола као полазне супстанце. Оксидацијом овога добија се андростенедиол, хормон естрогене активности, који је при опитима са мишевима показао јаче физиолошко дејство од андростерона. Редукијом андростерона добија се андростенедиол, хормон са три пута јачим физиолошким дејством од андростерона. Ова два хормона из урина мушких, немају везе са хормоном тестостероном $C_{19}H_{28}O_2$, који се налази у текстикулама, а добијен је такође синтетичким путем од Butenandt-a и Ružičke.

Женски сексуални хормони — естрогени хормони. Из урина гравидних жена изолован је 1929 г. од стране Doisy-a и Butenandt-a хормон естрон — кетофенол $C_{18}H_{24}O_2$. Нешто доцније изоловао је Marian из ових урина хормон естриол $C_{18}H_{24}O_3$. Butenandt је констатовао да је естрон хидрат естриола. Одавно је познато да код ових хормона редукија карбонилне групе C_{17} у алкохол, знатно повећава естрогено дејство. Тако је Wintersteiner редукијом добио α -естрадиол, који је после тога изолован од Doisy-a из јајника прасице а од Winterstein-a из урина омица, и представља најактивнију природну супстанцу естрогеног карактера. Серија естрогених хормона изолованих од Girard-a из урина гравидних кобила, представља нарочито велики интерес. Поред естрона, оваква урина садржи још три хормона и то: еквиленин, еквилин и хипулин. Адирањем водоника на карбонилну групу естрона, повећава се физиолошко дејство овога, док се напротив елиминисањем водоника — као што је то случај са еквиленином — физиолошко дејство умањује, тако да је овај последњи око десет пута слабији од естрона.

Прогестерон. Важан хормон жутог тела $C_{21}H_{30}O_2$, изолован је из екстракта истих телашаца скоро истовремено у четири разне лабораторије. Овај је справљен и синтетички из стигмастерола, који се налази у семену соје. У поређењу са естрогеним сексуалним хормонима (хормони женки) и сексуалним хормонима мужјака, потребна је релативно знатно јача доза прогестерона да би се добила физиолошка реакција. Сем тога, овај хормон има једно сасвим специфично

дејство, које немају ни мушки ни женски хормони, наиме његово позитивно дејство на обнављање слузокоже утеруса.

Супраренални хормон. Из надбубрежних жлезда изолована је једна активна супстанца, кортикостерон $C_{21}H_{30}O_4$, чија структурна формула још није дефинитивно утврђена. Ова се супстанца понаша аналого неком хормону ако се даје животињама код којих су извађене надбубрежне жлезде.

Антирахитични хормони. Напред је речено, да матична супстанца витамина D није холестерол, већ једна друга супстанца која прати холестерол као „нечистоћа“ са својством карактеристичне селективне абсорпције у ултра-љубичастом делу спектра. Корелација овог спектра са абсорпционим спектром ергостерола, као и фотохемијска трансформација стерола у антирахитични витамин, проузроковала је многобројна пажљива испитивања, што је довело до утврђивања тачне конституционе формуле ергостерола.

Зрачењем ергостерола са ултра-љубичастом светлошћу, добија се серија фото-изомера по следећем реду: ергостерол → лимистерол → тахистерол → калциферол (витамин D_2) → супрастерол I и II и токсистерол. Калциферол и тахистерол разликују се од лимистерола и ергостерола тиме што су трициклични (док су последњи тетрациклични) и садрже четири етиленске везе. Лимистерол је стереоизомер ергостерола.

Природни витамин D. У времену док је испитивана структура калциферола, нагомилани резултати биолошких опита показали су да се витамин из уља цигерице од моруне, знатно разликује од калциферола. Тако нпр. еквивалентна доза моруниног уља и калциферола (еквивалентност је доказана опитима са мишевима) показала је врло различито куративно дејство према рахитичном оболењу код живине. С друге стране, Waddel је нашао да кристални холестерин (са садржином провитамина) после зрачења показује исту разлику у куративном дејству у поређењу са калциферолом. Исто тако, провитамина холестерола из цигерице моруниног уља, понаша се после зрачења тачно као витамин D из истог уља али се разликује од калциферола. Тиме је полако потврђена теорија, да је природни витамин D дериват ергостерола, а не холестерола. Ова хипотеза појачана је и чињеницом да се засићавањем дупле везе $C_{22}C_{23}$ ергостерола, и накнадним зрачењем, добија супстанца која још има антирахитична својства. Овај резултат довео је до гледишта, да за превођење једног стерола у антирахитични витамин, довољно је имати систем са дуплом везом на месту 5:6—7:8 у прстену. Тачност ове хипотезе доказана је потпуно од Windaus-a тиме, што је справио 7-дехидрохолестерол и нашао да ово једињење има сва карактеристична својства ергостерола, а зрачењем даје витамин D_3 који је биолошки у свима тачкама идентичан са витаминима добијеним из уља риб-

љих цигерица. У најновије време Schenk је хроматографском методом изоловао кристални витамин из уља цигерице од риба туње и великог флетана. Овај природни витамин је идентичан са витамином D_8 који је добијен од Windaus-а зрачењем 7-дехидростерола. Мада још није изолован витамин из уља цигерице од моруне, скоро је извесно да је овај идентичан са витамином D_8 , будући да ове две супстанце у биолошком погледу имају апсолутно иста својства. Аналогно, структура витамина D_8 разликује се од калциферола само у природи отвореног ланца.

Тиме су горњи радови донели решење проблема који се поставља од пре десет година, у шта су се и највећи оптимисти једва надали. Шта више, овај прогрес остварен једино захваљујући спектрографским посматрањима, разјаснио је и структуре стерола, чиме су и омогућени задивљујући радови у области сексуалних хормона.

Р. Н.

Добијање полимерног бензина ¹⁾.

Услед великог развоја индустрије аутомобила и авиона порасла је у Сједињеним Америчким Државама и потрошња лаких погонских средстава за моторе толико, да се већ одавно није могла подмирити само из продуката добивених нормалном дестилацијом сирове нафте и поред свег богатства ове земље у том природном благу. Повећавање производње бензина могло се извршити само проналажењем нових начина за његово добијање. Ово је било у толико пре потребно, што ни квалитет бензина добивеног нормалном дестилацијом нафте ради његовог ниског октанског броја (30—50) није био задовољавајући.

Путем „краковања“, које се састоји у томе, да се оне фракције сирове нафте, које кључају на вишој температури, загревањем под притиском у присуству катализатора преведу у фракције са нижом тачком кључања, могле су се добити нове количине бензина доброг квалитета са октанским бројем од 68.

Надаље садржи т. зв. „влажни“ земни гас извесне примесе пара бензинских угљоводника, који се из овога могу издвојити кондензовањем или адсорбовањем помоћу активног угља. Овако добивени бензин има октански број од 80.

Производња бензина за моторе, добивених на ова три начина износила је у С. А. Д. 1934. год. 67,6 милиона кубних метара, од чега отпада на бензин добивен нормалном

¹⁾ R. Heinze, Chem. Fabrik 9, 109 (1936).

дестилацијом нафте 48,6%, на бензин добивен краковањем 42,9% и на бензин добивен из земнога гаса 8,5%.

Међутим за време последњих неколико година развила се у великим сразмерама производња т. зв. полимерног бензина, т.ј. бензина добивеног путем полимеризације гасовитих незасићених алифатских угљоводника. Метода полимеризације произашла је из радова великог руског хемичара Ипатјева и његових сарадника. Производња полимерног бензина износила је у С. А. Д. 1934. год 34 милиона кубних метара или 50% од целокупне производње бензина у тој години. По квалитету ово до сада најбољи бензин са високим октанским бројем од 80—10) па чак и преко 100.

Гасовити угљоводници, погодни за полимеризацију, добивају се делом приликом дестиловања сирове нафте, делом приликом процеса краковања, а делом из земнога гаса. Али док се гасови добивени приликом дестилације и краковања састоје већим делом из олефина, те се могу директно употребити за полимеризацију, дотле се земни гас, који се састоји искључиво из парафина, мора најпре подвргнути процесу „пиролизе“, која се састоји у томе, да се гас изложи дејству високе температуре, при чему настаје делимично дехидрогенисање, те парафини прелазе у незасићене угљоводнике.

Сам процес полимеризације врши се или уз присуство катализатора при средњем притиску од 11—14 ат и 230° или без катализатора, при чему се опет ради или при ниском притиску (3,5—5,3 ат) и високој температури (620—700°) или обрнуто при високом притиску (42—56 ат) и ниској температури (480—540°).

Код каталитичког процеса долази гас под притиском од 7—12 ат, помешан са воденом паром, у пећ за загревање, где се загреје на 500°. Затим он пролази редом кроз четири контактна торња у којима влада средња температура од 230—260° и у којима се врши полимеризација. Торњевци су напуњени зрнастом, порозном, чврстом масом, на чијој је површини фиксирана ортофосфорна киселина. Полимеризовани гасови пролазе кроз хладњак у апарат за одвајање, одакле се полимерни бензин једном пумпом одводи, и на уобичајени начин стабилизује у једној стабилизационој колони. Принос се креће у границама од 40—80 литара полимерног бензина на 10) м³ гаса. Катализатор је врло трајан и отпоран; један килограм катализатора довољан је за добивање 500 литара полимерног бензина. Октански број овог бензина износи око 82.

Код процеса полимеризације, који иде без катализатора, најпре се гас копримује на 42—56 ат и кроз један хладњак доведе у један резервоар, где гас делимично прелази у течно стање. Одавде се течни део помоћу пумпе, а гасовити

помоћу компресора спроведе у пећ за загревање, иза које се непосредно налази реакциони простор у облику цеви, где се на температури од 480—540° врши полимеризација. Сувишна топлота, која настаје приликом реакције, одводи се хлађењем. У једном даљњем простору се још врели продукти полимеризације нагло хладе посредством хладних течних угљоводника и тиме се реакција прекида. Полимеризати се на даље фракционишу и стабилишу, т.ј. одвајају од најлакших примеса. Ако се при томе полази од гаса, који садржи 15—35 вол. % пропилена или бутилена, то се добија принос од преко 112 kg на 100 м³ гаса са високим октанским бројем од преко 100.

Особине и састав полимерног бензина су функција састава гаса од кога се полази, услова под којима се реакција врши, и начина на који се иста изводи. Тако се на пр. при горе споменутом начину, који се врши без употребе катализатори, добија из течног пропилена и бутилена лаки полимерни бензин са 95 и више процената ароматских угљоводоника, док се тежи полимеризати састоје из 25—30% олефина, а остатак из нафтена.

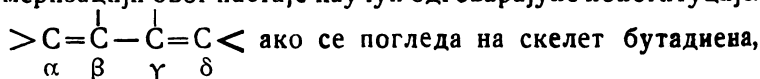
Разноликост фактора, који при процесу полимеризације играју улогу, пружа још много могућности за њено стално усавршавање.

Ђ. М. Д.

Буна каучук и ратни каучук из угља.

У 1909 години успело је F. Hofmann-у (Naturwissenschaften, 24, 423 (1936) и сарадницима да добију синтетичке каучуке и први од ових продуката добивен је из изопрена. Тада још непознати, нижи хомологи колоид справљен је из безбојног гаса 1-3 бутадиена (дивинил) путем полимеризације. Толико познате три врсте Буна-каучука (производ немачког И. Г.), спадају такође у овај ред каучука и треба да имају извесне предности над природним каучуком, поготову у отпорности према уљу и отпорности на абање. Из вишег хомолога, β-γ-диметилбутадиена, добио је F. Hofmann каучук, који је у Светском рату добио техничку примену.

У самом почетку ових радова утврдио је Hofmann да је бутадиен-колоид основна супстанца свих каучука. Ако се у бутадиен-молекулу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, један или више водоника супституишу са радикалима или халогенима, то при полимеризацији овог настаје каучук одговарајуће конституције.



види се да су многобројне могућности за добијање разноврсних каучука, док се у природи налази млечни сок од кога се добија каучук једне те исте хемиске конституције, мада овај води порекло од разноврсног дрвећа, биља, цбуња итд.

У прво време радови на синтетичком каучуку били су искључиво имитације природног каучука. Доцније се оступило од овог скученог поља рада, те је тек онда добијен каучук који својим квалитетом надмашује природни. Американци су прешли на адирање хлороводоничне киселине на винил-ацетилен $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и добили β -хлорбутадиен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ а полимеризацијом овог хлорисаног угљоводоника добили су технички важан продукт — хлоркаучук.

Прве количине бутадиена са којима је Hofmann радио, справљане су из тера каменог угља — односно из фенола и то на врло компликован и скуп начин, док се сад добија из ацетилена односно калцијум-карбида.

Р. Н.

Доказ олова-тетраетила у бензину.

Све већа употреба олова-тетраетила у смешама са бензином, за погон бензинских мотора, изазвала је практичну потребу за његов брз и сигуран доказ. Тим пре што је као што је познато олова-тетраетил врло отровна супстанца.

Низ упоредних испитивања са различитим реагенсима на олово извршио је Н. Siebeneck (в. Petroleum 34, № 7, 1938). На овај начин он је могао да састави табеларни преглед о специфичности и осетљивости у пракси употребљаваних реагенса.

Тако се на пр. реакција на олово по Steiger-у¹⁾ са дифенил-тиокарбаценом (дитиценом) показала као недовољно специфична. И са чистим бензином, у коме није било олова-тетраетила добијена је обојена реакција, што би лако могло да доведе до забуне.

Бензидин не даје такође специфичну реакцију на олово. Плаво обојена реакција се јавља и у неким другим случајевима.

Реакција са п-тетраетил-диамидо-дифенилметаном уопште је незадовољавајућа. Исти је случај и са о-амидо-бензојевом киселином.

Са пикролонском киселином добија се жут талог. Ова реакција прилично задовољава.

Са димеркаптол-тиодиациолом добија се такође жути та-

¹⁾ Steiger, Petroleum 33, № 27 и 32 (1937).

лог. Овај реагенс се је показао као најбољи, јер је осетљивији од пикролонске киселине.

Да би се испитало који је реагенс осетљивији, пикролонска киселина или димеркаптол-тиодиацол, вршене су упоредне пробе и са једним и са другим реагенсом. Раствор базичног олова-ацетата (27%) разблажен у односу 1:25.000 дао је са 2—3 капи 1%-ог раствора димеркаптол-тиодиацола јасан жути талог, док је са пикролонском киселином реакција текла много спорије и није била довољно јасна. Исти раствор базичног олова-ацетата разблажен у односу 1:50.000 реаговао је после 2—3 минута са димеркаптол-тиодиацолом дајући жуто обојење, док пикролонска киселина није показала уопште видљиву реакцију.

Ако се за границу осетљивости узме нађени однос 1:50.000 што одговара са 0,0003% односно 0,003 гр олова на литар, може се реакција са димеркаптол-тиодиацолом сматрати довољно осетљивом за доказ олова у техничке сврхе.

Квалитативан доказ олова у бензину врши се на следећи начин. Око 4—5 см³ бензина дода се 10 капи 2% раствора брома у тетрачлоругљенику, неколико пута промућка и смеша остави да стоји до обезбојења (5—10 минута). Да би се настали олова-бромид растворио дода се 1 см³ дестилисане воде а затим се додају 2 капи 1% воденог раствора димеркаптол-тиодиацола. Настаје велики жути талог.

Због велике отровности олова-тетраетила било је од интереса да се испита са овим осетљивим реагенсом, да ли се поред паре бензина налазе и паре олова тетраетила на обичним дневним температурама. Ради тога испитани су узорци бензина који су садржавали 0,09% олова-тетраетила. Ове смеше бензина су подвргнуте фракционој дестилацији. Утврђено је помоћу димеркаптол-тиодиацола, да фракција која дестилише између 30 и 36°, дакле на температурама које леже у границама дневне температуре, садржи олова-тетраетила. У фракцијама које дестилишу на вишим температурама утврђено је, мада за сада само квалитативно, при употреби истих количина реагенса, да расте интензитет реакције, из чега се може закључити да се повећава и количина олова-тетраетила у тим фракцијама. У овом раду није узето у обзир у колико су паре олова-тетраетила које настају на нижим температурама, шкодљиве по човечије здравље.

Р. Д. Ж.

Једна осетљива реакција на бакар.

I. M. Kolthoff и J. J. Lingane пронашли су једну врло осетљиву реакцију на бакар, која је нарочито погодна

за доказ бакра у пијаћој води (в. Mikrochemie, Festschr. H. Molisch, 1936, стр. 274). Раствор реагенса добија се на следећи начин: 0,5 гр фенолфталеина загрева се са 100 см³ п-натријум-хидроксида и нешто гранулованог цинка (у вишку) 1 сат на воденом купатилу све док се није изгубило црвено обојење раствора. Вишак цинка се остави и даље да стоји са раствором, да би се спречила евентуална накнадна оксидација фенолфталеина.

Раствору који се испитује на бакар (око 10 см³), који треба да буде скоро неутралан, дода се 5 капи 6п-амонијака, 5 капи 4п-амонијум-хлорид-раствора, 5—10 капи 1% калијум-цијанид-раствора и 4 капи фенолфталин раствора. Ружичасто обојење указује на присуство бакра. Ако се обојење јави тек после 15 минута пошто је додат реагенс, значи да је концентрација бакра у границама осетљивости реакције која износи 0,000005 гр. на 1 литар (5γ/л). За колориметриско одређивање бакра ова се реакција не може употребити. За доказ бакра у количинама испод 5γ/л потребно је ради упоређења паралелно извршити пробу са потпуно чистом водом.

Присуство сребра, цинка и никла у умереним количинама не смета реакцији, а исто тако у малим количинама не сметају ни талијум, бизмут, олово, кадмијум и жива. Гвожђе (3), кобалт и манган не сметају ако се налазе у траговима.

Р. Д. Ж.

X Интернационални хемиски конгрес.

На челу овог конгреса који ће се одржати од 15—21 маја 1938 године у Риму, налази се организациони одбор који сачињавају:

Претседник: проф. Nicola Paggiaro, члан Италијанске Академије наука и претседник Интернационалне уније за хемију.

Подпретседници: проф. Giuseppe Gruni, директор Вишег института за инжењерску струку у Милану;

Инж. Guido Donegani, претседник акционарског друштва „Montecatini“; Dr. Giovanni Morcelli, управни саветник предузећа „Carlo Erba S. A.“

Секретар: проф. Dr. Domenico Magotta, директор института за јавну хигијену при Министарству унутрашњих дела.

Овом одбору стављен је на расположење научно-технички одбор на чијем се челу налази проф. Francesco Giordani, члан Италијанске Академије наука.

Целокупан рад конгреса је распоређен у 11 секција. На челу сваке секције налази се претседништво. Сем тога у програму конгреса су предвиђена и предавања општег карактера, која ће се одржати заједнички пред свим секцијама, а о којима ће се накнадно јавити.

I. СТРУЧНА ОБЛАСТ.

Хемија и научна мисао.

- а) Историја хемије.
- б) Физичка хемија.
- в) Анорганска хемија.
- г) Органска хемија.
- д) Аналитичка хемија.
- ђ) Образовање младих хемичара.
- е) Проблеми интелектуалне својине. (Патенти.)

II. СТРУЧНА ОБЛАСТ.

Хемиски основни производи.

- а) Метали.
- б) Чврста горива.
- в) Течна горива и мазива.
- г) Производи који садрже азот.
- д) Велика анорганска хемиска индустрија.
- ђ) Гума.
- е) Целулоза.
- ж) Пластичне материје.
- з) Грађевинске материје.
- и) Боје и фирнајси.
- ј) Масне материје.

III. СТРУЧНА ОБЛАСТ.**Хемија и искоришћење различитих облика енергије.**

- а) Хемија и топлота. (Термо-техника, технологија горива итд.)
- б) Хемија и електрицитет. (Електро-термија, електро-металургија, изолујуће материје итд.)
- в) Хемија и енергија зрачења. (Примена фото-хемије итд.)

IV. СТРУЧНА ОБЛАСТ.**Хемија и исхрана.**

- а) Наука о исхрани.
- б) Анализе животних намирница.
- в) Индустрија животних намирница.

V. СТРУЧНА ОБЛАСТ.**Хемија, стан и одевање.****Стан.**

- а) Хемија и грађевинство.
- б) Хемија и опрема простора.
- в) Хемија и одржавање зграда.

Одевање.

- а) Хемија и текстилне материје.
- б) Хемија и боје.
- в) Сирове и прерађене коже.

VI. СТРУЧНА ОБЛАСТ.**Хемија, социјално збрињавање, хигијена и естетска нега.**

- а) Биолошка хемија.
- б) Фармацојтска (анорганска, органска, биолошка) хемија.
- в) Фармацојтска техника.
- г) Индустрија производа за хигијену и за естетску негу (сапуни, парфими, косметика итд.).

VII. СТРУЧНА ОБЛАСТ.**Хемија у служби штампе, пропаганде, уметности и забаве.**

- а) Штампа (хартија, мастила итд.).
- б) Фотографија и фотографска хемија.
- в) Фотомеханичка репродукција.
- г) Кинематографија.
- д) Фонографија и грамофонске плоче.
- ђ) Оптичко стакло.

VIII. СТРУЧНА ОБЛАСТ.**Хемија и пољопривреда.**

- а) Агрономска хемија.
- б) Сретства за ђубрење и поправку земљишта.
- в) Пољопривредна индустрија и хемиско-пољопривредна технологија.

IX. СТРУЧНА ОБЛАСТ.

Хемија и индустрија.

- а) Хемиски уређаји и објекти.
- б) Хемија и индустрија која није хемиска.

X. СТРУЧНА ОБЛАСТ.

Хемија и транспорт.

- а) Сувоземни транспорт.
- б) Водени транспорт.
- в) Ваздушни транспорт.

XI. СТРУЧНА ОБЛАСТ.

Хемија у рату.

- а) Експлозивни.
- б) Хемиске убојне материје и заштитна сретства
- в) Хемија и ратни материјал.
- г) Сурогати.

Адреса секретаријата конгреса је: Al X Congresso Internazionale di Chimica. Via Panisperna 89-A. Roma.



Izasao je
NOVI
KATALOG
i stoji besplatno
na raspolaganju



JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

„ЖУПА“ А. Д.
ИНДУСТРИЈА ХЕМИСКИХ ПРОИЗВОДА
Крушевац—Дедина

ПРОИЗВОДИ:

Плавн камен
Сумпорну киселину свих градација
Глауберову со
Зелену галицу
Гвоздену дрвену боју

Годишњи капацитет 1.000 вагона

Телеграми: Хеможупа — Крушевац

Телефони: Крушевац 1 и 11

Београд 21-250, 27-715

Купујте производе домаће индустрије

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.

Паžња ауторима.

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

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

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

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.