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

GoogleTM books

<http://books.google.com>



ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

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

Књига 9.

Година 1938.

**RETURN TO
WAREHOUSE**

**БЕОГРАД
1938**

*„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 Ћеловића-Требињца.*

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Rédacteur en chef:
Prof. N. A. PUŠIN.

Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

Секретар:
инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

Secrétaire:
Ing. Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

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

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

Редакциони одбор:

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

САДРЖАЈ 9. КЊИГЕ.

Свеска 1.

	Стр.
Осми извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију	1
Трећи извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију	20
И. Н. Странски: О теорији растења и стварања кристала	25
Н. А. Пушкин и Ј. Макуц: Бинарни системи састављени из халогенида сумпора, фосфора, арсена, антимона, бизмута, калаја и алуминијума	39
Властимир Ивковић: Хидрометалуршка метода за добијање живе	51
Реферати:	
Драгољуб Милосављевић: О дефиницији температуре	61
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије	65

Свеска 2.

В. Н. Ипатијев: Нове каталитичке методе за синтезу угљоводоника	73
Н. А. Пушкин и К. С. Хрустановић: Бинарни системи који садрже као једну компоненту арсентрихлорид или 10-хлор-9.10-дихидро-фенарсацин	89
Панта С. Тутунџић: Галваноелектрично квантитивно одређивање метала II. Квантитативно одређивање олова	97
М. Мокрањац: Титривање фосфорне киселине у млечном серуму и утврђивање наводњености млека на основу тог податка	105
Из Хемиског друштва Краљевине Југославије	117
Владимир Мирковић: О индустриским могућностима Јужне Србије	125

546541
12

Свеска 3 и 4.

	Стр.
† Инж. Велибор Митровић, универзитетски доцент .	133
† Д-р Лаза Ненадовић, ванр. проф. Универзитета .	138
N. A. Pušin i M. Deželić: Ravnoteža u binarnim sistemima koji sadrže fenilendiamine	139
M. Deželić i B. Belia: O aciditetu pirola i nekih njegovih homologa	151
Milčš Mladenović: O metodici izolacije elemi kiselina	179
L. Guzelj: Kvantitativno određivanje kobaltiheksacijanida	185
Stanko Miholić: Kemijska analiza Marijinog vrela u Gaberniku	201
О. Љ. Штокер: Упоредна испитивања оксидиметричких метода за одређивање хумуса у земљишту	205
Из Хемиског друштва Краљевине Југославије:	
10-годишњица од смрти д-ра Александра Зеге	213
Извештај са XIII конференције интернационалне хемиске Уније	229
XIX Конгрес индустриске хемије	236
Библиографија	237

26594

Поштарина плаћена у готову.

Књига 9.

1938.

Свеска 1.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:

др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:

инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

Редакција:

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

Rédacteur en chef:

Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:

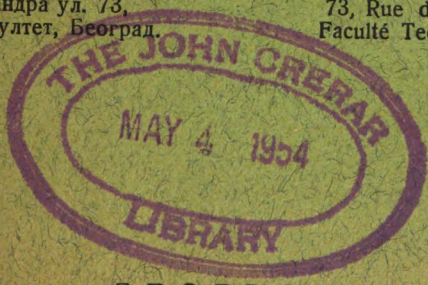
Dr. R. D. ŽIVADINOVIC.

Secrétaire:

Ing. Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

Rédaction:

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



БЕОГРАД
1938

*„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 Ћеловића-Требињца.*

С А Д Р Ж А Ј:

	Стр
Осми извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију	1
Трећи извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију	20
И. Н. Странски: О теорији растења и стварања кристала	25
Н. А. Пушин и Ј. Макуц: Бинарни системи састављени из халогенида сумпора, фосфора, арсена, антимона, бизмута, калаја и алуминијума	39
Властимир Ивковић: Хидрометалуршка метода за добијање живе	51
Реферати:	
Драгољуб Милосављевић: О дефиницији температуре	61
Списак чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије	65

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 9.

1938.

Свеска 1.

Осми извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију.

G. P. Baxter (претседник), O. Hönigschmid
и P. Lebeau.

Овај извештај обухвата период од дванајест месеци: од 30 септембра 1936 године до 30 септембра 1937 године¹⁾.

У табели атомских тежина извршене су следеће промене: водоника од 1,0078 на 1,0081, хелијума од 4,002 на 4,003, угљеника од 12,01 на 12,010, молибдена од 96,0 на 95,95, ербијума од 167,64 на 167,2, волфрама од 184,0 на 183,92 и осмијума од 191,5 на 190,2.

Водоник и хелијум. — За ове елементе добили су Aston²⁾ и Bainbridge и Jordan³⁾ у односу на физичку базу, следеће масено-спектроскопске вредности:

	Aston	Bainbridge и Jordan
¹ H	1,00812	1,00813
He	4,00391	4,00389

Прерачунато на хемиску базу добијају се вредности за ¹H = 1,00785 и за He = 4,00285 (фактор за прерачунавање = 1,00027). Узимајући у обзир присутни ²H у квантитативном односу 1/5000, произлази да је вредност за атомску тежину хемиског водоника 1,00805. Вредности 1,0081 и 4,003

¹⁾ Умољавају се аутори састава по питањима атомских тежина, да сепарате својих радова изволе послати сваком поједином члану комисије, на адресу: Prof. G. P. Baxter, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. A.; Prof. O. Hönigschmid, Sophienstr. 9/II, München, Deutschland; Prof. P. Lebeau, Faculté de Pharmacie, 4 Avenue de l'Observatoire, Paris (6-e), France. ²⁾ Nature, **137**, 357, 613 (1936). ³⁾ Rev. of Modern Physics, **9**, 370 (1937).

за водоник и хелијум примљене су за табелу, пошто изгледа да су тачније од оних добивених другим методама.

Угљеник. — Baxter и Hale⁴⁾ наставили су и даље своја испитивања о сагоревању тешких угљоводоника, уз побољшање технике рада. У своје време већ употребљавани хризен (I) даље је пречишћен (II) и трећи узорак (III) је синтетисан полазећи од нафталина. Раније већ употребљени трифенилбензол (II) даље је пречишћен (III), а нов узорак (IV) је добивен из бензалдехида (из амигдалина). Нов узорак антрацена (II) пречишћен је као и раније, а трећи узорак (III) је добивен помоћу синтезе фталне киселине и бензола. Као што је раније саопштено пречишћавање пирена није довело до жељеног циља. Ранији као и нови резултати су кориговани с обзиром на мало повећање тежине апсорпционих цеви, које настаје када се врше паралелни експерименти без угљоводоника провађањем гасова кроз апаратуру за сагоревање. Сем тога ови су резултати кориговани и с обзиром на малу грешку учињену при калибрисању тегова. Резултати се односе на $H = 1,0078$. Обзиром на вероватно бољу вредност 1,0081 потребно је смањити атомске тежине угљеника само за 0,0003.

Атомска тежина угљеника.

Узорак	Угљоводоник	H ₂ O	H	C	CO ₂	O	C:O ₂	Ат. теж. C
Хризен.								
I	2.78052	1.31192	0.14678	2.63374	9.65237	7.01863	0.375250	12.008 (0)
I	2.69266	1.27591	0.14275	2.54991	9.34366	6.79375	0.375332	12.010 (6)
I	2.97790	1.41044	0.15780	2.82010	10.33440	7.51430	0.375298	12.009 (5)
I	2.99659	1.41906	0.15877	2.83782	10.39868	7.56086	0.375330	12.010 (6)
II	3.01102	1.42558	0.15950	2.85152	10.44739	7.59587	0.375404	12.012 (9)
II	2.97646	1.40901	0.15764	2.81882	10.32819	7.50937	0.375374	12.012 (0)
II	2.97260	1.40723	0.15744	2.81516	10.31566	7.50050	0.375330	12.010 (6)
II	1.56689	0.74145	0.08295	1.48394	5.43767	3.95373	0.375327	12.010 (5)
III	3.08222	1.45976	0.16332	2.91890	10.69608	7.77718	0.375316	12.010 (1)
III	2.07420	0.98195	0.10986	1.96434	7.19819	5.23385	0.375315	12.010 (1)
Средња вредност							0.375328	12.010 (5)

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 506 (1937).

Узорак	Угљово- доник	H ₂ O	H	C	CO ₂	O	C: O ₂	Ат. теж. C
Трифенил-бензол.								
I	3.00022	1.58994	0.17788	2.82234	10.34128	7.51894	0.375364	12.011 (6)
II	2.99781	1.58711	0.17757	2.82024	10.33453	7.51429	0.375317	12.010 (1)
II	2.99647	1.58580	0.17742	2.81905	10.33018	7.51113	0.375316	12.010 (1)
III	3.00284	1.58874	0.17775	2.82509	10.35196	7.52687	0.375334	12.010 (7)
III	6.00641	3.17865	0.35563	5.65078	20.70670	15.05592	0.375320	12.010 (2)
IV	2.99682	1.58563	0.17740	2.81942	10.33123	7.51181	0.375332	12.010 (6)
IV	3.00217	1.58866	0.17774	2.82443	10.35028	7.52585	0.375297	12.009 (5)
IV	2.99844	1.58649	0.17750	2.82094	10.33739	7.51645	0.375302	12.009 (7)
Средња вредност							0.375323	12.010 (3)

Антрацен.								
I	2.99495	1.51439	0.16943	2.82552	10.35385	7.52833	0.375318	12.010 (2)
I	2.04939	1.03659	0.11597	1.93342	7.08535	5.15193	0.375281	12.009 (0)
III	2.87189	1.45078	0.16231	2.70958	9.92877	7.21919	0.375330	12.010 (6)
III	2.95847	1.49521	0.16729	2.79118	10.22821	7.43703	0.375308	12.009 (9)
III	2.88436	1.45742	0.16306	2.72130	9.97193	7.25063	0.375319	12.010 (2)
II	6.06324	3.06430	0.34284	5.72040	20.96070	15.24030	0.375347	12.011 (1)
II	5.44882	2.75414	0.30814	5.14068	18.83572	13.69504	0.375368	12.011 (8)
II	2.81287	1.42365	0.15928	2.65359	9.72451	7.07092	0.375282	12.009 (0)
II	5.54044	2.80123	0.31340	5.22704	19.15276	13.92572	0.375352	12.011 (3)
Средња вредност							0.375323	12.010 (3)
Средња вредност свију анализа							0.375325	12.010 (4)

Средња атомска тежина угљеника је за 0,0013 већа од досадашње вредности (види седми извештај комисије).

Угљеник. — Scott и Hurley⁵⁾ одредили су атомску тежину угљеника помоћу мерења бензоил-хлорида са сребром. Толуол без тиофена оксидисан је са перманганатом до бензојеве киселине и ова два пута таложена помоћу хлороводоничне киселине, прекристалисана из воде и сублимирана. Да би се добио бензоил-хлорид, загревана је бензојева киселина са фосфор-трихлоридом. Бензоил-хлорид је пречишћен фракционом дестилацијом у високом вакууму. У току даљег фракционисања, стављени су узорци за анализу у стаклене ампуле и ове затопљене. Ради анализе одмерене ампуле су разбијене под воденим раствором пиридина, а срца скупљена на филтру и одмерена. Раствори

⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 1905 (1937).

су упоређени по уобичајеној нефелометриској методи са одмереним скоро еквивалентним количинама сребра. У следећој табели су сређене фракције према њиховој опадајућој испарљивости. Тежине стаклених ампула, срча као и сребра, кориговане су с обзиром на потисак ваздуха при мерењу.

А т о м с к а т е ж и н а у г љ е н и к а .

Фракција	Бензоил-хлорид	Ag	$C_7H_5OCl: Ag$	Ат. теж. C
4	13.08649	10.04596	1.302662	12.0050
5	13.12011	10.06925	1.302988	12.0100
8	13.09014	10.04617	1.302998	12.0102
11	12.43004	9.53960	1.302994	12.0101
12	13.48239	10.34736	1.302979	12.0099
15	14.70047	11.28211	1.302989	12.0101
16	13.80987	10.59833	1.303023	12.0106
14	10.71976	8.22688	1.303016	12.0105
9	14.61669	11.21768	1.303004	12.0103
6	12.53791	9.62157	1.303104	12.0118
Ср. вредн. свију, сем прве и последње			1.302999	12.0102

Аутори одбацују резултат анализе 4-те фракције, која је најиспарљивија од свију анализираних фракција, пошто сумњају да садржи хлороводоника и исто тако 6-те фракције јер се резултат много разликује од осталих. Уосталом 6-та фракција је и најтеже испарљива.

Ако се при прорачуну за атомску тежину водоника узме 1,0081 на место уобичајене вредности, онда се атомска тежина угљеника смањује само за 0,0002.

Дефинитивна вредност одлично се слаже са оном, коју су добили Baxter и Hale (види горе) и исто тако и са резултатима масено-спектропских испитивања.

За ^{12}C по Aston-у⁶⁾ и по Bainbridge-у и Jordan-у⁷⁾ нађене су вредности 12,00355 и 12,00398 у односу на физичку базу. Прерачунао на хемиску базу (фактор за прерачунавање 1,00027) ове вредности износе 12,0003 и 12,0007. Чак када се за однос количина ^{13}C стави тако ниска вредност као 1/100, добија се за атомску тежину угљеника 12,0103 односно 12,0107.

⁶⁾ Nature, **139**, 922 (1936).
(1937).

⁷⁾ Rev. of Modern Physics, **9**, 370

На основу хемиских одређивања стављена је вредност 12,010 за атомску тежину угљеника у интернационалној табели, мада према резултатима физичких испитивања више изгледа да одговара вредност 12,011.

Угљеник и азот. — Moles и Total⁸⁾ су поново одредили густину кисеоника, угљен-диоксида и азот-оксида са прецизнијом апаратуром. Кисеоник је добивен из калијум-перманганата, као и из смеше калијум- и натријум-хлората и мангандиоксида. Угљен-диоксид добивен је загревањем натријум-бикарбоната и пошто је претходно пречишћен, неколико пута је сублимисан. Азот-оксидул је добиен помоћу термиског разлагања амонијум-нитрата и пречишћен фракционом сублимацијом.

Густина кисеоника.

760 mm		
Балон А	Балон Б	Средња вредност
580.995	454.735	
	1.42892	1.42892
1.42892	1.42890	1.42891
1.42897	1.42899	1.42898
1.42893	1.42896	1.42895
Средња вредност 1.42894	1.42894	1.42894
506,67 mm		
1.42849	1.42844	1.42847
1.42854	1.42853	1.42854
Средња вредност 1.42852	1.42848	1.42850
380 mm		
1.42819	1.42812	1.42816
1.42836	1.42829	1.42833
1.42856	1.42831	1.42844
1.42823	1.42832	1.42828
1.42824	1.42833	1.42829
Средња вредност 1.42832	1.42827	1.42830

⁸⁾ Sitzber. Akad. Wiss., Wien II, 145, 948 (1936); Monh. Chem. 69, 342 (1936); Anales Soc. espan. Fis. Quim. 35, 42 (1937).

Г у с т и н а у г љ е н - д и о к с и д а .

760 mm		
Балон А	Балон Б	Средња вредност
1.97695	1.97696	1.97695
1.97693	1.97691	1.97692
1.97696	1.97695	1.97695
Средња вредност 1.97695	1.97694	1.97694
570 mm		
1.97355	1.97349	1.97352
1.97352	1.97358	1.97355
1.97353	1.97351	1.97352
Средња вредност 1.97353	1.97353	1.97353
475 mm		
1.97187	1.97174	1.97180
1.97190	1.97189	1.97189
	1.97186	1.97186
	1.97188	1.97188
Средња вредност 1.97189	1.97184	1.97185
380 mm		
1.97016	1.97012	1.97014
1.97008	1.97017	1.97012
1.97011	1.97016	1.97013
Средња вредност 1.97012	1.97015	1.97013

Г у с т и н а а з о т - о к с и д у л а .

760 mm		
Балон А	Балон Б	Средња вредност
1.97826	1.97819	1.97822
1.97822	1.97823	1.97822
1.97820	1.97822	1.97821
Средња вредност 1.97823	1.97821	1.97822
380 mm		
1.97103	1.97105	1.97104
1.97096	1.97092	1.97094
Средња вредност 1.97100	1.97099	1.97099

Помоћу ових вредности срачунате су крајње густине и молекуларне тежине.

	Густина	Молекуларна тежина
O ₂	1,42764	32,0000
CO ₂	1,96333	44,0072
N ₂ O	1,96377	44,0167

Према томе атомске тежине угљеника и азота износе 12,007 и 14,008.

Moles⁹⁾ дискутује о прорачуну молекуларних тежина помоћу методе крајњих густоћа.

Азот. — Moles и Sancho¹⁰⁾ поново су прерачунали своје раније добивене резултате за густину амонијака (види пети извештај комисије), узимајући у обзир коректуру коефицијента ширења барометарске скале. Нове вредности су 0,77140 и 0,76560 за једну односно половину атмосфере. Иста коректура, за скалу коју су употребили Moles и Batuecas (види први извештај комисије), дала је вредност за густину при једној атмосфери 0,77140.

Нова одређивања изведена су са амонијаком помоћу волуметар-методе, који је добивен загревањем никал-амонијум-бромида.

Густина амонијака (760 mm).

Притисак при пуњењу	Густоћа
762	0.77135
760	0.77147
Средња вредност	0.77141
583	0.76856
509	0.76758
397	0.76562
396	0.76560
Средња вредност	0.76561
264	0.76376
263	0.76372
Средња вредност	0.76374

Једначина $D_p = 0,759877 + 0,001153 p$ даје опет резултате у границама експерименталних тачности.

Код крајњих густоћа 0,75988 за амонијак и 1,42761 за кисеоник, молекуларна тежина амонијака је 17,0327. Код атомске тежине водоника од 1,0078 добија се за азот 14,009, а са вредношћу од 1,0081 за водоник добија се за азот 14,008.

Угљеник, азот и флуор. — Sawood и Patterson¹¹⁾ упоредили су помоћу једне савршеније микро-ваге (на принципу потиска) густину кисеоника са густинама угљен-диоксида, етилена, тетрафлуор-угљеника, азот-оксида и

⁹⁾ Journ. Chim. Phys. 34, 49 (1937). ¹⁰⁾ Anales Soc. espan. Fis. Quim. 34, 865 (1936). ¹¹⁾ Trans. Roy. Soc. A, 236, 77 (1936).

метил-флуорида при различитим притисцима. Помоћу екстраполације срачунати су бројеви односа за притисак раван нули.

Гасови су пречишћени помоћу хемиских метода, као и фракционом дестилацијом и сублимацијом. Свака вредност односа у следећој табели је средња вредност једног низа мерења на 21°.

Угљен-диоксид.

PO_2	PO_2/PCO_2
418.3	1.37764
234.5	1.37662
0	1.37532
$\text{MCO}_2 = 44.0101$	$\text{C} = 12.010$

Етилен.

PO_2	$\text{PO}_2/\text{PC}_2\text{H}_4$
428.1	0.879963
234.9	0.878507
0	0.876735
$\text{MC}_2\text{H}_4 = 28.0556$	$\text{C} = 12.012 \text{ (H} = 1.0078\text{)}$

Тетрафлуор-угљеник.

PO_2	PO_2/PCF_4
484.2	2.75106
252.8	2.75040
0	2.74967
$\text{MCF}_4 = 87.989$	$\text{F} = 18.995 \text{ (C} = 12.011\text{)}$

Метил-флуорид.

PO_2	$\text{PO}_2/\text{PCH}_3\text{F}$
454.8	1.06839
229.0	1.06596
0	1.06350
$\text{MCH}_3\text{F} = 34.0318$	$\text{F} = 18.997 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} = 1.0078 \\ \text{C} = 12.011 \end{array} \right.$

Азот-оксидул.

PO_2	$\text{PO}_2/\text{PN}_2\text{O}$
418.6	1.37794
229.1	1.37680
0	1.37542
$\text{MN}_2\text{O} = 44.0135$	$\text{N} = 14.007$

Натријум. — Scott и Hurley¹²⁾ указују на то, узимајући атомску тежину за угљеник 12,010 и остале важеће интернационалне атомске тежине, да најновији различити експериментални подаци на бази односа према натријум-карбонату дају атомску тежину за натријум 22,994. Ова нешто нижа атомска тежина од садање наведене у интернационалној табели, слаже се са последњим Johnson-овим одређивањима 22,994 (види пети извештај комисије).

Однос	Ат. теж. Na
$\text{Na}_2\text{CO}_3 : 2 \text{ Ag}$	22.993
$\text{Na}_2\text{CO}_3 : 2 \text{ AgBr}$	22.993
$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{J}_2\text{O}_5$	22.994

Алуминијум. — Hoffman и Lundell¹³⁾ одредили су однос алуминијума према његовом оксиду. Одмерене количине алуминијума растворене су у хлороводоничној киселини; у једној серији опита таложен је алуминијум-хидроксид, филтрисан и жарен (серија I). У другој серији алуминијум-хлорид је преведен у сулфат, који је жарењем преведен у оксид (серија II). Анализом оба узорка алуминијума нађени су само трагови нечистоће, међу којима и кисеоник. Оксид добивен у дефинитивним опитима жарен је у платинском тиглу на 1200—1300°. Када је овај оксид био охлађен и мерен у затвореној посуди за мерење, испитивање на заостале гасове, сулфат и воду, дало је негативан резултат. Ради контроле чистоће реагенса вршени су упоредни опити са малим количинама алуминијума, а тежине метала и оксида су одузимане од оних из главних опита.

Тежине дате у следећим табелама поправљене су с обзиром на мале количине нечистоће које су нађене у металу и с обзиром на ваздушни потисак.

¹²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 2078 (1937).
standards Journ. Research. **18**, 1 (1937).

¹³⁾ Bur. of Stan-

Атомска тежина алуминијума.

Al	Al ₂ O ₃	2 Al : 3 O	Ат. теж. Al
Серија I			
2.00100	3.78105	1.124126	26.979
1.89511	3.58079	1.124241	26.982
1.83837	3.47351	1.124289	26.983
1.88787	3.56752	1.123966	26.975
1.90155	3.59348	1.123894	26.973*
2.33772	4.41805	1.123726	26.969*
1.99419	3.76859	1.123867	26.973
Средња вредност		1.124015	26.976
Серија II			
1.88650	3.56504	1.123893	26.973
2.00812	3.79482	1.123927	26.974
1.63804	3.09555	1.123862	26.973
2.65087	5.00956	1.123874	26.973
2.64428	4.99696	1.123944	26.975
2.04031	3.85588	1.123785	26.971
1.72393	3.25736	(1.124231)	(26.982)
Средња вредност без последње анализе		1.123781	26.973
Средња вредност серије I и II			26.975

Средња вредност се потпуно слаже са ранијим резултатима Крелка и Nikolić-a, које су они добили анализом хлорида, 26,975 и 26,974. Анализом бромида, Richards и Крелка нашли су 26,963, међутим последњи резултат Aston-a¹⁴⁾ прерачунат на хемиску базу помоћу фактора за прерачунавање 1,00027, је 26,984.

Арсен. — Крелка и Коспар¹⁵⁾ одредили су однос арсен-трибромида према сребру и сребра-бромиду. У једном стакленом апарату изложен је арсен дејству брома на 180—200°, добијен продукт два пута фракционо дестилисан, један пут преко арсена у струји азота, а други пут у вакууму, при чему је сакупљен у евакуисане стаклене ампуле.

На ваздуху и под водом одмерене ампуле, разбивене су под амонијаком, срча сакупљена и одмерена. Поређење раствора за анализу са скоро еквивалентним раствором чистог сребра, извршено је по уобичајеној нефелометриској методи. У једној анализи исталожени сребра-бромид је филтрисан, сушен и мерен. Тежине су кориговане на вакуум.

¹⁴⁾ Nature, **137**, 163 (1936).
8, 485 (1936). * Наново рачунато.

¹⁵⁾ Coll. csechoslov. chem. comm.

Атомска тежина арсена.

AsBr ₃ , гр.	Ag, гр.	AsBr ₃ : 3 Ag	Ат. теж. As
2.46237	2.53249	0.972312	74.931
3.10332	3.19176	0.792291	74.924
5.24485	5.39448	0.972262	74.915
1.83326	1.88549	0.972299	74.927
1.18537	1.21921	0.972244	74.909
2.67066	2.74673	0.972305	74.929
	Средња вредност	0.972286	74.923
	AgBr	AsBr ₃ : 3 AgBr	
4.09965	7.33996	0.558539	74.926

Јод. — Moles¹⁶⁾, узевши најновију густину јод-пентоксида (5,28), коју су одредили помоћу живиног волуметра Moles и Villan¹⁷⁾, израчунао је атомску тежину јода и то: 1) из односа J₂:J₂O₅ (Baxter и Butler, други извештај комисије) и 2) из односа J₂O₅:Na₂CO₃ (Baxter и Hale, пети извештај комисије). И ови резултати потврђују вредност 126,917, коју су недавно нашли Hönigschmid и Striebel.

У испитивањима Baxter-a, Butler-a и Hale-a поправљене су тежине јод-пентоксида за 0,001% с обзиром на апсорбовани ваздух. Ова је коректура одређена помоћу истиснутог ваздуха, узевши за густину 4,8. Ако стварна густина износи 5,28 то настаје привидна адсорпција ваздуха. Корекција од 0,002% коју узима Moles на основу веће густине је према томе два пута већа него што би требала да буде. У следећој табели дате су вредности: 1) које је Moles израчунао и 2) поправљене на основу реченог.

Атомска тежина јода.

	C = 12.006	Na = 22.997	
Однос		Moles	Moles (коригован)
J ₂ : J ₂ O ₅		126.915	126.911
J ₂ O ₅ : Na ₂ CO ₃		126.919	126.922

Ако се узме за атомске тежине угљеника и натријума 12,010 и 22,994, други однос даје за јод вредност 126,918.

¹⁶⁾ Anales Soc. espan. Fis. Quim. **34**, 959 (1936).
 espan. Fis. Quim. **34**, 787 (1936).

¹⁷⁾ Anales Soc.

Мада су разлике смањене између вредности атомских тежина јода, које су добивене из горњих односа и скоро нађене вероватније вредности Hönigschmid-a и Striebel-a, кад се за јод-пентоксид узме густина коју су нашли Moles и Villan, разлике постоје још увек знатне, и вероватно морају имати други узрок.

Молибден. — Hönigschmid и Wittmann¹⁸⁾ анализирали су молибден-пентахлорид упоређујући га са сребром. Молибден-триоксид је фракционо сублимисан. Средње фракције су уједно сакупљене и у струји хлороводоника фракционо испарене као хидрокси-хлорид. Пошто је растворен хидрокси-хлорид у води додат је амонијак, раствор је испарен до сува, а добивен амонијум-молибдат жарен до оксида. Оксид је редукован помоћу водоника до метала (узорак I). Узорак II је добивен из првих и последњих фракција молибден-пентахлорида, које су биле одбачене при добијању супстанце за анализу. Пентахлорид је добивен загревањем чистог метала у струји хлора без кисеоника и четири пута сублимисан у стакленом апарату. Узорци пентахлорида за анализу затопљени су у стакленим евакуисаним ампулама, избегавајући сваки додир са ваздухом. Ампуле су мерене на ваздуху и у води, затим разбивене у колбену са стакленим затварачем под амонијаком, који садржи водоник-супероксида. Срча је сакупљена и измерена. После стајања од неколико дана, за које се време разложи перокси-молибденска киселина, дода се у великом вишку азотна киселина и раствор се пореди уобичајеном нефелометриском методом са приближно одмереним еквивалентним количинама чистог сребра. Тежине су срачунате на без-ваздушни простор.

¹⁸⁾ Ztschr. anorg. allg. Chem. **229**, 65 (1936).

Атомска тежина молибдена.

Узорак	MoCl ₅ , гр.	Ag, гр.	MoCl ₅ : 5 Ag	Ат. теж. Мо
I	3.92664	7.75178	0.506546	95.946
I	1.15477	2.27969	0.506546	95.946
I	1.97299	3.89488	0.506559	95.953
I	1.70337	3.36269	0.506550	95.948
I	0.54405	1.07400	0.506564	95.955
I	1.61924	3.19664	0.506544	95.945
I	0.69492	1.37182	0.506568	95.958
I	3.35249	6.61842	0.506539	95.942
I	1.84113	3.63462	0.506554	95.950
I	2.84577	5.61795	0.506550	95.948
I	1.12271	2.21639	0.506549	95.948
I	1.29219	2.55093	0.506556	95.952
I	1.81107	3.57528	0.506553	95.950
I	1.89693	3.74477	0.506554	95.950
I	1.33890	2.64321	0.506543	95.944
I	3.75537	7.41382	0.506536	95.941
II	0.58655	1.15788	0.506572	95.960
II	1.91751	3.78537	0.506558	95.952
II	1.62848	3.21487	0.506546	95.946
Средња вредност			0.506552	95.949

Средња вредност 95,95 коју је потврдио анализом изотопа молибдена Aston, узета је за табелу.

Еуропијум. — *Waxter* и *Tuemmler*¹⁹⁾ анализирали су еуропијум-хлорид, који су добили из еуропијума који је пречистио *McSoy*. Еуропијум који је првобитно садржавао 70% других ретких земаља, пет пута је таложен као еуропијум-дихлорид. Спектроскопским испитивањем *King* је нашао да садржи мање од 0,001% других ретких земаља. Даље пречишћавање се састојало из неколико таложења, као оксалат у киселом раствору, затим у фракционисаној кристализацији нитрата и најзад трихлорида из хлороводоничне киселине.

Покушај да се добије безводни еуропијум-трихлорид није успео, због непостојаности ове соли на високој температури, чак и у атмосфери хлора. Напротив дихлорид лако се добија лаганом дехидратацијом и топљењем у атмосфери смеше водоника и хлороводоника. Одмерене количине безводног дихлорида растворене су у разблаженој азотној

¹⁹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 1133 (1937).

киселини, раствор остављен ради оксидације на ваздуху, а одређивање је извршено поређењем са сребром на уобичајени начин. Тежине су срачунате на вакуум. (За густину EuCl_2 узето је 5,0).

Атомска тежина еуропијума.

EuCl_2	Ag, гр.	$\text{EuCl}_2: 2 \text{ Ag}$	Ат. теж. Eu
2.37131	2.29571	1.03293	151.95
3.08192	2.98364	1.03294	151.95
2.81855	2.72847	1.03301	151.97
4.88930	4.73350	1.03291	151.95
Средња вредност		1.03295	151.95

Средња вредност, која се само као привремена може схватити није далеко од интернационалне вредности 152,0 и од броја који је добио Aston помоћу масеног спектра.

Ербијум. — Hönigschmid и Wittner²⁰⁾ саопштавају детаљне резултате анализе ербијум-хлорида (види седми комисијски извештај). Ербијум који је пречистио Feit, таложен је неколико пута као оксалат, затим је кристалисани хлорид постепено и пажљиво дехидратисан пењући постепено температуру до 450° . Анализа је извршена поређењем са сребром на познати начин. Тежине су срачунате на вакуум.

Атомска тежина ербијума.

ErCl_3 , гр.	Ag, гр.	$\text{ErCl}_3: 3 \text{ Ag}$	Ат. теж. Er	AgCl, гр.	$\text{ErCl}_3: 3 \text{ AgCl}$	Ат. теж. Er
2.51386	2.97656	0.84455	166.960	3.95499	0.63562	166.952
3.53255	4.18243	0.84462	161.981	5.55730	0.63566	166.970
2.15972	2.55725	0.84455	166.959	3.39780	0.63562	166.954
3.03007	3.58787	0.84453	166.953	4.76709	0.63562	166.954
2.62962	3.11371	0.84453	166.953	4.13701	0.63563	166.958
4.53536	5.37025	0.84453	166.954	7.13535	0.63562	166.952
Средња вредност		0.84455	166.969	Ср. вр.	0.63563	166.957

Рентгеноскопском анализом I. Noddack је нашла да та супстанца садржи 0,37 ат. % итријума и 0,42 ат. % тулијума. Узимајући у обзир корекцију за те нечистоће, атомска тежина ербијума је 167,24. Масено-спектроскопском

²⁰⁾ Ztschr. anorg. allg. Chem. **232**, 113 (1937).

анализом Aston је добио 167,15. С обзиром на ове резултате атомска тежина ербијума промењена је у табели уместо 167,64 на 167,2.

Волфрам. — Hönigschmid и Менн²¹⁾ поредили су волфрам-хексахлорид са сребром. Ради пречишћавања прво је волфрам помоћу синтезе преведен у хексахлорид, који је фракционо дестилисан. Затим је хлорид растворен у амонијаку и таложен са азотном киселином као волфрамова киселина. Ова је операција три пута поновљена. Волфрамова киселина је жарена до оксида и овај је редукован у струји водоника до метала. По спектроскопској анализи изгледало је као да има трагова молибдена, док по рентгенском спектру нису се могли чак ни трагови утврдити.

Атомска тежина волфрама.

WCl ₆ , гр.	Ag, гр.	WCl ₆ : 6 Ag	Ат. теж. W
1.75701	2.86712	0.612814	183.920
1.73590	2.83255	0.612840	183.937
1.93036	3.15007	0.612799	183.911
2.60625	4.25263	0.612856	183.948
1.86801	3.04814	0.612836	183.935
2.70714	4.41774	0.612788	183.904
3.39835	5.54586	0.612772	183.893
2.80394	4.57536	0.612835	183.934
4.95955	8.09324	0.612802	183.912
2.77074	4.52115	0.612840	183.937
1.69490	2.76594	0.612775	183.895
1.72253	2.81100	0.612782	183.900
1.62596	2.65332	0.612802	183.913
3.26518	5.32827	0.612803	183.913
0.58492	0.95442	0.612854	183.946
3.12581	5.10073	0.612816	183.922
4.55270	7.42866	0.612856	183.948
2.75996	4.50378	0.612810	183.918
2.28497	3.72869	0.612808	183.916
3.39738	5.54385	0.612820	183.924
3.56066	5.81059	0.612788	183.904
3.15808	5.15369	0.612780	183.899
Средња вредност		0.612812	183.920

Овај метал је преведен у хексахлорид у струји хлора без кисеоника у једном апарату од кварца. Хексахлорид је

²¹⁾ Ztschr. anorg. allg. Chem. **229**, 49 (1936).

фракционо сублимисан у струји хлора и сакупљен у једној евакуисаној стакленој цеви, која је затим затопљена. Пошто је измерена на ваздуху и у води, затопљена цев је сломљена под амонијаком, а срча сакупљена у платин-Neubauer-тиглу. Раствор је поређен са скоро еквивалентном количином чистог сребра по нефелометриској методи. Нађено је, да је боље да се при таложењу сребра-хлорида дода раствор сребра-нитрата амонијакалном раствору а потом закисели азотном киселином у присуству винске киселине. Тежине су срачунате на вакуум.

Средња вредност 1,8392 добро се слаже са резултатом који је Aston добио помоћу масеног спектра. Ова вредност је узета за табелу.

Осмијум. — Nie r²²⁾ је поново одредио однос количина изотопа осмијума. Ови дају за хемиску атомску тежину 190,21 (карактеристична величина за масени дефект — 1×10^{-4} , фактор за прерачунавање 1,00027), а Aston-ова²³⁾ мерења дају вредност 190,28. Изгледа вероватно да је садашња интернационална вредност 191,5 за овај елеменат заиста сувише велика и стога је узета за табелу вредност 190,2.

Олово. — Baxter, Tuemmler и Faull²⁴⁾ одредили су атомске тежине различитих узорака радиогеног олова. Пошто је екстрахована из руде, оловна со је пречишћена кристализацијом као нитрат и хлорид, а затим је хлорид предестелисан у струји хлороводоника. Олова-хлорид који је употребљен за мерење, предходно је топљен у струји хлороводоника. По том је упоређиван олова-хлорид са сребром на уобичајени начин. Тежине су прерачунате на вакуум.

Атомска тежина олова.

PbCl ₂	Ag	PbCl ₂ : 2 Ag	Ат. теж. Pb
Обично олово.			
4.39335	3.40822	1.28905	207.211
3.49797	2.71356	1.28907	207.216
4.21579	3.27033	1.28910	207.222
4.27224	3.31427	1.28904	207.210
5.99791	4.65298	1.28905	207.211
4.74688	3.68250	1.28904	207.209
3.99089	3.09581	1.28910	207.222
Средња вредност		1.28906	207.214

²²⁾ Phys. Rev. **52**, 885 (1937). ²³⁾ Proc. Roy. Soc. A, **132**, 492 (1931).

²⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 702 (1937).

PbCl ₂	Ag	PbCl ₂ : 2 Ag	Ат. теж. Pb
Самарскит.			
1.28803	1.00238	1.28497	206.331
0.75523	0.58769	1.28508	206.355
Средња вредност		1.28503	206.343

Пехбленда из Beaverlodge—језера.

2.61248	2.03489	1.28384	206.088
2.75235	2.14398	1.28373	206.070
3.17452	2.47283	1.28376	206.070
6.38415	4.97247	1.28392	206.099
4.01745	3.12921	1.28384	206.089
2.72167	2.11990	1.28387	206.093
2.17947	1.69765	1.28382	206.082
Средња вредност		1.28383	206.084

Хлороводонични екстракт Катанга-пехбленде.

3.43131	2.67306	1.28366	206.049
3.52881	2.74901	1.28367	206.050
2.54121	1.97960	1.28370	206.057
4.28996	3.34206	1.28363	206.041
4.84228	3.77217	1.28369	206.054
4.50429	3.50889	1.28368	206.053
Средња вредност		1.28367	206.051

Непромењена Катанга-пехбленда.

1.70238	1.32624	1.28361	206.038
1.60461	1.25003	1.28366	206.048
4.61797	3.59755	1.28364	206.045
3.73794	2.91206	1.28361	206.037
Средња вредност		1.28363	206.042

Пехбленде из Beaverlodge-језера као и из Катанге нису садржале торијума, изгледало је да обе садрже знатне количине обичног олова. Ака се узме вредност 0,442 за однос торијум/уран за овај углед самарскита, онда изгледа да то исто важи и за олово из самарскита.

Marble²⁵⁾ је одредио атомску тежину олова из узорка галенита, који се налазио у једној жици која је пресекала један од слојева пехбленде наслаге у Great Bear-Lake-у, а овај узорак је узет из непосредне близине слоја пехбленде. Пречишћавање се састојало како из више пута поновљене

²⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 654 (1937).

кристализације нитрата и хлорида, тако и из дестилације хлорида у струји хлороводоника. Анализа је извршена на уобичајени начин, поређењем са сребром. Тежине су прерачунате на вакуум.

Атомска тежина олова.

PbCl ₂ , гр.	Ag, гр.	PbCl ₂ : 2 Ag	Ат. теж. Pb
0.54549	0.42318	1.28903	207.206
2.77993	2.15663	1.28902	207.204
1.17288	0.90990	1.28902	207.205
Средња вредност		1.28902	207.205

Узорак изгледа да је био обично олово, и ако је то тако, онда би то било једно од олова најстаријег порекла, које је до сада испитано.

Радијум. — Скреће се пажња да Hönigschmid и Sachtleben (шести извештај комисије) нису водили рачуна о корекцији при својим одређивањима атомске тежине радијума, која би имала да се узме с обзиром на утицај топлоте радијумових соли на њихове тежине. Водећи рачуна о томе повећава се атомска тежина за 0,01—0,02 јединице.

Атомске тежине 1938.

	Сим-бол	Ред. бр.	Атом. теж.		Сим-бол	Ред. бр.	Атом. теж.
Азот	N	7	14.008	Неодим	Nd	60	144.27
Алуминијум . .	Al	13	26.97	Неон	Ne	10	20.183
Антимон	Sb	51	121.76	Никал	Ni	28	58.69
Аргон	Ar	18	39.944	Ниобијум	Nb	41	92.91
Арсен	As	33	74.91	Олово	Pb	82	207.21
Бакар	Cu	29	63.57	Осмијум	Os	76	190.2
Баријум	Ba	56	137.36	Паладијум	Pd	46	106.7
Берилијум . . .	Be	4	9.02	Платина	Pt	78	195.23
Бизмут	Bi	83	209.00	Празеодим	Pr	59	140.92
Бор	B	5	10.82	Протактинијум . .	Pa	91	231
Бром	Br	35	79.916	Радијум	Ra	88	226.05
Ванадијум . . .	V	23	50.95	Радон	Rn	86	222
Водоник	H	1	1.0081	Ренијум	Re	5	186.31
Волфрам	W	74	183.92	Родијум	Rh	45	102.91
Гадолинијум . .	Gd	64	156.9	Рубидијум	Rb	37	85.48
Галијум	Ga	31	69.72	Рутенијум	Ru	44	101.7
Гвожђе	Fe	26	55.84	Самаријум	Sm	62	150.43
Германијум . . .	Ge	32	72.60	Селен	Se	34	78.96
Диспрозијум . .	Dy	66	162.46	Силицијум	Si	14	28.06
Ербијум	Er	68	167.2	Скандијум	Sc	21	45.10
Еуропијум . . .	Eu	63	152.0	Сребро	Ag	47	107.880
Жива	Hg	80	200.61	Стронцијум	Sr	38	87.63
Злато	Au	79	197.2	Сумпор	S	16	32.06
Индијум	In	49	114.76	Талијум	Tl	81	204.39
Иридијум	Ir	77	193.1	Тантал	Ta	73	180.88
Итربيјум	Yb	70	173.04	Телур	Te	52	127.61
Итријум	Y	39	88.92	Тербијум	Tb	65	159.2
Јод	J	53	126.92	Титан	Ti	22	47.90
Кадмијум	Cd	48	112.41	Торијум	Th	90	232.12
Калај	Sn	50	118.70	Тулијум	Tm	69	169.4
Калијум	K	19	39.096	Угљеник	C	6	12.010
Калцијум	Ca	20	40.08	Уран	U	92	238.07
Касиопеијум . .	Cr	71	175.0	Флуор	F	9	19.000
Кисеоник	O	8	16.0000	Фосфор	P	15	31.02
Кобалт	Co	27	58.94	Хафнијум	Hf	72	178.6
Криптон	Kr	36	83.7	Хелијум	He	2	4.003
Ксенон	X	54	131.3	Хлор	Cl	17	35.457
Лантан	La	57	138.92	Холмијум	Ho	67	163.5
Литијум	Li	3	6.940	Хром	Cr	24	52.01
Магнезијум . . .	Mg	12	24.32	Цезијум	Cs	55	132.91
Манган	Mn	25	54.93	Церијум	Ce	58	140.13
Молибден	Mo	42	95.95	Цинк	Zn	30	65.38
Натријум	Na	11	22.997	Цирконијум	Zr	40	91.22

Трећи извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију.

Претседник: F. W. Aston,

Чланови: N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins,
G. Urbain.

У прошлој години знатно су проширена наша знања о процентуалном односу изотопа, благодарећи Nier-овим лепим радовима, које је извео помоћу нарочито конструисане апаратуре за таква испитивања. Предлажу се следеће измене.

Криптон и ксенон. — На место пре десет година фотометриски добивених вредности за процентуални однос, узете су оне добивене на основу Nier-ових електричних мерења. Према ранијем промене су мале ¹⁾).

Неодим. — Тачна фотометриска мерења стоје сада на расположењу ²⁾).

Волфрам. — Пронађен је нов редак изотоп, масе 180 ³⁾).

Осмијум. — Постигнута су тачнија одређивања процентуалног односа и откривен је један нов, врло редак изотоп 184 ⁴⁾).

Жива. — На основу електричних мерења, може се закључити да не постоји раније одређени изотопи 197 и 203. Располаже се са тачнијим одређивањима осталих изотопа ⁵⁾).

Олово. — Тачне анализе обичног олова довеле су до неочекиваних осцилација његовог изотопног састава. Вредности за геолошки врло старе узорке олова, показале су се међутим као константне и унешене су у табели ⁶⁾).

¹⁾ A.-O. Nier, Phys. Rev. **52**, 933 (1937). ²⁾ J. Mattheuch u. V. Hauk, Naturwiss. **25**, 780 (1937). ³⁾ A.-J. Dempster, Phys. Rev. **52**, 1074 (1937).

⁴⁾ A.-O. Nier, Phys. Rev. **52**, 885 (1937). ⁵⁾ види ¹⁾. ⁶⁾ A.-O. Nier, Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 17 (1938).

Интернационална табела стабилних изотопа за 1938 год.

Курзивом писани бројеви представљају приближне или индиректним мерењем одређене вредности. Бројеви у загради представљају сумњиве вредности. Сл. = слаб изотоп, т.ј. чији процентуални однос још није одређен.

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе* (M)	Процентуални однос	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос
H	1	1	99.98	P	15	31	100
D		2	0.02	S	16	32	96
He	2	4	100			33	1
Li	3	6	7.9			34	3
		7	92.1	Cl	17	35	76
Be	4	9	100			37	24
B	5	10	20	A	18	36	0.31
		11	80			38	0.06
C	6	12	99.3			40	99.63
		13	0.7	K	19	39	93.4
N	7	14	99.62			40	0.01
		15	0.38			41	6.6
O	8	16	99.76	Ca	20	40	96.76
		17	0.04			42	0.77
		18	0.20			43	0.17
F	9	19	100			44	2.30
Ne	10	20	90.00	Sc	21	45	100
		21	0.27	Ti	21	46	8.5
		22	9.73			47	7.8
Na	11	23	100			48	71.3
						49	5.5
Mg	12	24	77.4			50	6.9
		25	11.5	V	23	51	100
		26	11.1	Cr	24	50	4.9
Al	13	27	100			52	81.6
						53	10.4
Si	14	28	89.6			54	3.1
		29	6.2	Mn	25	55	100
		30	4.2				

*) Атомска тежина изотопа.

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос
Fe	26	54	6.5	Rb	37	85	72.8
		56	90.2			87	27.2
		57	2.8	Sr	38	84	0.5
		58	0.5			86	9.6
Co	27	57	0.2			87	7.5
		59	99.8			88	82.4
Ni	28	58	66.4	Y	39	89	100
		60	26.7				
		61	1.6	Zr	40	90	48
		62	3.7			91	11.5
Cu	29	64	1.6			92	22
		63	68			94	17
		65	32			96	1.5
Zn	30	64	50.4	Nb	41	93	100
		66	27.2				
		67	4.2	Mo	42	92	14.2
		68	17.8			94	10.0
Ga	31	70	0.4			95	15.5
		69	61.2			96	17.8
Ge	32	71	38.8			97	9.6
		70	21.2	Ru	44	98	23.0
		72	27.3			100	9.8
		73	7.9			96	5
As	33	74	37.1			(98)	
		76	6.5			99	12
Se	34	75	100			100	14
		74	0.9			101	22
		76	9.5	Rh	45	102	30
		77	8.3			104	17
Br	35	78	24.0			101	0.1
		80	48.0			103	99.9
Kr	36	82	9.3	Pd	46	102	0.8
		79	50.6			104	9.3
		81	49.4			105	22.6
		78	0.35			106	27.2
		80	2.01	Ag	47	108	26.8
		82	11.53			110	13.5
		83	11.53			107	52.5
		84	57.11			109	47.5
		86	17.47				

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос
Cd	48	106	1.5	Ba	56	130	0.16
		108	1.0			132	0.015
		110	15.6			134	1.72
		111	15.2			135	5.7
		112	22.0			136	8.5
		113	14.7			137	10.8
		114	24.0			138	73.1
		116	6.0				
In	49	113	4.5	La	57	139	100
		115	95.5	Ce	58	136	сл.
Sn	50	112	1.1			138	сл.
		114	0.8			140	89
		115	0.4	Pr	59	142	11
		116	15.5			141	100
		117	9.1	Nd	60	142	25.95
		118	22.5			143	13.0
		119	9.8			144	22.6
		120	28.5			145	9.2
Sb	51	122	5.5			146	16.5
		124	6.8			148	6.8
						150	5.95
Te	52	121	56	Sm	62	144	3
		123	44			147	17
		120	сл.			148	14
		122	2.9			149	15
		123	1.6			150	5
		124	4.5			152	26
		125	6.0			154	20
		126	19.0	Eu	63	151	50.6
		128	32.8			153	49.4
J Xe	53 54	130	33.1	Gd	64	155	21
		127	100			156	23
		124	0.094			157	17
		126	0.088			158	23
		128	1.90			160	16
		129	26.23	Tb	65	159	100
		130	4.07				
		131	21.17	Dy	66	161	22
		132	26.96			162	25
		134	10.54			163	25
Cs	55	136	8.95			164	28
		133	100				

Сим- бол	Редни број (Z)	Број маса (M)	Процентуални однос	Сим- бол	Редни број (Z)	Број маса (M)	Процентуални однос
Ho	67	165	100	Ir	77	191	38.5
Eр	68	166	36			193	61.5
		167	24	Pt	78	192	0.8
		168	30			194	30.2
		170	10			195	35.3
Tm	69	169	100			196	26.6
Yb	70	171	9			198	7.2
		172	24	Au	79	197	100
		173	17	Hg	80	196	0.15
		174	38			198	10.11
		176	12			199	17.03
Ср	71	175	100			200	23.26
Hf	72	176	5			201	13.17
		177	19			202	29.56
		178	28			204	6.72
		179	18	Tl	81	203	29.4
		180	30			205	70.6
Ta	73	181	100	Pb	82	204	1.5
W	74	180	0.2			206	23.5
		182	22.6			207	22.7
		183	17.3			208	52.3
		184	30.1	Bi	83	209	100
		186	29.8	Th	90	232	(100)
Re	75	185	38.2	U	92	235	< 1
		186	61.8			238	> 99
Os	76	184	0.018				
		186	1.58				
		187	1.64				
		188	13.3				
		189	16.2				
		190	26.4				
		192	40.9				

О теорији растења и стварања кристала

од

И. Н. Странског *).

Предмет овог предавања не треба да буде опширно излагање теорије растења кристала и стварања клица кристала. Ма колико да би ова била корисна — скупним рефератима, који су пре неколико година објављени (1, 2, 3, 4), потребне су многобројне допуне, — она би пак далеко прешла оквир једног обичног предавања. Овде ће схватање, које данас постоји, о процесима растења кристала, бити само украјко изложена, да би се закључци, који мени изгледају нарочито значајни, могли што јасније истаћи. То треба да буду нарочито они закључци, који по први пут омогућују, да се код хомеополарних кристала даду оценити дејства између различито удаљених елементарних делића који сачињавају кристалну мрежу, и то на основу облика таквих кристала, који су порасли при познатим пресићењима.

I.

Јединствена теорија о процесима растења кристала и стварања њихових клица даде се, као што сам то ја у заједници са Р. Каишев-ом могао показати (3, 5, 6, 7, 8) изградити на основу рада потребног за одвајање појединих делића који сачињавају кристалну мрежу. И у ствари се показало, да је ова теорија једина, која се даде сасвим опште егзактно спровести. Могло би се наине помислити, да се иста тако тачна теорија даде изградити на основу специфичних површинских, пвичних и угаоних енергија, када би само ове

*) По једном предавању, одржаном на седници Хемиског друштва Кр. Југославије у Београду 26 октобра 1937 год.

вредности биле довољно тачно познате и код малих кристала. Али то, опште узевши, није могуће. Тако се на пр. помоћу ових величина не може чак ни равнотежа малих хетерополарних кристалића изразити строго математски. За специфичне површинске, ивичне и угаоне енергије добијају се наиме код хетерополарних кристала дискретне вредности, које осцилирају око одговарајућих вредности за бесконачно велики кристал, и које се принципијелно не могу изразити помоћу функција, које се дају диференцирати (9).

За теорију, која иде и до процеса слагања или одвајања појединих молекула морале су се наћи најпре оне величине, које с једне стране одређују равнотежу једног троили димензионалног кристала, а које с друге стране представљају и промену слободне енергије, која прати слагање или одвајање једног јединог саставног делића кристалне мреже. Тако је настао појам средњег рада одвајања $\bar{\varphi}$, а то је рад, који треба просечно извршити за сваки саставни делић, да би се једна читава раван или читав један ред кристалне мреже раздвојио на поједине између себе бескрајно удаљене елементарне делиће. Ова величина је та која дозвољава, да се дефинише равнотежа једнога кристала. С друге стране као мерило за осцилаторну промену слободне енергије при присаједињењу односно одвајању појединог саставног делића нађена је величина $\pm(\bar{\varphi} - \varphi_1)$, где φ_1 значи рад потребан за одвајање дотичног елементарног делића.

Са величинама $\bar{\varphi}$ и $\pm(\bar{\varphi} - \varphi_1)$ дате су принципијелно и све претпоставке потребне за одређивање равнотеже као и вредности које казују колико се често стварају клице код сваке поједине врсте кристала, уколико су познате вредности за φ_1 .

Равнотежа између кристала и његове околине директно произлази из предуслова, да све површине кристала морају имати исти средњи рад одвајања $\bar{\varphi}$, који такође назначује и напон паре. Формално је овај предуслов за дефиницију облика равнотеже потпуно довољан. Ради веће јасноће, могло би се овде још изричито додати, да ни један саставни делић кристалне површине не сме имати рад одвајања мањи од $\bar{\varphi}$. Најлабавије повезани саставни делићи кристалне површине јесу угаони саставни делићи. Према томе довољно је, ако

стање ствари осмотримо на бази једног угаоног саставног делића. Ако је рад одвајања једног угаоног саставног делића мањи од $\bar{\phi}$, то се формално не може више рачунати да он припада кристалу; његово ће место бити више незаузето него заузето. Место њега појављује се једна површина, код које ће површински садржај бити управо одређен предусловом да њен средњи рад одвајања мора бити раван $\bar{\phi}$.

Стварно је могуће показати, додуше привремено на основу једног у ширем смислу уједностављеног и идеализираног кристалног модела, — пошто је за то потребно познавање радова одвајања, — да на бази $\bar{\phi}$ -услова директно слеђују како Thomson—Gibbs-ова једначина тако и Gibbs—Wulff-ов извод облика равнотеже.

Thomson—Gibbs-ова једначина показује се уосталом као један специјалан случај општије једначине

$$kT \ln \frac{p_a}{p_\infty} = \phi_{1/2} - \bar{\phi}_a,$$

где је $\phi_{1/2}$ рад одвајања једног саставног делића са положаја на полукристалу и истовремено средњи рад одвајања за површину једног бескрајно великог кристала.

Због њеног великог значаја, биће наново укратко дат извод ове једначине. Равнотежа између кристала и његове околине је дата познатом једначином паре

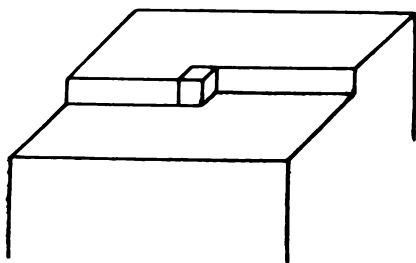
$$\ln p = -\bar{\phi}/kT + i/2 \ln T + i$$

где је у случају када је пара једноатомска, $i = \ln \left[\frac{(2\pi M)^{3/2}}{N} \cdot \frac{K}{h^3} \right]$

тј. хемиска константа а $\bar{\phi}$ значи прираст потенцијалне енергије, коју један молекул просечно добија, при прелазу из кристалне површине у гасовиту фазу на апсолутној нултој тачки. (Ово се посматрање односи на довољно ниску температуру, на којој се топлотни садржај самог кристала може занемарити). Ако је кристал бесконачно велики, онда је $\bar{\phi}$ управо раван раду одвајања $\phi_{1/2}$ једног молекула са положаја на полукристалу (упореди сл. 1), који положај претставља делимични пораст који се више пута може поновити. Ово произлази из разматрања, да се код бескрајно великог кристала како изграђивање тако и разлагање може извести помоћу слагања односно одвајања саставних делића, који се само у том по-

ложају налазе. Положај на полукристалу остаје код свих ових елементарних процеса сталан.

Даља разматрања извешћемо на следећем уједностављеном кристалном моделу. Ако је дат један идеализиран



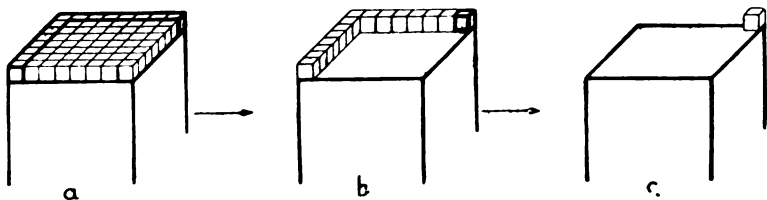
Сл. 1.

хомеополаран кристал са једноставном коцкастом мрежом у коме само први следећи суседи при удаљености r_0 делују један на други, тада је облик равнотеже једна коцка. Ако са φ означимо рад одвајања једног саставног делића од његовог следећег суседа, то про-

излази да је $\varphi_{1/2} = 3\varphi$, а средњи рад одвајања једне мрежасте равни коцке (дужина ивице = a) да је

$$\bar{\varphi}_a = \left[\left(\frac{a}{r_0} - 1 \right)^2 \cdot 3\varphi + 2 \left(\frac{a}{r_0} - 1 \right) \cdot 2\varphi + \varphi \right] \frac{r_0^2}{a^2} = \varphi_{1/2} - \frac{2\varphi r_0}{a}$$

На сл 2 је ради боље прегледности изведено у три етапе, разлагање горње (највише) мрежасте равни коцке.



Сл. 2.

Одузимањем двеју једначина

$$\ln p_\infty = -\varphi_{1/2}/kT + 5/2 \ln T + i$$

$$\text{и } \ln p_a = -\bar{\varphi}_a/kT + 5/2 \ln T + i$$

добива се директно горе наведени општији израз Thomson-Gibbs-ове једначине.

Ако се узме у обзир, да је у нашем случају специфична површинска енергија површине коцке $\sigma = \varphi/2r_0^2$ и да је $\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_a = 2\varphi r_0/a$, добија се такође Thomson-Gibbs-ова једначина по уобичајеном начину писања:

$$RT \ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{4r_0^3 N}{a} \cdot \frac{\bar{\phi}}{2r_0^2} = \frac{4M\sigma}{ar}$$

где је N Loschmidt-ов број, M молекуларна тежина и ρ густоћа.

Сви ови изводи односе се наравно како на тро- тако и на дводимензионалне кристале. Код дводимензионалних кристала је дводимензионална површина, само по себи разумљиво, ивична страна, а $\bar{\phi}$ се односи на један ивични ред.

Од многих интересантних закључака, који чисто формално произлазе из овог начина посматрања, нека буде овде следеће истакнуто, да наиме околина равнотеже једног тродимензионалног кристала према самим кристалним ивицама мора заиста да буде пресићена (3, 5, 7). Пошто је околина равнотеже дефинисана средњим радом одвајања једне од горњих највиших површинских мрежастих равни кристала, и пошто из чисто геометриских разлога средњи рад одвајања за један ивични ред једне такве мрежасте равни је увек већи него што мора да испадне само $\bar{\phi}$ површинске мрежасте равни, то речено произлази без даљег. Сасвим природно, произлази из тога да разлагању сваке површинске мрежасте равни претходи велики број неуспелих процеса разлагања, док случајно, једном разлагање није тако далеко отишло, да сада даље разлагање вероватније испада него ли поновно изграђивање. У томе лежи на крају крајева и смисао као и образложење дводимензионалних клица, које тако велику улогу играју при аналитичком третирању процеса изграђивања или разлагања на кристалним површинама. Лакше је било сазнати, и стога се то раније десило, да растење мора ићи преко слагања појединих саставних делића, који су самоврло лабаво везани за кристалну површину, тако да је изграђивању једне нове мрежасте равни исто тако морао предходити велики број неуспелих таквих процеса.

Пошто је срачунат облик равнотеже, који одговара једном датом $\bar{\phi}$ а самим тим и клица, лако је израчунати и рад око стварања клице. Ово израчунавање рада настаје наиме директним сумирањем осцилација слободне енергије свих саставних делића, који клицу стварају. Нека буде још примећено, да је сама клица потпуно дефинисана са $\bar{\phi}$ - вредношћу. Међутим не постоји за сваку поједину $\bar{\phi}$ - вредност један

кристал, који би са паром чији је притисак јасно са $\bar{\varphi}$ одређен, могао бити тачно у равнотежи (3, 7).

Знатно је теже рачунски сазнати колико се често стварају клице. У заједници са Каишев-ом први добивени изрази (3, 6) показали су скоро потпуно слагање са оним које даје Volmer (10), и то како за тро- тако и за дводимензионални случај (линеарна брзина кристализације). Тако добивени изрази који показују колико се често стварају клице, садрже фактор $e^{-F\sigma/3kT}$ односно $e^{-Lx/2kT}$, где $F\sigma/3$ значи рад око стварања тродимензионалне клице ($F\sigma$ је површинска енергија) а $Lx/2$ значи рад око стварања дводимензионалне клице (Lx је ивична енергија).

У вези овог извода још тачније су извели Becker и Döring (11) колико се често стварају клице. Они су директно алгебарски решили настале једначине са разликама, т.ј. не идући заобилазним путем преко диференцијалних једначина и њиховим интегрисањем, и тако доспели бар принципно до апсолутних вредности које показују колико се често стварају клице.

Овде нека буду поменуте још две суседне области, на којима се може са успехом применити горња методика. С једне стране могуће је Ostwald-ово правило степена у случају полиморфних модификација потпуно свести на прорачунавање колико се често стварају клице, при чему је лако предвидети све могуће случајеве (12) С друге стране могуће је на сличан начин третирати нарашћивање страних кристала, један на други, бар у случају када постоји извесно структурно слагање између већ постојеће и ново настале мреже (13). Овом приликом добивена сазнања много су допринела разјашњењу односа код Grimm-ових и код т. зв. аномалних мешаних кристала (14).

II.

Сада би хтео опширније да говорим о могућностима, које нам даје теорија о растењу кристала, и да на основу облика растења хомеополарних кристала проценим силе које дејствују између различито удаљених саставних делића мреже ових кристала.

Код хетерополарних кристала, бар код оних једноставног типа АВ, коме припадају и кристали NaCl-типа, облик

равнотеже (због Coulomb-ових одбијања између јона са истим набојима) је увек један једноставни кристалографски облик. При познатим огледима кугластог растења Spragenberg-a и Neuhaus-a (15) површине које не припадају облику равнотеже, а које интермедијарно настају за време растења на NaCl-кристалима, који су углачани у облику кугле, нису никада потпуне. Оне претстављају поља субиндивидуа, која су ограничена једином површином облика равнотеже 100, чији степен „огрубљења“ (појачања) временом може само да се повећа (16, 17, нарочито 18).

Слика коју пружају хомеополарни кристали битно се разликује од горње. Код ових кристала имамо, ако не узмемо у обзир Born-ове силе, само привлачне силе, чије се дејство строго математички до у бесконачност пружа. Стога се добија за облик равнотеже једног „бесконачно“ великог хомеополарног кристала, такав, који је ограничен са бесконачно много површина, т.ј. кристална површина не може никада показати ивице и углове. Овај услов теорије је притом потпуно независан од тога, колико опадају са удаљењем силе које дејствују између саставних делића кристала. Последње условљава само релативно проширење површина. Ако кристал није бесконачан, мада увек још врло велики, то отпада бесконачно много граничних површина бесконачно великог кристала и коначни облик равнотеже показује само један одређен број граничних површина. Са њиховим опадањем надаље се сукцесивно уједноставља коначни облик равнотеже (3, 7 упореди такође 19).

О тачности овог закључка може се лако осведочити на основу следећег разматрања. Са опадањем кристала расте као што је познато притисак сублимације, што је у вези са одговарајућим смањењем $\bar{\varphi}$ -вредности. Једна одређена површина прећи ће у један једини саставни делић управо при оном притиску паре (дакле када на њено место остане угао), при коме ће $\bar{\varphi}$ који одређује притисак паре бити раван раду одвајања одговарајућег угаоног саставног делића.

Када би било могуће одредити притиске пара, при којима извесан број површина управо нестаје, тиме би се истовремено могли одредити и радови одвајања различитих угаоних саставних делића. Разлагањем ових радова одвајања на

поједине делове, који потичу од различито удаљених суседних мрежа, могли би се тада ближе проценити и поједини делови.

На жалост на овај начин то није могуће, пошто се већ одговарајући облици равнотеже сами могу тешко посматрати, а да не поменемо поједине угаоне саставне делиће, које управо и треба посматрати. Ка циљу нас доводи тек детаљна анализа постојећих односа између облика растења и облика равнотеже хомеополарних кристала.

О понашању различитих површина једног хомеополарног кристала поменућемо у изводу следеће (7). Све површине које припадају облику равнотеже, расту преко стварања дводимензионалних клица. При притиску паре, при коме једна дата површина не припада више облику равнотеже она престаје да расте преко стварања таквих клица. Дводимензионалне клице прелазе (скупе се) у једnodимензионалне клице или у клице без димензија. То међутим не значи да дводимензионални облици више не настају. Изграђивање поред већ сложених саставних делића и у овом случају остаје повољније; ако су на пр. клице на једној датој површини једnodимензионалне, то је једnodимензионални рад стварања клице мањи ако ред иде уздуж поред већ постојећег. Битно је, да су брзине растења површина, које не расту преко стварања дводимензионалних клица, т. ј. површине које не припадају облику равнотеже, уопште чак знатно веће и од оних површина облика равнотеже које најбрже расту. С друге стране брзине растења ових површина не могу се више битно међусобно разликовати, пошто су оне све у стању, практично да при саједине све молекуле које потичу из гасне фазе.

Једна површина која не припада облику равнотеже може још и да „огруби“ (појача). Појавом осцилације могу наине да настану степени, који код већег пресићења увек постају „грубљи“ (појачани), тако рећи расту у гасној фази. Поједини степени или субиндивидуе су ограничени површинама облика равнотеже, и њихово растење биће вероватно лобољшано кретањима молекула, који су на њима самима адсорбовани у смислу Volmer-овом; — настале мрежасте равни на празним угловима и ивицама могу брже да расту на рачун придошлих адсорбованих молекула. С обзиром на појаве „грубљења“ (појачања), понашање ових површина које не припадају облику равнотеже је слично оним површинама, које не при-

падају облику равнотеже хетерополарних кристала. Разлика постоји углавном у томе, да се овде „огрубљења“ (појачања) принципијелно одстрањују смањењем пресићења, односно испаравањем при врло малом пресићењу.

Ако имамо кристал, који је у паровитој фази настао и довољно велики постао, тако да се може посматрати његово даље растење на рачун његове пресићене паре, онда важи следеће. На таквом једном кристалу могу да настану само површине, које се већ налазе при одговарајућем облику равнотеже, т. ј. при облику равнотеже, који је подређен постојећем притиску паре. Само се по себи разуме да ће површински садржај уопште бити знатно већи него ли при облику равнотеже. Исти површински садржај имаће само оне површине, које још увек припадају облику равнотеже а поседују највеће брзине растења, т. ј. површине о којима се управо односи ово разматрање. Такав облик растења може се целисходно назначити као крајњи облик, и увиђа се да је он исто тако неупотребљив за постигнуће жељеног циља као и сам облик равнотеже.

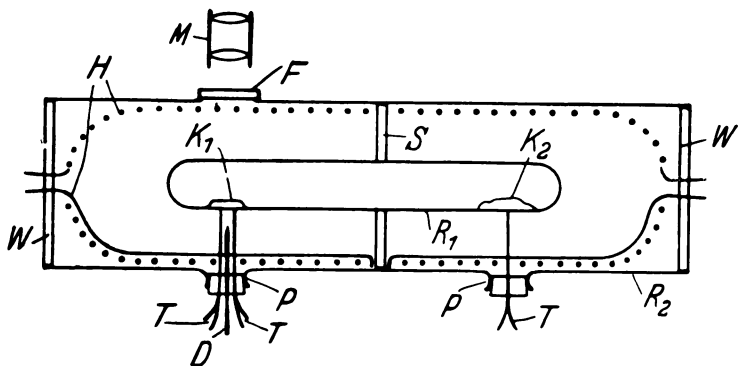
Ако се узме један једнокристал таквог облика, да он показује још велики број површина, које не припадају облику равнотеже а који са свих страна опкољавају све површине облика равнотеже, то ће се при растењу добити потпуно друга слика. Сада су све површине облика равнотеже опкољене површинским областима, које брже расту од њих самих. Све површине облика равнотеже, постижу на овај начин при растењу па и најбрже, много већи површински садржај а, тиме и могућност посматрања. Површинске области са своје стране само ће се неприметно разликовати у њиховој брзини растења, у толико више пошто оне обично „огрубе“ (појачају). Ако у идеалном случају пођемо од једног заобљеног једнокристала, то ће све области „огрубети“ (појачати се), пошто стварају субиндивидуе које ће бити ограничене са одговарајућим површинама облика равнотеже. Са изузетком области зона, у којима се налазе површине облика равнотеже, субиндивидуе ће притом штрчати са угловима. Области у оквиру самих зона при „огрубљењу“ (појачању) ствараће притом само степенасте траке без углова који штрче. Стога би требало да се оне по рефлексији светлости јасно разликују од околине.

На основу посматрања притиска пара при којима не-

стају извесне такве траке зона, могуће је спровести процену, која није била могућа на бази нестајања појединих површина. У специјалном случају могуће је, на основу одређивања најмањег пресићења, код кога се још није појавило извесно настајање трака у зони, проценити горњу границу удела даљих мрежних суседа по вредности рада одвајања $\varphi'_{1/2}$ из положаја полукристала, што претставља већ само по себи податак од велике важности.

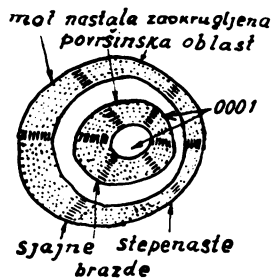
На жалост типични хомеополарни кристали због њихових осталих особина до сада нису могли бити искоришћени за овакве покушаје.

По овој методи до сада су испитани само Cd-кристали. Срећом понашају се метални кристали при њиховом растењу из паре, тако, да њихово понашање потпуно одговара понашању хомеополарних кристала (21). По моме налогу, извео је Е. К. Р а р е д покушаје и добио Cd-једнокристале, који су имали само основну површину, при чему је ова са свију страна била опкољена једном заобљеном површинском облашчу (20). Један такав једнокристал настао је на одређеној температури T_1 на рачун паре, који даје једна поликристална Cd маса на константно држаној нешто вишој температури T_2 . Услови огледа су шематски приказани на сл. 3. Евакуисана а потом затопљена стаклена цевчица садржи у једном крају једнокристал жељеног облика, а у другом крају поликристалну масу. Сама цевчица налази се у једној пећи, чије се две половине за време целог трајања огледа одржавају на константним температурама T_1 и T_2 .



Сл. 3.

Овде ћемо сасвим укратко саопштити резултате. Најмања температурска разлика, при којој су изведени огледи растења износила је $T_2 - T_1 = 8^\circ$ на $T_1 = 300^\circ \text{C}$. Притом су примећене око 1 часа пошто је почео оглед, само траке у зонама у којима леже површине 0001, $10\bar{1}1$ и $10\bar{1}0$. Пошто се не појављују траке у другим зонама, из тога јасно произлази да не настају никакве површине, које би указивале на дејство следећих или више удаљених мрежних суседа. Кад би постојало наиме једно такво дејство, то би се најмање морала појавити површина $11\bar{2}0$ (површина призме другог реда), што би довело до појаве исто тако великог броја трака, које би се налазиле тачно између осмотрених трака. У овом случају имамо заиста крајње фини доказ, да би могли утврдити почетак утицаја идућег суседа. На сл. 4 је шематски приказан један такав Cd-једнокристал, како он изгледа после огледа растења.



Сл. 4.

Горњу границу удела другог идућег суседа од $\varphi_{1/2}$ -вредности, могуће је на следећи начин одредити. Ако обележимо са φ_1 рад одвајања једног саставног делића од првог идућег, и са φ_2 овога од другог идућег суседа и обележимо још са ψ рад одвајања једног угаоног саставног делића облика који показују само површине 0001, $10\bar{1}1$ и $10\bar{1}0$, то се добија ако узмемо у обзир само прве две врсте суседа (3, 5, 7, 19):

$$\begin{aligned}\psi &= 6\varphi_1 + 2\varphi_2 \\ \text{и } \varphi_{1/2} &= 6\varphi_1 + 3\varphi_2.\end{aligned}$$

Али важи још и однос

$$\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{pT_1a} = k T_1 \ln \frac{p_{T_1a}}{p_{T_1\infty}} \gtrsim \varphi_2,$$

где је $p_{T_1\infty}$ притисак паре довољно великог Cd-кристала на температури T_1 , а p_{T_1a} значи притисак паре који влада у околини кристала. Код малих пресићења практично се може ставити да је $p_{T_1a} = p_{T_2\infty}$, према томе горњи се однос може на следећи начин написати:

$$\varphi_2 = \lesssim k T_1 \ln \frac{p_{T_1 \infty}}{p_{T_1 \infty}}.$$

Ако се употреби још и Clausius-Clapeyron-ова једначина и следећи приближни односи између $\varphi_{1/2}$ и λ_T (атомска топлота испаравања), зашта се захваљујем г. Volter-у на овом приватном још необјављеном саопштењу,

$$N \varphi_{1/2} = \lambda_T + \frac{1}{2} RT,$$

то се најзад добија за удео од $\varphi_{1/2}$ -вредности (овај део ради краткоће обележићемо са $\Delta \varphi_2$), других идућих (и више удаљених) мрежних суседа. следећи израз, који нам међутим даје само њену горњу границу:

$$\Delta \varphi_2 = \frac{3 N \varphi_2}{N \varphi_{1/2}} \lesssim \frac{3 \lambda_T}{\lambda_T + \frac{1}{2} RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}.$$

Ако ставимо за λ_T ($T = 577^\circ$ апс. 26317 кал.) (22) и за $\Delta T = 8^\circ$, добија се најзад

$$\Delta \varphi_2 \lesssim 0,041 = 4,1\%.$$

Пада у очи да је удео других идућих суседа већ код овог пресићења, који није врло мали, знатно мањи него што би то одговарало једном смањењу сила које делују између атома са 7-мом потенцом удаљености.

Да би горњу границу $\Delta \varphi_2$ даље снизили, односно проценили удео који припада само другом идућем мрежном суседу, морали би се извести одговарајући огледи са Cd при још мањим пресићењима. Било би међутим по мом мишљењу од врло велике важности применити ову методу такође и на друге кристале.

На крају рећи ћу нешто и о претпоставкама на основу горњег рачуна. Главна претпоставка почива на томе, да се сматра да везе између атома не утичу једна на другу т. ј. да веза између два саставна делића зависи само од удаљености у мрежи а никако од присуства саставних делића у сусеству. Напротив, од сасвим је подређеног значаја, да ли су сви идући суседи на исти начин везани, што би по напред реченој претпоставци у случају кугластог слагања било потребно.

Cd-мрежа као што је познато не може се строго сматрати да је кугласто сложена, и стога морамо разликовати,

строго узевши, у положају полукристала између три прве везе које делују у границама мрежасте равни основе и оне три које дејствују према доњим мрежастим равнима. Једна таква подела не би уопште ништа мењала у горњем рачуну, јер угаони саставни делић који је служио за основу рачуну има исте три и три прве везе, као и саставни делић у положају полукристала.

Ради даљег развијања овде третираних проблема, било би без сумње од исто толико великог значаја, да се хомеополарно понашање металних кристала при растењу из паре, теориски детаљније образложи. Остаје још да се покаже, зашто или уколико су таквом третирању, које је остварено за хомеополарне кристале, приступачни и кристали метала.

Литература.

1. A. Smekal, Handbuch d. Physik von Geiger-Scheel, 2. Aufl. Berlin 1933, 24 Bd., 2 Hälfte, стр. 795.
2. K. Spangenberg, Handwörterb. d. Naturwiss., 2. Aufl, Jena 1934, Bd. 10, стр. 362.
3. I. N. Stranski, Travaux du Congrès jubilaire Mendeléeв 1934, II. Moskva и Leningrad 1937, стр. 183; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Phys. Ztschr. **36**, 393 (1935).
4. Н. Фукс, Успехи физических наук (руски) **15**, 496 (1935).
5. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ztschr. phys. Chem. B **26**, 100, 114, 312 (1934).
6. R. Kaischew u. I. N. Stranski, Ztschr. phys. Chem. B. **26**, 317 (1934); A **170**, 295 (1934).
7. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ann. d. Phys. **23**, 330 (1935).
8. R. Kaischew, Ztschr. Phys. **102**, 684 (1936).
9. I. N. Stranski, Ber. Wien. Akad. Wiss. **145**, 840 (1936); Monatsh. Chem. **69**, 234 (1936); I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ztschr. phys. Chem. B **35**, 427 (1937).
10. M. Volmer u. A. Weber, Ztschr. phys. Chem. **119**, 277 (1926); M. Volmer, Ztschr. Elektrochem. **35**, 555 (1929); M. Volmer u. M. Marder, Ztschr. phys. Chem. A. **154**, 97 (1931); H. Brandes u. M. Volmer, Ztschr. phys. Chem. A **155**, 466 (1931); M. Volmer u. W. Schultze, Ztschr. phys. Chem. A. **156**, 1 (1931).
11. R. Becker u. W. Döring, Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
12. I. N. Stranski u. D. Totomanow, Ztschr. phys. Chem. A **163**, 399 (1933).
13. I. N. Stranski, Ztschr. phys. Chem. A **142**, 453 (1929); Bodenstein-Festb., 230 (1931); I. N. Stranski u. L. Krastanow, Ber. Wien. Akad. Wiss. **146**, 797, (1938); Monatsh. Chem. **71**, 351 (1938).
14. H. Seifert, Fort-

schr. Min. Krist. u. Petr. **19**, 103 (1935); **20**, 324 (1936); **22**, 185 (1937). 15. K. Spangenberg, Neues Jahrb. Min., Mügge-Festb. A. **57**, 1197 (1928); A. Neuhaus, Ztschr. Krist. **68**, 15 (1928). 16. W. Kossel. Nachr. Götting. Ges. Wiss., 135 (1927); Leipziger Vorträge **1928**, 1; Probl. mod. Physik, Herausg. von P. Debye, Leipzig 1928; Naturwiss. **18**, 901 (1930); Ann. Phys. **21**, 475 (1934). Упореди нарочито М. Volmer, Ann. Phys. **23**, 44 (1935) као и полемику која следује између Kossel-а и Volmer-а. 17. I. N. Stranski, Ztschr. phys. Chem. A **136**, 259 (1928). 18. I. N. Stranski, Ztschr. phys. Chem. B, **17**, 127 (1932). 19. I. N. Stranski, Ztschr. phys. Chem. B **11**, 342 (1931); I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ztschr. Krist. **78**, 373 (1931); I. N. Stranski u. L. Krastanow, Ztschr. Krist. **83**, 155 (1932); I. N. Stranski, R. Kaischew u. L. Krastanow, Ztschr. Krist. **88**, 325 (1934). 20. I. N. Stranski, Ztschr. phys. Chem. B **38**, 451 (1938). 21. M. Straumann, Ztschr. phys. Chem. B **13**, 317 (1931); **19**, 64 (1932); **26**, 246 (1934); **30**, 132 (1935); Ztschr. Krist. **89**, 487 (1934); P. A. Anderson, Phys. Rev. **40**, 596 (1932). 22. K. K. Kelley, U. S. Depart. of the Inter. Bureau of Mines, Bull. **1935**, 383; упореди Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. 3 Erg. Bd. 3. Teil, Berlin 1936, стр. 2711.

Софија, Универзитет, Институт за физичку хемију.

Примљено 15 априла 1938 г.

Бинарни системи састављени из халогенида сумпора, фосфора, арсена, антимона, бизмута, калаја и алуминијума ¹⁾

од

Н. А. Пушина и Ј. Макуца.

Дијаграми стања бинарних система наведених у овом раду, израђени су помоћу методе термиске анализе. За сваки систем израђена је крива охлађења, а сем тога у многим случајевима одређена је, ради контроле, температура потпуног топљења кристализоване смеше. Ниске температуре постигнуте су хлађењем са чврстом угљеном киселином или течним ваздухом, а мерење су помоћу термоелемента и галванометра.

У доњој табlici значе:

t_1 — температуру издвајања првих кристала или температуру потпуног топљења смеше;

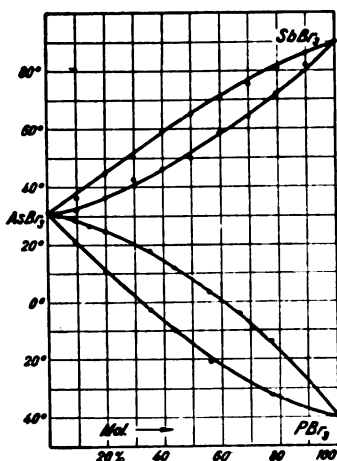
t_2 — температуру потпуне кристализације смеше;

z — трајање кристализације на температури потпуне кристализације, израчунато за 1 гр. смеше.

1. Арсен-трибромид + фосфор-трибромид.

Мол%	PBr ₃	0	4	9.5	14.5	20	35.5	44	56	66.5	77.5	100
t_1		31	30	28.5	26.5	24.5	17.5	12	-3.5	-4	-14	-40
t_2		—	—	21	—	10.5	-2.5	-10	-21	—	-32	—

¹⁾ Од 21 бинарних система, који су наведени у овом чланку, 17 је израђено 1925/26 године у Заводу за физичку хемију Универзитета у Загребу. Несрећним случајем изгубио је г. Макуц све забелешке и цртеже, који се односе на овај рад. Прошле године пронађен је атлас са дијаграмима, на основу којих је исписан текст овог чланка. Резултати испитивања система P-Br, који је такође израђен 1925/26 године, биће засебно публиковани. Систем SnBr₄+AlBr₃ израђен је 1936 године у Београду, у сарадњи са г. И. Јелисавчићем, а системи SnBr₄+SbBr₃, SnBr₄+BiBr₃ и SnBr₄+AlBr₃ 1937 године у сарадњи са г-цом Л. Михајловић.



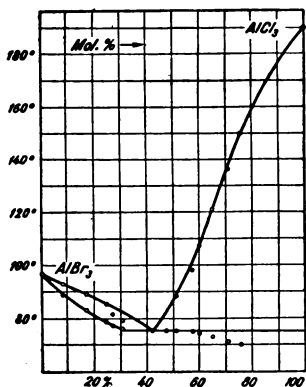
Сл. 1.

Дијаграми топљења система:
AsBr₃ + PBr₃ и AsBr₃ + SbBr₃.

Од свих испитаних система, само у два, и то у системима AsBr₃ + PBr₃ и AlBr₃ + AlCl₃, примењено је стварање чврстих раствора. Систем AsBr₃ + PBr₃ (сл. 1) може да служи као типичан пример чврстих раствора, када се обе компоненте мешају у кристалном стању у сваком односу (тип счвршћавања I по Roozeboom-у). Дијаграм стања овога система сличан је дијаграму система арсен-трибромид + антимон-трибромид²⁾, који је ради упоређења наведен на истој сл. 1. Из цртежа се види да арсен-трибромид ствара са својим најближим аналозима непрекидан низ чврстих раствора.

2. Алуминијум-хлорид + алуминијум-бромид.

Mol^0/o	$AlBr_3$	0	24	29	35	40	42.5	49	
t_1		190	150	136	121	107,5	98	88	
t_2		—	70	71	73	74	75	75	
z		—	0.9	1.0	1.1	1.5	2.4	3.1	
Mol^0/o	$AlBr_3$	52.5	58.5	69.5	73	75.5	83	91.5	100
t_1		—	75	79	81.5	85.5	89	93	97
t_2		75	75	76	77	78.5	83	89	—
z		4.3	—	—	—	—	—	—	—



Сл. 2.

Дијаграм топљења система:
AlCl₃ + AlBr₃.

Чврсти раствори ограничене концентрације примењени су у смешама AlCl₃ + AlBr₃. Овај систем испитао је у своје време В. Избеков²⁾, који је одредио само криву liquidus-а. Као што се види из нашег дијаграма (сл. 2), у кристалном алуминијум-бромиду се раствара око 30 мол. % алуминијум-хлорида, док алуминијум бромид, изгледа, не ствара чврсте растворе у алуминијум-хлориду: еутектичка кристализација примењена је у свим испитаним смешама које су садржавале 47,5 и више

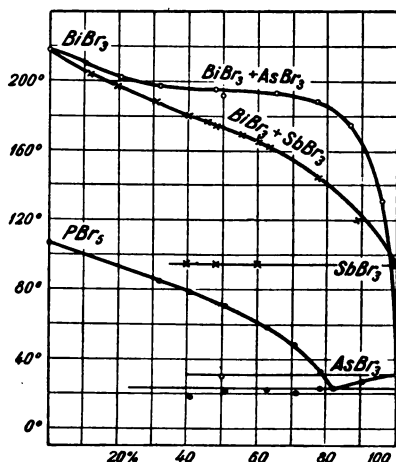
²⁾ N. Puschin u. S. Löwy, Ztschr. anorg. allg. Chem. 150 (1925) 167,

²⁾ W. Izbekow, Ztschr. anorg. allg. Chem. 143 (1925) 82.

мол % AlCl_3 . Изнад 150° алуминијум-хлорид знатно испарава, тако да је интервал $75\text{--}100$ мол % AlCl_3 остао код нас не-испит н.

3. У системима $\text{AsBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{PBr}_3$, могло би се, по аналогији са системима $\text{AsBr}_3 + \text{PBr}_3$ и $\text{AsBr}_3 + \text{SbBr}_3$, очекивати стварање чврстих раствора. Међутим огледи нису потврдили очекивања. Како ова три, тако и сви остали даље наведени системи, претстављају у кристалном стању само механичке смеше. У њима није примећено стварање ни чврстих раствора ни одређених једињења.

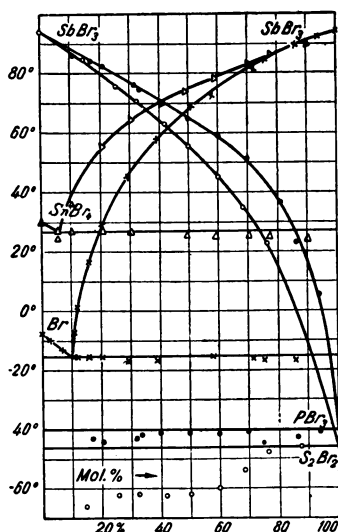
Сви доле наведени системи могу бити подељени на две групе. У прву групу спадају системи $\text{AsBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{BiBr}_3$ (сл. 3), $\text{SbBr}_3 + \text{PBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$ (сл. 4), $\text{PBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$ (сл. 5) и $\text{PCl}_3 + \text{SnCl}_4$ (сл. 6).



Сл. 3.

Дијаграми топења система:

$\text{BiBr}_3 + \text{AsBr}_3^{\text{ooo}}$ $\text{BiBr}_3 + \text{SbBr}_3^{\text{xxx}}$
 $\text{PBr}_3 + \text{AsBr}_3 \dots$



Сл. 4.

Дијаграми топења система:

$\text{SbBr}_3 + \text{PBr}_3 \dots$ $\text{SbBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2^{\text{ooo}}$
 $\text{SbBr}_3 + \text{SnBr}_4 \Delta \Delta \Delta$ $\text{SbBr}_3 + \text{Br}^{\text{xxx}}$

		$\text{AsBr}_3 + \text{BiBr}_3$									
Мол%	AsBr_3	0	10.5	20.5	32	48	50	65.5	77	87	96 100
t_1		218	210	202	197	195	191.2	193.5	188.5	175	136 31
t_2		—	—	—	—	—	30.3	—	—	—	—

SbBr₃ + BiBr₃

Мол% SbBr ₃	0	11.5	19.5	31	40	45.5	48	55.5	60	63.5	77.5	89	100
t ₁	218	204	197	188	180	177	174	169	165	163	145	120	94
t ₂	—	—	—	—	94	—	94	—	94	—	—	—	—

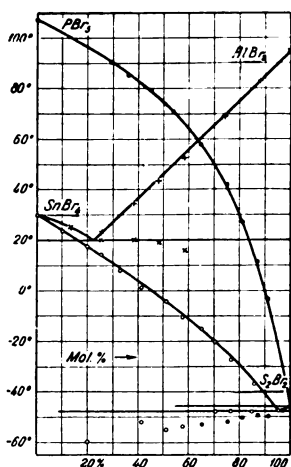
SbBr₃ + PBr₃

Мол% SbBr ₃	0	6	13.5	19	23	30	40
t ₁	—40	—5.5	+23	36.5	42	51	59
t ₂	—	—41	—43	—	—41.5	—40.5	—41.5
z	10.4	—	7.5	—	6.7	5.9	3.2

Мол% SbBr ₃	50	60	66.6	68.5	79	83	89	100
t ₁	65	70	74.5	76	82	84	86	94
t ₂	—41.5	—41.5	—42	—43	—44	—43	—	—
z	—	1.7	—	—	—	0.9	—	—

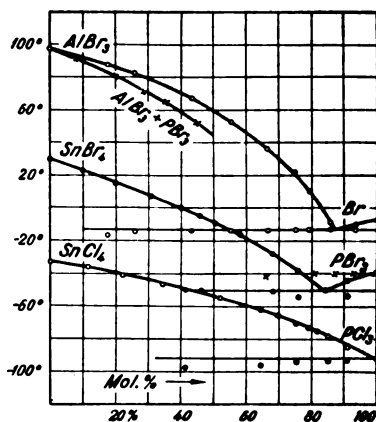
SbBr₃ + S₂Br₂

Мол% SbBr ₃	0	12.5	23.5	31.5	40	50	58	67.5	74.5	85.5	100
t ₁	—46	—	+22.5	34.5	45	55.5	63	70.5	75.5	84.5	94
t ₂	—	—46	—48	—54	—60	—62	—62.5	—62	—62.5	—66	—



Сл. 5.

Дијаграми топлења система:
 $PBr_3 + S_2Br_2 \cdots SnBr_4 + AlBr_3^{xxx}$
 $SnBr_4 + S_2Br_2^{ooo}$.



Сл. 6.

Дијаграми топлења система:
 $AlBr_3 + Br_2^{ooo}$ $AlBr_3 + PBr_3^{xxx}$
 $SnBr_4 + PBr_3 \cdots SnCl_4 + PCl_3^{ooo}$.

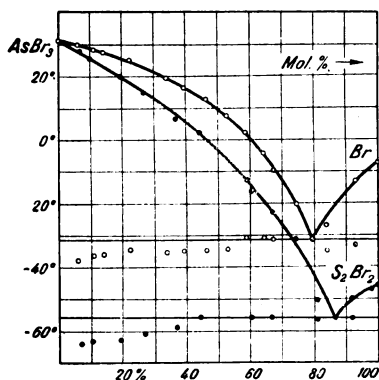
PBr₃ + S₂Br₂

Мол% S ₂ Br ₂	0	29.5	36.5	45	54	65	75.5	81.5	87.5	91.5	97	100
t ₁	107	90	85	79.5	70.5	58	42	27	11	—3.5	—	—46
t ₂	—	—	—	—	—	—53	—52	—50.5	—49.5	—50	—47.5	—

		SnCl ₄ +PCl ₅					
Мол% PCl ₅	0	11.5	22	34.5	41.5	52	64.5
t ₁	-33	-36.5	-41	-46.5	-49.5	-54.5	-62
t ₂	—	—	—	—	-97	—	-96
Мол% PCl ₅	70	75.5	79	82	85	91	100
t ₁	-65.5	-70	-73	-75	-78	-84.5	-92
t ₂	—	-94	—	—	-93.5	-93	—

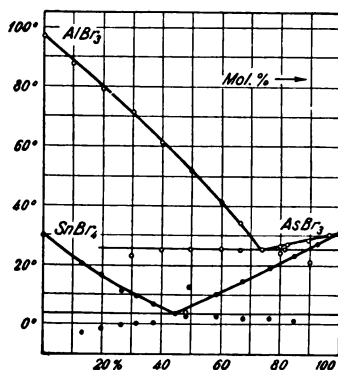
Свих шест система слични су међусобно у толико, што се њихова крива liquidus-а састоји из једне једине гране. У систему AsBr₃+BiBr₃ крива liquidus-а пружа се у интервалу 30—70 мол. % AsBr₃ скоро паралелно оси температуре, али притом се ипак не стварају два течна слоја. У системима SbBr₃+PBr₃, SbBr₃+S₂Br₂ и PBr₅+S₂Br₂ кристализација оне компоненте, која се топи на нижој температури, примећена је дуж целог дијаграма. Судећи према трајању потпуне кристализације смеша, исти је случај и у остала три система. Према томе може се тврдити да свих шест система претстављају у кристалном стању само механичке смеше.

4. У другу групу спадају једанаест система: AlBr₃+Br (сл. 6), AsBr₃+Br (сл. 7), SbBr₃+Br (сл. 4), SnBr₄+AlBr₃ (сл. 5), SnBr₄+PBr₃ (сл. 6), SnBr₄+AsBr₃ (сл. 8), SnBr₄+SbBr₃ (сл. 4), SnBr₄+S₂Br₂ (сл. 5), AsBr₃+AlBr₃ (сл. 8), AsBr₃+PBr₅ (сл. 3), и AsBr₃+S₂Br₂ (сл. 7).



Сл. 7.

Дијаграми топљења система:
AsBr₃ + Br⁰⁰⁰ AsBr₃ + S₂Br₂ ...



Сл. 8.

Дијаграми топљења система:
AlBr₃ + AsBr₃⁰⁰⁰ SnBr₄ + AsBr₃ ...

AlBr ₃ +Br						
Атом% Br	0	17.5	26	43.5	55.5	
t ₁	97	88	82.5	67.5	53	
t ₂	—	—17	—15	—14.5	—14.5	
z	—	1.2	1.9	5.4	7.1	
Атом% Br	66.5	75	79.5	86	93.5	100
t ₁	36	22	+10	—9	—10.5	—7.3
t ₂	—14	—13.5	—13.5	—13.5	—13.5	—
z	10.3	10.5	14.5	16.5	—	—

AsBr ₃ +Br								
Атом% Br	0	6	11	14	22.5	34.0	39.5	46.5
t ₁	31	30	28.5	27.5	25	19.5	16.5	12.5
t ₂	—	—38	—36.5	—36	—34.5	—35.5	—35	—35
z	—	0.5	0.9	1.2	1.8	—	6.0	—
Атом %Br	53	59	64.5	67.5	74.5	79.5	84	93
t ₁	7.5	2	—4.5	—10	—20.5	—31.5	—27	—13.5
t ₂	—34.5	—31	—31	—31.5	—31.5	—31.5	—35	—33.5
z	8.8	11.6	14	—	19	22.2	17.7	14

SbBr ₃ +Br								
Атом% Br	0	6.5	14	24.5	28	42	49	61
t ₁	94	92.3	89.5	84	81	72.5	69	57.5
t ₂	—	—	—20	—17	—16	—15.5	—18	—17
z	—	—	—	—	2.7	3.2	4.8	6.3
Атом% Br	71	79.5	84	88	89	93	97	100
t ₁	45	29	16.5	+1	—7.5	—13	—10	—7.3
t ₂	—17	—15.5	—15.5	—15.5	—15.5	—	—	—
z	9.5	—	14	15.3	—	—	—	—

SnBr ₄ +AlBr ₃									
Мол% SnBr ₄	0	11.4	25.5	41.1	51.6	61.4	74.1	86.5	100
t ₁	95	83	69	52.4	43.5	34.5	23	25	30
t ₂	—	—	12	16	19	20	20	18	—

SnBr ₄ +PBr ₃												
Мол% PBr ₃	0	10	20	31	40	46	51	58	68	76	84	91
t ₁	30	22.5	15	7	0	—5.5	—10	—17	—29	—38	—51	—45
t ₂	—	—	—	—	—	—50	—	—	—51	—54	—51	—54

SnBr ₄ +AsBr ₃							
Мол% SnBr ₄	0	7.3	15.2	23.5	32.4	41.8	51.9
t ₁	31	27	23.2	19	14.5	10.0	4.0
t ₂	—	—	1.0	2.0	2.0	2.5	2.5
z	—	—	0.4	0.3	0.95	1.0	1.4
Мол% SnBr ₄	55.1	62.6	68.4	73.2	80.4	86.8	100
t ₁	3.5	6.5	9.2	11.1	16.3	20.5	30
t ₂	3.5	0.2	0	—0.2	—1.5	—3.0	—
z	1.5	0.82	0.9	0.9	0.7	0.6	—

SnBr ₄ + SbBr ₃													
Мол%/о	SnBr ₄	0	9.9	22.3	29.9	40.9	50.8	59.7	69.6	79.5	89.5	94.2	100
	t ₁	94	90	86	83	78.5	74	70	64.5	55.5	36	24.2	30
	t ₂	—	24.5	25	25	25.3	25.7	—	26.2	27	27	27	—
	z	—	0.33	0.9	0.7	1.16	1.05	—	2.26	2.0	3.4	—	—
SnBr ₄ + S ₂ Br ₂													
Мол%/о	SnBr ₄	0	4.5	14	15	23			29.5		34.5		42
	t ₁	—46	—	—37	—	—27.5			—20.5		—15.5		—10.5
	t ₂	—	—47.5	—	—48	—48			—48		—54		—54
	z	—	30	—	16	—			7		—		—
Мол%/о	SnBr ₄	48.5		58.5	67	74.5			80		89.5		100
	t ₁	—4.5		+1	8	14			17.5		23.5		30
	t ₂	—55		—52	—	—			—60		—		—
	z	5		4	—	—			—		—		—
AsBr ₃ + AlBr ₃													
Мол%/о	AsBr ₃	0		10	20	30			40		50		60
	t ₁	97		87.5	79	71			61		51.5		41
	t ₂	—		—	—	23			25		25.5		25.5
Мол%/о	AsBr ₃	66.5		74	80	81.5			82.5		89.5		96.5
	t ₁	31		25.5	26.3	—			27		28.5		30.2
	t ₂	25		25.5	24	25.5			—		21		—
AsBr ₃ + PBr ₃													
Мол%/о	PBr ₃	0	9.6	17.5	21.5	29	37	49	59	68	100		
	t ₁	31	27.2	—	33	48	58	70.5	78.5	85	107		
	t ₂	—	—	23.5	23.5	20	22	21	18	15	—		
	z	—	—	30	—	12	7	4	3	2	—		
AsBr ₃ + S ₂ Br ₂													
Мол%/о	AsBr ₃	0	2	8	13.5			19	33		39.5		
	t ₁	—46	—47	—50	—			—50.5	—23		—16.5		
	t ₂	—	—	—56.5	—56			—56.5	—56		—56		
	z	—	—	—	—			35	—		15		
Мол%/о	AsBr ₃	41	55.5	63	73	80.5	90	93	100				
	t ₁	—13	+2	6.5	14.5	20	25.5	28	31				
	t ₂	—	—56	59	—61	—62	—63	—64	—				
	z	—	13	—	8	—	5	—	—				

У свима овим системима дијаграм се састоји из две
гране које се секу у еутектичкој тачки, а којој одговарају
следеће координате:

У систему AlBr₃ + Br: —13,5° и 88 атом-% Br;
AsBr₃ + Br: —31,5° и 79,5 „ „ Br;
SbBr₃ + Br: —15,5° и 90,0 „ „ Br;
SnBr₄ + AlBr₃: +20° и 26,0 мол. % AlBr₃;
SnBr₄ + PBr₃: —50,0° и 84,0 „ „ PBr₃;

$\text{SnBr}_4 + \text{AsBr}_3$	$+ 3,5^\circ$	и	45,0	мол. %	AsBr_3
$\text{SnBr}_4 + \text{SbBr}_3$	$+ 27,0^\circ$	и	6,0	"	SbBr_3
$\text{SnBr}_4 + \text{S}_2\text{Br}_2$	$- 47,5^\circ$	и	95,5	"	S_2Br_2
$\text{AsBr}_3 + \text{AlBr}_3$	$+ 25,5^\circ$	и	26,0	"	AlBr_3
$\text{AsBr}_3 + \text{PBr}_5$	$+ 23,5^\circ$	и	17,5	"	PBr_5
$\text{AsBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$	$+ 56,0^\circ$	и	86,5	"	S_2Br_2

У свих једанаест система еутектичка кристализација била је јасно видљива дуж целог дијаграма. Према томе и овде се у кристалном стању стварају само механичке смеше.

Узимајући у обзир хемиске особине алуминијума и арсена, могло би се очекивати стварање молекуларног једињења из меша AlBr_3 и AsBr_3 . Ово очекивање није се потврдило.

За антимоно је познат цео низ молекуларних једињења, деривата антимоно-пентабромида, као што су $\text{KSbBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiSbBr}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ итд., која су добили R. F. Weinland и C. Feige⁴⁾ у облику црних кристалних плочица, или на пример $\text{H}_2\text{SbBr}_7 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ које су добили A. Rosenheim и W. Stellman⁵⁾. Међутим у слободном стању кристални антимоно-пентабромид не постоји, као што се види из дијаграма стања система $\text{SbBr}_3 + \text{Br}$ (сл. 4). Исто тако не постоји у кристалном стању слободни арсен-пентабромид, као што се види из дијаграма стања систем $\text{AsBr}_3 + \text{Br}$ (сл. 7). Оба последња система проучили су пре неколико година W. Biltz и K. Jeep⁶⁾. Наши дијаграми врло су слични њиховим. Дијаграми стања система $\text{AlBr}_3 + \text{AsBr}_3$ проучили су Kendall, Krittenden и Miller⁷⁾, а после тога В. Избеков⁸⁾. Три дијаграма овог система, међусобно слична у главном, мало се разликују у положају еутектичке тачке.

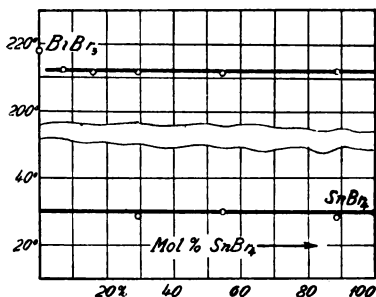
На основи мерења коефицијента распоређивања брома између различитих раствора алуминијум-трибромида, дошао је до закључка E. A. Dancaster⁹⁾ да постоји виши халогениди алуминијума: AlBr_9 и AlCl_8Br_6 . Из дијаграма стања (сл. 6) види се да у кристалном стању слободни виши халогениди алуминијума не постоје.

⁴⁾ R. F. Weinland и C. Feige, Ber. **36** (1903) 247. ⁵⁾ A. Rosenheim и W. Stellman, Ber. **34** (1901) 3377. ⁶⁾ W. Biltz и K. Jeep, Ztschr. anorg. allg. Chem. **162** (1927) 43. ⁷⁾ J. Kendall, E. Krittenden а. H. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** (1923) 963. ⁸⁾ W. Izbekow, l. c. ⁹⁾ E. A. Dancaster, Journ. Chem. Soc. **125** (1924) 2039; Journ. phys. Chem. **36** (1932) 1721.

5. Калај-тетрабромид + бизмут-трибромид.

Мол% SnBr_4	0	7.5	13.4	16	29.3	37.5	54.5	88.5	95	100
t_1	218	212	—	211.5	211.8	211	211.5	212	211	30
t_2	—	—	28.5	—	29	27	30	28.5	—	—

Калај тетрабромид се мало раствара у бизмут-трибромиду, у сваком случају мање од 7,5 мол % (сл. 9). Растворљивост пак бизмут-трибромида у калај-тетрабромиду, ако уопште постоји, врло је незнатна. У течном стању обе супстанце се не мешају и стварају два слоја. Температура кристализације доњег слоја, који је богат бизмутом, износи 212° , горњег пак слоја близу је температури кристализације чистог калај-тетрабромида.



Сл. 9.

Дијаграм топљења система
 $\text{BiBr}_3 + \text{SnBr}_4$.

6. Алуминијум-трибромид + фосфор-трибромид.

Мол% PBr_3	0	8	20	28.5	35.5	45	66.7	81	87.5	93	95.5	100
t_1	97	92	80.5	71	65	52	—	—	—	—	—	-40
t_2	—	—	—	—	—	—	-41.5	-40	-40	-40	-40	—
z	—	—	—	—	—	—	5.4	11	12.4	13.2	—	—

На основи хемиских особина алуминијум-трибромида и фосфор-трибромида могло би се очекивати стварање одређеног једињења из смеше ових супстанца. Комплексе таквог једињења са метилбромидом и етиленбромидом добио је у своје време В. Плотников¹⁰⁾ у облику једињења са добро израженом температуром топљења: $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ($F: 160^\circ$) и $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ($F: 134^\circ$). Али питање, да ли постоји у слободном стању кристално једињење алуминијум-трибромида са фосфор-трибромидом, остаје и сада неразјашњено. У смешама, које садрже више од 50 мол. % PBr_3 , и поред свих настојања, нисмо успели да изазовемо примарну кристализацију, као што није успео у своје време ни Кендалл¹¹⁾ са сарадницима. Због тога нисмо могли да про-

¹⁰⁾ В. Плотников, Журн. Рус. Физ.-Хим. Общ. **48** (1923) 1891.

¹¹⁾ J. Kendall, F. Krittenden a. Miller, loc. cit.

учимо криву liquidus-а у интервалу 50—100 мол. % PBr_3 (сл. 6). Потпуна кристализација у овом интервалу настаје на температури — 40° , на којој се према томе издваја чист PBr_3 . Температуру потпуне кристализације у интервалу 0—50 мол. % PBr_3 нисмо успели да одредимо; на нижим температурама стварале су се стакласте масе.

Извод.

Методом термиске анализе испитани су дијаграми стања 21 бинарних система, који су састављени из хлорида и бромида сумпора, фосфора, арсена, антимона, бизмута, калаја и алуминијума. Доказано је да:

1. арсен-трибромид ствара са фосфор-трибромидом непрекидан низ чврстих раствора, а да је растворљивост алуминијум-трихлорида у кристалном алуминијум-трибромиду ограничена концентрацијом од 30 мол. % алуминијум трихлорида.

2. У системима $\text{AsBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{PBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$, $\text{PBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$ и $\text{PCl}_3 + \text{SnCl}_4$ крива liquidus-а се састоји из једне гране, а у системима $\text{AlBr}_3 + \text{Br}$, $\text{AsBr}_3 + \text{Br}$, $\text{SbBr}_3 + \text{Br}$, $\text{SnBr}_4 + \text{AlBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{PBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{AsBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{SbBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{S}_2\text{Br}_2$, $\text{AsBr}_3 + \text{AlBr}_3$, $\text{AsBr}_3 + \text{PBr}_3$ и $\text{AsBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$ из две гране, које се секу у еутектичкој тачки.

3. Ни у једном систему набројаном у тачки 2, није примећено стварање ни чврстих раствора ни одређених једињења у кристалној фази.

4. Калај тетрабромид и бизмут-трибромид стварају два слоја који се не мешају.

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

Zusammenfassung.

Binäre Systeme, zusammengesetzt aus Halogeniden des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Zinns und Aluminiums.

von

N. A. Pušin und J. Makuc.

Mit Hilfe der Methode der thermischen Analyse wurden die Zustandsdiagramme von 21 binären Systemen, zusammengesetzt aus den Chloriden und Bromiden des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Zinns und Aluminiums untersucht.

1) Arsentribromid bildet mit Phosphortribromid eine ununterbrochene Reihe von festen Lösungen. Die Löslichkeit des Aluminiumchlorids im kristallisierten Aluminiumbromid ist begrenzt durch die Konzentration von 30 Mol% Aluminiumtrichlorid.

2) In den Systemen $\text{AsBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{BiBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{PBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$, $\text{PBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$, und $\text{PCl}_3 + \text{SnCl}_4$ besteht die Liquiduskurve aus einem einzigen Ast und in den Systemen $\text{AlBr}_3 + \text{Br}$, $\text{AsBr}_3 + \text{Br}$, $\text{SbBr}_3 + \text{Br}$, $\text{SnBr}_4 + \text{AlBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{PBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{AsBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{SbBr}_3$, $\text{SnBr}_4 + \text{S}_2\text{Br}_2$, $\text{AsBr}_3 + \text{AlBr}_3$, $\text{AsBr}_3 + \text{PBr}_3$ und $\text{AsBr}_3 + \text{S}_2\text{Br}_2$ aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte schneiden.

3) In keinem der im Punkte 2 angeführten Systeme kann in der Kristallphase weder das Bilden fester Lösungen, noch bestimmter Verbindungen beobachtet werden.

4) Zinntetrabromid und Wismuttribromid bilden zwei untereinander nicht mischbare Schichten.

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

Примљено 10 октобра 1938.

1. 1. 1.

2. 2. 2.

3. 3. 3.

4. 4.

5. 5. 5.

6. 6. 6.

7. 7.

8. 8. 8.

9. 9.

10. 10. 10.

11. 11.

12. 12. 12.

13. 13.

14. 14.

15. 15. 15.

16. 16.

17. 17. 17.

18. 18.

19. 19. 19.

20. 20.

21. 21. 21.

22. 22.

23. 23. 23.

24. 24.

25. 25. 25.

26. 26.

27. 27. 27.

28. 28.

29. 29. 29.

30. 30.

31. 31. 31.

32. 32.

33. 33. 33.

34. 34.

35. 35. 35.

Хидрометалуршка метода за добијање живе

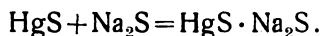
од

Властимира Ивковића.

Прерада живине руде — цинабарита — врши се данас по старом термиском начину, који се састоји у томе, што се руда претходно припремљена загрева у нарочитим пећима на температури око 500°, где под дејством ваздуха, креча или гвожђа, настаје издвајање живе. Овако издвојене живине паре кондензују се у специјалним уређајима и ту се поред металне живе, скупља и талог који се састоји углавном од праха из димних гасова, несагорелих дестилата горива, или битуминозних материја које су чести пратиоци живиних руда.

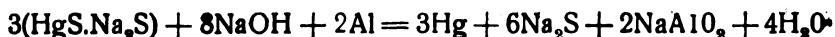
Овај начин добијања живе у принципу није претрпео никакве промене до данас, само што су пећи и постројења за кондензовање живиних пара данас веома усавершене, а исто тако и методе контролисања процеса производње. У најновијим пећима и постројењима за кондензовање, потрошња горива и губитци живе при кондензовању сведени су на најмању меру. Па ипак се данас већ увелико ради на изналажењу и усавршавању нових метода у фабрикацији живе. У новим методама изражава се тежња, да се досадашњи термиски начин замени увођењем електрохемиског, или хидрометалуршког начина.

На хидрометалуршком начину последњих година нарочито су радили Американци и Руси. И једни и други искоришћујући познату растворљивост сулфида живе — цинабарита — у натријум-сулфиду по реакцији:



Из овог раствора таложи се елементарна жива алуми-

нијумом. Овај се хемизам може преставити следећом једначином:



По резултатима које су објавили у засебној брошури И. Н. Плаксин и Ц. Е. Фишкова¹⁾ ова је метода већ изашла из делокруга лабораториског испитивања, а технички опити рађени у мањем обиму, претстављају прву примену ове методе у пракси. Није нам познато да ли се она сада искоришћује у Русији на велико.

Начин рада састоји се у томе, што се иситњена руда одређене гранулације поступа раствором натријум-сулфида и то на два начина. 1) По тако званом перколационом начину, креће се лагано раствор натријум-сулфида кроз слој руде који мирује; и 2) по агитационом начину руда се креће у одређеној количини раствора натријум-сулфида помоћу мешалица, или се цео суд у коме се ови налазе окреће, те се и на тај начин постиже мешање руде у раствору натријум-сулфида који не отиче.

И агитациони, као и перколациони начин ове хидрометалуршке методе, истиче три главна питања, од чијег решења зависи и успешност примене саме методе. А то су: гранулација руде, концентрација раствора натријум-сулфида и количина издвојене живе једним килограмом алуминијума.

Што се тиче гранулације у агитационом начину, може се говорити углавном о горњој граници крупноће зрна, поред којих можемо имати и ситнија у неодређеним количинама, па и прах до извесног процента. Проценат спрашене руде не сме бити толики да руда при агитацији образује тесто кроз које раствор тешко промиче. Иначе је брзина растварања цинабарита при сталним осталим условима већа што је руда ситнија.

Перколациони начин захтева руду без праха, а зрнца приближно исте величине, јер код овог начина слој руде је непомичан, а кроз њега се лагано креће раствор натријум-сулфида. Кад би руда имала праха, онда би се у маси обра-

¹⁾ И. Н. Плаксин и Ц. Е. Фишкова, Гидрометаллургия ртутных руд и концентратов, 1932.

зовао: непропустљив слој, или би се у њему изградили канали кроз које би циркулисао раствор и тиме наступило неравномерно протицање сулфида, а тиме би се и растварање цинабарита веома успорило.

Као најповољнију гранулацију за Никитовску живину руду Плаксин предлаже ону која пролази кроз сито од 10, а остаје на сити од 50 рупа на један цол.

Што се тиче концентрације натријум-сулфида, види се из Плаксинових радова да са истом расте и брзина растварања цинабарита до извесне границе (око 12%). Такође игра улогу и количина растварача, тако да је иста најповољнија кад је однос тежине руде према растварачу 1:3.

За извођење у пракси Плаксин предлаже концентрацију од 6% натријум-сулфида. Да би се спречила хидролиза двојне соли $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ и смањила оксидација Na_2S , Плаксин додаје натријум-хидроксида од 0,1—0,5% на количину употребљеног чврстог натријум-сулфида.

Кад су у питању концентрати живиних руда, онда треба радити са већом концентрацијом и количином раствора.

Издвајање живе из раствора натријум-сулфида представља се хемиском једначином која је раније наведена. Израчунати однос таложења живе алуминијумом по тој једначини јесте 11,56. Значи да би се једним килограмом алуминијума могло издвојити 11,56 килограма живе. Плаксин успева да једним килограмом алуминијума сталожити 6 килограма живе, од којих је 80% течна жива, а 20% прах (жива са нешто алуминијума).

Најбољи се резултати добијају кад се употребе спиралне струготине алуминијума. Овде је мешање веома важно и оно убрзава таложење неколико пута.

За нас је нарочито важно питање са колико се успеха може ова хидрометалуршка метода применити на наше цинабарите. Карактеристика наших познатих налазишта цинабарита јесте та, што су ова налазишта релативно слаба и удаљена једна од других, тако да се пренос слабих руда не рентира.

Подизање пећи и уређаја за термиску прераду цинабарита захтева велику количину живиних руда, макар и слабих, али на релативно малом простору, тако да пренос до места концентрације и прераде не оптерети сувише произ-

водњу. Инвестиције код термиске методе су велике и претстављају непокретне објекте.

Код хидрометалуршке методе напротив, инвестиције су мале и претстављају уређаје који се могу лако преносити од једног до другог налазишта, макар се ова налазила и на сасвим другом крају. Сем тога по овој методи могу се прерађивати и сасвим слабе руде без претходне концентрације.

По П л а к с и н у је производња живе по овој методи знатно јефтинија, а искоришћење живе из цинабарита без губитака. Према томе ова би метода за наше прилике била најподеснија, па смо у том циљу и вршили испитивања на живиној руди из Доње Трешњице — срез зворнички (десна обала Дрине) коју је из тог места вадио г. М и н и ћ на чему сам му веома захвалан.

Резултат хемиске анализе живине руде из Доње Трешњице у % је следећи:

живе	1,01	сумпора	0,12
силицијум-диоксида	45,68	влаге	0,27
манган-оксида Mn_2O_3	29,72	угљен-диоксида	10,40
гвожђа-оксида	1,24	магнезијум-оксида	3,49
алуминијум-оксида	0,52	калцијум-оксида	7,34

Руда је туцана, па сејана. Издвојена је гранулација руде која пролази кроз сито од 10, а остаје на ситу од 50 рупа на један цол.

Сем тога један део ове гранулације, стуцан је ситно, па је и са њиме рађено. Са обема гранулацијама вршене су пробе по перколационом и агитационом начину и то у погледу: најповољније концентрације натријум-сулфида и брзине растварања цинабарита.

Горе наведена гранулација (— 10 + 50) усвојена је као најповољнија, коју П л а к с и н предлаже.

По перколационом начину рађено је са по 600 гр. руде гранулације — 10 + 50. Агитациони начин извођен је са по 100 гр. руде ситно стуцане не просејане.

Перколационн начин.

У пехар висине 14 и ширине 7 см, који је при врху (на 2,5 см од врха) имао цев за отицање, стављена је округла решеткаста порцуланска плоча, ослоњена на савијену цев у

виду потковице. Кроз једну рупу на решеткастој порцуланској плочи пречника 1 cm пролази вертикална стаклена цев пречника 8 mm (спољашњег) која иде до дна пехара. Ова је цев горњим делом помоћу гуменог црева у вези са резервоаром за натријум-сулфид, а њен доњи део који се ослања на дно пехара окрњен је, да би раствор натријум-сулфида могао да истиче. Резервоар са натријум-сулфидом лежи нешто више од пехара у коме се врши перколација.

У овај пехар стављано је по 600 гр. руде, која га испуњава до под сам отвор за истицање. На цеви за довод натријум-сулфида из резервоара и цеви за истицање из пехара налази се по једна славина помоћу којих је регулисана брзина протицања натријум-сулфида кроз слој руде.

Прилив и истицање регулисани су тако да је брзина протицања натријум-сулфида кроз слој руде била 2—3 cm у минуто. Истекли раствор из пехара враћан је поново у горњи резервоар.

За растварање цинабарита из сваке пробе од по 6000 гр. руде употребљавано је по 1800 cm³ раствора натријум-сулфида разне концентрације, за различито време трајања растварања. Концентрација натријум-сулфида одређивана је увек непосредно пред употребу, по познатој волуметриској методи са $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ као индикатором.

По завршеном перколирању садржина пехара је пажљиво пресипана у један велики нуч и цеђена, а затим су пехар и руда неколико пута оплакнути, у свему са 100 cm воде. Тако добијени разблажени раствор натријум-сулфида преливан је у мензурну од 2 литра. У исту је додаван и раствор из оба резервоара. При пажљивом раду губи се мање од 1% раствора.

За одређивање живе узимано је по 25 cm³ овог раствора који су разблаживани на око 100 cm³, закишељени хлороводоничном киселином, а издвојени сулфид живе цеђен на малом гучу. У овом сулфиду одређивана је жива на тај начин, што је гуч са садржином стављан у већу порцуланску теглу у којој је жива одређивана по Хајнрих Ро-зеовој методи са сребрним поклопцем и срачуната на проценат излужене живе. По истој методи одређивана је и заостала жива у руди после перколације, пошто је руда дуже прана водом на нучну, сушена на 90° и туцана. Из раз-

лике одређивања живе у руди пре и после перколације одређена је издвојена жива натријум-сулфидом.

Резултати перколације руде са разним концентрацијама натријум-сулфида и разним временом трајања растварања: Садржај живе у руди 1,01%.

	5,33%Na ₂ S+ 0,5%NaOH				9,2%Na ₂ S+ 0,1%NaOH				11,6%Na ₂ S+ 0,1%NaOH			
Време трајања перколације у часовима	2	4	9	12	2	4	9	12	2	4	9	12
% излужене Hg срач. из ост. Hg у руди после растварања	46,6	51,3	71,2	71,9	67,7	70,9	72,5	72,7	71,7	72,5	72,8	73,1
% излуж. Hg нађен одређив. Hg у раствору Na ₂ S	46,43	51,54	71,3	71,81	67,57	70,92	72,3	72,6	71,85	72,4	72,7	73,2

Из прегледа изнетих резултата види се да потпуно излужење живе из руде није постигнуто ни после 12h са конц. Na₂S од 11,6%. Док П л а к с и н из Никитовске живине руде постиже 100% излуживање живе у времену од 6—8h са 5% раствором, а за 1h са 12%, дотле нама уопште није пошло за руком да 100% излужимо живу из наше руде, без обзира на време и концентрацију раствора. Увек је у руди остајало око 0,28% Hg тамо где је требало да буде потпуно излуживање.

Вероватно да се ова жива у нашој руди не налази у облику цинабарита већ у неком другом који се не раствара у натријум-сулфиду. Како се поред цинабарита често јавља и елементарна жива то сам претпоставио да се ових око 0,28% живе која се не раствара у натријум-сулфиду, налази у елементарном стању. Ово не би могао да буде оксид живе, јер се он лако раствара у натријум-сулфиду. Што се тиче растворљивости елементарне живе у натријум-сулфиду, вршена је проба и константовано је да натријум-сулфид у почетку (у року од неколико дана) приметно не дејствује на ову, али после дужег дејства један део се ипак раствара (кад се раствор натријум-сулфида који је био дуже времена

над живом закисели издваја се сулфид живе). Вероватно да жива дужим стајањем пређе прво у оксид па се овај онда раствара у натријум-сулфиду.

Можда би овом непотпуном излуживању живе у натријум-сулфиду требало тражити узрок у самом начину јављања цинабарита у овој руди. Ако претпоставимо да су зрна цинабарита цементирана кварцом кроз који не продире натријум-сулфид, онда би се и тиме могло објаснити његово непотпуно растварање у натријум-сулфиду.

Као што се види из предње таблице није се могло постићи потпуно излуживање живе из наше руде.

Агитациони начин.

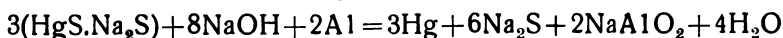
Рађено је са по 100 гр. ситно стучане не сејане руде. Ова је стављена у боцу и преливана са по 300 cm³ раствора натријум-сулфида разне концентрације. Мешање руде у раствору натријум-сулфида вршено је мућкањем боце. При растварању у времену од 2 сата, мућкање је вршено само са малим прекидима, док је код осталих растварања од 6 и нарочито од 12h време прекида бивало знатно дуже. По завршеном растварању руда је цеђена, прана, сушена, туцана и у њој одређивана жива у руди пре и после растварања. Из те разлике срачунат је % излужења. Резултати су следећи:

Проценат излужене Hg срачунат из остатка живе у руди.

6,2%Na ₂ S+0 5%NaOH		12,1%Na ₂ S+0,1%NaOH
2	52,10	70,08
6	67,32	72,51
12	72,46	74,00

Издвајање живе из раствора натријум-сулфида.

Хемизам таложења претставља се једначином:



Израчунати однос таложења живе алуминијумом јесте 11,56. Као што је напред наведено, Плаксин успева да обори 6 кг. живе једним килограмом алуминијума и од тога добија око 80% течне живе, док се око 20% од оборене

живе јавља у виду црног праха. Он ово постиже спиралама чистог алуминијума уз мешање. Пробе које сам извео са спиралама, али од дуралуминијума, нису дале задовољавајуће резултате те сам радио са алуминијумом у праху.

Успело ми је да сталожим око 4,5 гр. живе једним грамом алуминијума, а од тога око 0,9 грама у виду црног праха. Испитивањем овог праха показало се да у њему има око 91% живе. Остало је углавном алуминијум. Примећено је да се из раствора са већим садржајем живе добијају и бољи резултати у погледу односа таложења живе алуминијумом, али и то да увек у раствору остаје знатна количина живе. Ово у пракси неће бити ни од какве штете пошто ће се тај раствор поново употребљавати.

Само таложење живе вршено је лаганим додавањем алуминијума уз мешање, пошто је претходно додато 0,5% NaOH. Код проба при којима је раније већ додато 0,5% NaOH, додавано је 0,25% NaOH. Треба додати да проба таложења живе цинком није дала задовољавајуће резултате.

Ако упоредимо резултате постигнуте применом ове хидрометалуршке методе на руду из Доње Трешњице, са резултатима које су постигли Плаксин и Фишкова примењујући ову методу на Никитовску живину руду, видимо да се из наше руде овом методом није могло постићи потпуно излуживање живе, док је то са Никитовском рудом постигнуто.

У анализи Никитовске живине руде, коју су дали Плаксин и Фишкова стоји да у њој нема елементарне живе ²⁾. Ако се узме у обзир да се елементарна жива не раствара у натријум-сулфиду (за време колико траје растварање цинабарита) може се извести закључак да се ова метода не може применити на руде које у себи имају елементарне живе у количинама које се при преради не могу занемарити. Да ли је узрок овоме непотпуном излуживању живе из наше руде у самом начину јављања цинабарита, показаше нам примена ове методе на остале наше живине руде другог типа.

²⁾ Плаксин и Фишкова, Гидрометаллургия ртутных руд и концентратов, 1932, стр. 6.

Извод.

Издавање живе из живине руде које су радили Плаксин и Фишкова хидрометалуршком методом, коју су сами израдили, бива потпуно већ са 5%-раствором натријум-сулфида за 10-12 часова или са 12%-раствором за 2 часа.

Кад сам ту методу применио на нашу руду из Доње Трешњице показало се да је немогуће потпуно издавање живе ни са 11,6%-раствором за 10 часова. Код свих проба где је очекивано аналогно потпуно издавање остајало је увек у руди још око 0,26% живе.

Хемиско-Технички Завод. Технички факултет, Београд.

Zusammenfassung.

Hydrometallurgische Methode zum Gewinnen von Quecksilber.
von
Vlastimir Ivković

Das Abscheiden von Quecksilber aus Quecksilbererzen, welches Plaksin und Fischkova mit der hydrometallurgischen Methode, welche sie selbst ausgearbeitet hatten, durchgeführt haben, wird schon mit 5% Natriumsulfidlösung in 10—12 St. oder mit 12% Lösung in 2 St. vollständig.

Als ich diese Methode auf unser Erz aus Donja Trešnjica angewendet hatte, zeigte sich, dass das vollständige Abscheiden des Quecksilbers auch mit 11.6% Lösung in 10 St. unmöglich ist. Bei allen Proben, bei denen das entsprechende vollständige Abscheiden erwartet wurde, blieb im Erz immer noch ca. 0,26% Quecksilber zurück.

Chemisch-Technisches Institut. Technische Fakultät, Beograd.

Примљено 12 маја 1938.

1111111111

РЕФЕРАТИ.

О дефиницији температуре

ОД

Драгољуба Милосављевића ¹⁾

На питање шта је температура могли бисмо одговорити исто онако како је одговорио Августин кад га је неко упитао шта је време: „Кад ме не питаш, знам, а кад ме питаш, онда не знам“.

Може се реперисати, али не и мерити, температура помоћу дужине живиног стуба у једном каналу, на пример.

При дефиницији скале живиног термометра претпоставља се да постоји линеарна зависност између повећања запремине живе и њене температуре. Ова претпоставка ничим није оправдана а priori; ми бисмо могли ту зависност претставити сваком другом једнозначном функцијом и да према тој произвољној функцији извршимо реперисање температуре. Пошто је сасвим свеједно какву ћемо функцију узети, логично је да изаберемо најпростију.

Према томе, температуру можемо, засад, сматрати као величину коју не можемо мерити, већ само реперисати помоћу једног броја који мери неку другу величину зависну од температуре.

Законски термометар је гасни термометар са сталном запремином. Као термометарски гас служи водоник који се налази под притиском од једног метра живиног стуба при 0°C . Али законска температура не дефинише се помоћу овог термометра, већ помоћу термометра са идеалним гасом. Стога ћемо показати како се може добити од температуре, прочитане на законском термометру, температура која би се прочитала на термометру са идеалним гасом. Одређивање законске температуре, чија је дефиниција везана за термометар са идеалним гасом, за термометар који не постоји, врши се, дакле, помоћу поменутог законског термометра.

Нека слика 1 претставља изотерме водоника у дијаграму p , v , p и то нека изотерма Q_0P_0 одговара температури 0°C , $Q_{100}P_{100}$ температури 100°C , а изотерма QR нека одго-

¹⁾ Извод из приступног предавања одржаног на Техничком факултету у Београду 3 новембра 1937 год.

t_i	= -250	-200	-183	-150	-100	0°C	
$t_i - t_s$	= +0,122	+0,063	+0,047	+0,032	+0,016	0	
t_i	= +100	+300	+500	+700	+1000	+1100°C	
$t_i - t_s$	=	0	+0,05	+0,16	+0,30	+0,54	+0,65.

Посматрајмо два гасна термометра са два различита идеална гаса. Једна иста температура t нека је изражена бројем t_i код једног, а бројем t'_i код другог термометра. Означивши са V молекуларну запремину, имамо:

$$t_i = 100 \cdot \frac{pV - p_0V}{p_{100}V - p_0V} \text{ и } t'_i = 100 \cdot \frac{p'V - p'_0V}{p'_{100}V - p'_0V}.$$

Како, пак, производ pV има исту вредност за све идеалне гасове при истој температури, то излази да је $t_i = t'_i$, тј. **сви термометри са разним идеалним гасовима коинцидирају међу собом.** Даље излази из (2) да вредност за t_i не зависи од притиска под којим се гас налази на 0°C, док ово није случај са стварним гасовима, због чега је и прецизиран притисак гаса законског термометра при 0°C.

Пошто врста гаса не игра никакву улогу при одређивању температуре помоћу термометра са идеалним гасом, то можемо сматрати да овако дефинисана температура има шире физичко значење. У даљем излагању показаћемо да температура, дефинисана помоћу термометра са идеалним гасом, коинцидира са термодинамичком дефиницијом температуре, према којој је температура величина која се може мерити, а не само реперисати.

Применом другог закона Термодинамике може се доказати да однос топлота q_1 и q_2 , које су измењане између радног тела у Carnot-овом циклусу и топлотних извора, не зависи од природе радног тела, већ само од температура топлотних извора:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)}.$$

Горња једначина каже да је однос између количина топлоте q_1 и q_2 једнак односу између вредности које има **једна иста функција**, зависна само од температуре t , кад се за t узму температуре t_1 и t_2 ових топлотних извора. Вредност ове функције:

$$T = f(t)$$

дефинише **термодинамичку температуру**, коју можемо дефинисати речима овако:

Однос термодинамичких температура два топлотна извора једнак је односу топлота, које су измењане између радног тела у Carnot-овом циклусу и ова два топлотна извора:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{q_1}{q_2} \dots \dots \dots (3)$$

Једначина (3) дефинише однос двеју температура, тј. температура у термодинамичкој дефиницији је величина која се може мерити, а не само реперисати.

Пошто однос топлота q_1 и q_2 не зависи од природе радног тела у Carnot-овом циклусу, то излази из (3) да ни однос термодинамичких температура не зависи од особина нарочито изабраног тела, већ се може добити полазећи од ма којег тела. Ако је радно тело Carnot-овог циклуса идеалан гас, а температуре t реперисемо на идеалном термометру (законска температура), онда се рачуном може врло лако наћи да је:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{q_1}{q_2} = \frac{1 + \beta t_1}{1 + \beta t_2} = \frac{273,2 + t_1}{273,2 + t_2}$$

Ако узмемо за термодинамичку температуру мешавине леда и воде вредност:

$$T_2 = 0 = \frac{1}{\beta} = 273,2$$

онда имамо:

$$T_1 = 273,2 + t_1,$$

тј. термодинамичка температура идентична је са законском температуром, дефинисаном помоћу термометра са идеалним гасом, само је почетак рачунања померен.

На завршетку можемо рећи да једначина (3) дефинише температуру као мерљиву величину, али се мерење овако дефинисане температуре своди на одређивање температуре помоћу термометра са идеалним гасом. Због тога је и дефинисана законска температура помоћу термометра са идеалним гасом.

Технички факултет, Београд.

Примљено 1937 год.

СПИСК

чланова Хемиског Друштва Краљевине Југославије

Секција Београд.

1. Алтарац Силвије, др., Пантовчак 2, Загреб.
2. Анђелковић-Драгићевић Јованка, инж. Хем. Лаб. Упр. Држ. Мон., Кн. Михајлова, Београд.
3. Анђелковић-Милићевић Јованка, дипл. хем. Ж. Клемансоа ул. 14. Београд.
4. Анђелковић Радмила, инж. Хем. Лаб. Дир. Држ. Жељ. Ст. Монопол 7. Београд.
5. Аранђеловић-Мишић Милица, дипл. фарм., Кр. Фердинанда 9. Београд.
6. Арсенијевић Миро, инж. Мин. трг. и инд., Милоша Великог, Београд.
7. Арсинова Љубица, инж. Хем. Лаб. Дир. Држ. Железн. Ст. Монопол 7. Београд.
8. Бајдалаков Виктор, дипл. хем., Пољопр. Станица, Сарајево.
9. Бајић Даница, проф. Општинска Хем. Лаб. Југовићева 1. Београд.
10. Бакарчић Мирослава, инж. Пољопр. станица, Топчидер—Београд.
11. Барух Исак, инж. Текстилна фабрика, Умка.
12. Бастић Боривоје, инж. Цвијићева 110. Београд.
13. Безуховић Даница, инж. Од. царина, Мин. финансија, Београд.
14. Белан Антун, инж. Оружни завод морн. Опатово (Бока).
15. Белић Олга, дипл. хем. III жен. гимн. Београд.
16. Бељајев Никола, инж. Видовданска ул. 31. Београд.
17. Бељајев Сергије, инж. Зајечар.
18. Берић Милена, инж., Одељење царин., Мин. фин. Инвалидски Дом. Београд.
19. Бесарабић Михајло, инж. Земљ.набављ. задруге. Франкопанова ул. Београд.
20. Бесарић Риста, др. инж. Пољопривредни фак. Београд—Земун.
21. Бешлин Стеван, инж. Мин. саобраћаја. Београд.
22. Биримиша Божа, инж. Хигијенски завод. Сплит.
23. Благојевић Богдан, инж. Студеничка 41. Београд.
24. Божовић Јован, инж. Доситејева ул. 5. Београд.
25. Борисављевић Петар, дипл. хем. Београд.
26. Бошковић Наталија, инж. Од. Царина, Мин. фин. Драгачевска ул. 27. Београд.
27. Брунети Владимир, проф. Унив., Косовска 14. Београд.
28. Бубановић Фран, проф. Унив., Медиц. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
29. Будисављевић Будиша, инж. Пиротехника. Петроварадин.
30. Бујас Франьо, инж. Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Железн., Ст. Монопол 7. Београд.
31. Бујас-Јанковић Станка, дипл. хем., Хем. Лаб. Г. Дир. Држ. Желез. Ст. Монопол 7. Београд.
32. Вајс Ђорђе, инж. Цара Уроша ул. 19. Београд.
33. Валдман Јован, дипл. хем. О. Х Л., Југовићева ул. 1. Београд.
34. Васиљевић Јелица, инж. Беле воде. Београд.
35. Васиљевић Коста, инж. Београдски Водовод. Београд. Беле воде.
36. Васовић Наталија, инж. Ст. Новаковића ул. 25. Београд.
37. Велић Владислав, инж. фабрика гуме. Лесковац.
38. Вељковић Радомир, инж. Костолачка ул. 49. Београд.

39. Венгер Леополд, инж. Вајфертова Пивара. Београд.
40. Викторовић Јован, канд. инж. Румунска ул. 9. Београд. (в. чл.).
41. Влајинац Гојко, инж. Кн. Персиде ул. 63. Београд.
(в. чл.).
42. Вујновић Никола, канд. инж. Поенкареова ул. 5/1. двор. Београд.
43. Вукадиновић Милутин, инж. Х. Л. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7.
Београд
44. Вукобратовић Петар, инж. фабрика „Гођевац“, Београд.
45. Вулић Персиде, проф. Београд.
46. Вучковић Станија, инж. Жељезара. Зеница.
47. Гајић Владета, инж. Кондина ул. 13. Београд.
48. Гиздавић Јелена, инж. О. Х. Л. Југовићева ул. 1. Београд.
49. Главаш Андрија, инж. Хем. Лаб. Мин. војске и морн. Београд.
50. Голицина Вера, инж.
51. Греговић Душан, др., Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25. Београд.
52. Грегорић Олга, инж. В. Т. З. Крагујевац.
53. Громовић Бура, инж. В. Т. З. Крагујевац.
54. Даманскиј Александар, др. Војна одећа, Душанова ул. 1. Београд.
55. Дежелић Младен, др. Хем. Лаб. Универзитета, Штросмајеров тр. 14.
Загреб.
56. Делић Дејан, др. Пољопривредна Станица, Богда—Топчидер.
57. Демајо Аврам, инж. Држ. Кож. Шк., Високо—Сарајево.
58. Диздар Зденко, инж. Милешевска ул. 2, Београд.
59. Димитријевић Ђорђе, инж. Хаџи Рувимова 19, Београд.
60. Драговић Лепосава, инж. Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађор-
ђева ул. Београд.
61. Дреновац Светолик, дипл. хем., Г. Дир. Царина. Мин. Фин., Мило-
ша Великог, Београд.
62. Друецка Олга, дипл. хем., В. Т. З. Крагујевац.
63. Ђаја Иван, проф. Унив., др., Физиолошки Завод Унив-та, Краљев
Трг. Београд.
64. Ђелинео Стеван, др. Физиол. инст. Универ-та, Београд.
65. Ђорић Јелена, др. инж. Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25, Београд.
66. Ђурковић Олга, инж.
67. Живадиновић Радивоје, др. Јованова 28, Београд
68. Живановић Душан, инж.
69. Живановић Светислав, инж. В. Т. З. Крагујевац.
70. Живковић Јелена, проф. Београд.
71. Живковић Миодраг, Хем. Лаб. Мин. Војске и Морн. Душанова ул.
Београд.
72. Живковић Петар, др., Душанова 104, Београд.
73. Замечник Јурај, инж. Ср. Пољопривредна школа, Ваљево.
74. Зега Каролина, дипл. хем. Хем. Лаб. Царинар. на Сави, Карађор-
ђева ул. Београд.
75. Златановић Јован, инж., Ср. Техн. Школа. Сарајево.
76. Зупанец Рада, инж., Хигијенски Завод, Цетиње.
77. Ивановић Василије, инж. Хајдук Вељков венац 8/III, Београд.
78. Ивковић Властимир, инж., Кн. Павла ул. 48, Београд.
79. Игњатовић Јосип, инж. В. Т. З. Крагујевац.
80. Илић Александар, инж. Фабрика Соде, Лукавац (Босна).
81. Илић Александар, инж., Жељезн. радионица, Ниш.
82. Илић Јован, дипл. хем.
83. Илић Милан, инж. Косовска ул. 34. Београд.
84. Илић Славко, инж.
85. Инђић Марко, Струмичка 50, Београд.
86. Исаковић Душан, инж. Х. Л. Дир. Држ. Ж. Ст. Монопол 7. Београд.
87. Јанковић Александар, инж. Платнара Илић, Београд.
88. Јанчић Милош, кап. I кл. Гл. Војна Болница, Београд.
89. Јелисавчић Илија, инж. Кнез Данилова ул. 59. Београд.

90. Јовановић Божидар, инж. Хем. Лаб. Ст. Монопол 7. Београд.
91. Јовановић Бора, инж. Солана Крека, Тузла.
92. Јовановић Боровоје, инж. Фабрика Шећера, Београд Чукарица.
93. Јовановић Драгољуб, проф. Ун. Инст. за Радиологију, Мед. Фак.
Бул. Ослобођења 16. Београд.
94. Јовановић Илија, инж. Хартвигова ул. 9. Београд.
95. Јовановић Милан, инж. Курсулина ул. 31. Београд.
96. Јовановић Нићифор, дипл. хем. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда,
Милоша Великог ул. Београд.
97. Јовановић Павле, др. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Ве-
ликог, Београд.
98. Јовановић Светозар, др. Хем. Инст. Унив. Краљев Трг, Београд.
99. Јуришић-Маршићевић Љубица, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарница
на Сави, Карађорђева ул. Београд.
100. Кабилијо Данило, инж. Београд.
101. Казакова Татјана, инж. Високог Стевана 19. Београд.
102. Кановић Миодраг, инж. Г. Дир. Царина, Мин. Фин. Милоша Ве-
ликог, Београд.
103. Каракушевић Ђорђе, инж.
104. Карановић Никола, инж. Упр. Монопола, Београд.
105. Кикић Мерица, инж. Скерлићева ул. 20. Београд.
106. Клишч Ладислав, др. инж., физиол. инст. Универз. Љубљана.
107. Ковач Дезидер, инж.
108. Ковачевић Олга, дипл. хем., Од. Царин. Мин. Фин., Београд.
109. Којић Слободан, инж. Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
110. Колар Драгутин, инж. Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.
111. Конфино Самуило, инж. Београд.
112. Космајенко Константин, инж., Ср. Техн. Школа, Лесковац.
113. Косовљанин Душан, инж. Босанско Д. Д. Јајце.
114. Костић Александар, инж., Пиротехника, Сарајево.
115. Костић Душан, инж. Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25. Београд.
116. Кунст Бланка, инж. Хигијенски Завод, Нови Сад.
117. Ладањ Дионисије, инж. Бријанова ул. 7. Београд.
118. Лалић Милорад, инж. Тополска ул. 5. Београд.
119. Лебедев Сергије, дипл. хем., Хем. Инст. Унив. Краљ. Трг. Београд.
120. Леко Александар, проф. Унив., Варшавска 21. Београд.
121. Лешин Ђура, инж. Хем. Лаб., Бор.
122. Лилић Лука, инж. Новосадска ул. 13/1. Београд.
123. Лиозин Владимир, дипл. хем., Београд.
124. Лисовски Михајло, инж. Д-р. Кестера ул. 6. Београд.
125. Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг. Београд.
126. Лукић Емилија, дипл. хем. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1.
Београд.
127. Мавренчић Александар, инж. Мин. трг. и инд. Београд.
128. Максимовић Радивој, дипл. хем. Инсп. Зем. Одбране, Београд.
129. Макуц Олга, др. Гундулићева 31. Загреб.
130. Макуц Јосип, проф., Гундулићева 31. Загреб.
131. Марјановић Божидар, инж. Мирочка 5. Београд.
132. Марић Михајло, дипл. хем., Катићева 4, Београд.
133. Марјановић Божа, инж., Солана Крека, Тузла.
134. Марковић Зора, инж. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Ве-
ликог, Београд.
135. Мартиновић Љубинка, инж. Х. Л. У. Д. Мон. Кн. Михајлова ул.
Београд.
136. Матавуљ Петар, проф. Унив. Хем. Инст. Мед. фак. Општа Др-
жавна Болница, Београд.
137. Матић Радомир, инж. фабрика дувана, Ниш, Црвени Крст.
138. Маширевић Ђорђе, инж. фабрика хартије, Вевче, Дравска бан.

139. Медић-Милошевић Никосава, дипл. хем. Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25, Београд.
140. Микшић Јосип, др., Мед. Хемиски Завод, Загреб, Шалата.
141. Милетић Љубомир, инж., Тиршова 5, Земун.
142. Милић Миленко, дипл. хем., Београд.
143. Милојковић Бранко, дипл. хем., Благојева Камен, п. Кучево (Св. Варвара).
144. Милутиновић Никола, канд. инж., Вишњићева ул. 11. Београд. (в. чл.).
145. Мирков Корнелије, инж., Ком. Ваздухопловства, Земун.
146. Мирковић Љубомир, инж. Жабљак, Зетска бановина.
147. Митрашиновић Миодраг, инж. Хем. Лаб. Царин. на Сави. Београд.
148. Митровић Никола, инж. Хем. Лаб. Држ. Монопола, Клемансоа 14. Београд.
149. Михајловић Бисенија, инж. Држ. Хем. Л. Кр. Милутина 25, Београд.
150. Михајловић Лепосава, инж. Карађорђева 49. Крагујевац.
151. Мићовић В. М. др. Хем. Лаб. Унив. Краљев Трг, Београд.
152. Михолић Станко, др., Његошева ул. 59, Београд.
153. Мицић-Лебедев Зорка, дипл. хем. Центр. Хигијенски Завод, Бул. Ослобођења. Београд.
154. Мицић Д. Обрад, инж. Благојева Камен, Кучево.
155. Јанковић-Мишковић Јулијана, инж. Милоша Великог 63, Београд.
156. Младеновић Милош, др., Хем. Инст., Штросмајеров Трг 14. Загреб.
157. Младеновић Милутин, инж. Васина ул. Београд.
158. Мокрањац Момчило, др., Народна банка, Београд.
159. Мундрић Глиша, др., Милешевска ул. 49, Београд.
160. Навра Карло, инж. Лисањски рудници, Ивањица.
161. Најгебауер Виктор, инж. Пољопр. Станица, Топчидер, Београд.
162. Недељковић Милан Емил, инж. В. Т. З. Крагујевац.
163. Никитовић Загорка, инж. Мин. Шума и Руда. Београд.
164. Николајевић Војислав, инж. Хем. Л. Ком. Ваздухопловства, Земун.
165. Николајевић Ђорђе, инж. Хилендарска 25, Београд.
166. Николајевић Иванка, инж., Општ. Хем. Лаб. Југовића 1, Београд.
167. Николајевић Миленија, инж. Таковска ул. 42, Београд.
168. Николајевић Стеван, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Желез., Ст. Монопол 7, Београд.
169. Николић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог, Београд.
170. Николић Вељко, др. инж., Андре Николића 17, Београд.
171. Николић Данило, инж. Дестилација нафте, Цапраг.
172. Николић Даринка, инж., Хекторовића ул. 4, Београд.
173. Николић Ђорђе, инж., Дурмиторска ул. 18, Београд.
174. Николић Љубица, инж., Топчидерски венац 18, Београд.
175. Николић Предраг, инж., Фабрика Тканина, Параћин.
176. Николић Радомир, инж. др., Хекторовића ул. 4, Београд.
177. Николић Стеван, др., Пољопривредни факултет, Земун.
178. Николиш Миодраг, инж. Београд.
179. Нинић Никша, инж., Хем. Лаб. Држ. Жел., Ст. Монопол 7. Београд.
180. Новаковић Вукосава, дипл. хем. Хем. Лаб. Држ. Желез. Ст. Монопол 7, Београд.
181. Олејников Фјодор, инж. Лаб. Мин. Грађевина, Београд.
182. Павковић Живан, инж. Солана, Улцињ.
183. Павлетић Кајетан, инж. Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25, Београд.
184. Пајевић Милан, инж., Страхињина Бана 69. Београд.
185. Пастељ Владимир, професор гимназије, Лесковац.
186. Пауновић Милојко, инж. Камник, Дравска бан.
187. Пејчић Драгомир, инж., Маршал Пилсудски ул. 49, Београд.
188. Пелех Божена, инж., Бата. Борово.

189. Петрак Слава, инж. Тrepča Mines Ltd. Звечан.
190. Петровић Богољуб, инж. Хем. Лаб. Ст. Монопол 7. Београд.
191. Петровић Божидар, др. Саветн. Мин. Фин., Јове Илића 74. Београд.
192. Пешић Бранко, др., Мин. Пољопривреде, Београд.
193. Пинтер Томислав, др., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
194. Пограничниј Јурије, инж.
195. Подбрежник Фран, др., Поенкареова ул. 25/IV, Београд.
196. Поповић Атанасије, инж. Београд.
197. Поповић Божидар, инж. Франкопанова ул. 16. Београд.
198. Поповић Бранко, инж. Борски рудник, Бор.
199. Поповић Даринка, инж. Београд.
200. Поповић Новак, инж., Катанићева 10, Београд.
201. Поповић Петар, дипл. хем. Ср. Техн. Школа, Бранкова 30, Београд.
202. Прикић Брана, инж., Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
203. Прикић Душан, инж. Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма, Београд.
204. Протић Драгиња, инж. Упр. за Зашт. Индустр. Свој. Мин. Трговине, Милоша Великог, Београд.
205. Протић Живојин, инж., Контрола Мера, Студеничка 31, Београд.
206. Пујић Ангелина, дипл. хем. Ђуре Даничића 13. Београд.
207. Пушин Никола, професор Универ. Молерова 54, Београд.
208. Радоичић Милка, инж., Карнеџијева ул. Београд.
209. Радојевић Оливера, инж., Карнеџијева ул., Београд.
210. Рајтер Иван, проф., Загреб.
211. Ракар Златко, инж., Пашићева ул. 14. Београд.
212. Ранчић Правдољуб, инж., Лаб. Мин. Грађевина, Београд.
213. Рашајски Славко, инж., фабрика Теслић — Сисак.
214. Режек Адолф, др., Мед. Хем. Завод, Загреб, Шалата.
215. Решовска Једвига, др., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Београд, Ст. Монопол 7.
216. Риковски Илија, др., Хем. Инстит. Пољопр. факултет, Земун.
217. Ристић Слободан, дипл. хем. Реална гимназија, Крушевац.
218. Ружичка Стеван, др.
219. Савић Всеволод, инж., Кн. Михајлова 12. Г. Кон А. Д. Београд.
220. Савић Миливоје, инж., Катанићева 10, Београд.
221. Семец Макс, проф. Универ. Љубљана.
222. Семан Радмила, дипл. хем. Шумадијска ул. 7. Београд.
223. Сидоренко С., дипл. хем. Дом Народног Здравља, Нови Пазар.
224. Симић Душан, инж., В. Т. З. Крагујевац.
225. Смиљанић Мирољуб, инж., В. Т. З., Крагујевац.
226. Соколовић Адам, проф. Сред. Техн. Школа, Загреб.
227. Солдатовић Радомир, инж., Мин. Војске и Морн. Барутански одсек, Београд.
228. Сонцов Сергије, инж., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел. Ст. Монопол 7, Београд.
229. Спасић Миодраг, инж., Милоша Великог 50, Београд.
230. Стајевић Миодраг, дипл. хем. Хем. Лаб. Мин. Војске и Морнар. Душанова ул. Београд.
231. Стајић Војислав, инж. Солана Крека. Тузла.
232. Станковић Даница, дипл. хем. Одељ. Пореза Мин. Фин. Милоша Великог, Београд.
233. Станковић Синиша, инж., Косте Стојановића 5, Београд.
234. Станојевић Аца, проф., ул. Капетана Завишића (Предграђе Краљице Марије), Београд.
235. Станојевић Ђорђе, инж. Лазара Сочице ул. 5. Београд IX.
236. Станојевић Јулка, дипл. хем. Упр. за зашт. Индустр. Свој. Мин. Трг., Милоша Великог, Београд.
237. Станојевић Љубица, др., Капетан Мишина 13, Београд.

238. Стевановић Олга, инж., Страхињића Бана 82/1, Београд.
239. Стефановић Душан, инж. Одељ. Пореза Мин. Фин. Београд.
240. Стефановић Борђе, др., Чика Љубина ул. 6/III. Београд.
241. Стефановић Милева, инж. Станоја Главаша 6-а. Београд.
242. Стефановић Милица, проф. Држ. Трг. Акад., Београд.
243. Стефановић Михајло, инж., Солана Крека — Тузла.
244. Стојановић Милан, инж., Петра Мркоњића ул. 13. Београд.
245. Стојановић Озрен, др., Београд.
246. Стојковић Синиша, проф., Рига од Фере ул. 7, Београд.
247. Стојшић Светолик, инж. фабр. шећера. — Ћуприја.
248. Стрелцов Лав, инж., Поречка ул. 8 Београд.
249. Струнцилић Алекса, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарнице на Сави Београд.
250. Суслов Владимир, инж., О. Х. Л. Југовића ул. 1. Београд.
251. Тежак Божа, инж. Петрова 6. В. Загреб.
252. Терзић Боривоје, инж. Косте Јовановића ул. 49. Београд.
253. Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића 1. Београд.
254. Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8, Београд.
255. Томић С. Душан, проф. Унив., Румунска ул. 8, Београд.
256. Тошић Јездимир, инж.
257. Трајш Едо, Standard Oil Co., Палата Акад. Наука, Београд.
258. Трамер Ернест, инж., Хигијенски Завод, Сплит.
259. Труља Вера, инж., Прилаз 9, Земун.
260. Туржански Сергије, студ., Дубровачка ул. 42, Београд. (в. чл.).
261. Тутунџић Панта, др. инж. Козјачка ул. 23. Београд, Сењак.
262. Урошевић Драгутин, инж., Козјачка ул. 17, Београд, Сењак.
263. Феђушкин Алексеј, инж., Бен. Б. Јанковића ул. 8. Параћин.
264. Ферих Матеја, дипл. хем., Хем. Лаб., Штросмајеров Трг 14, Загреб.
265. Финци Соломон, инж. др., Јованова ул. 16-а, Београд.
266. Хајдуковић Радослав, инж., Бановина, Нови Сад.
267. Хасанагић Омер, дипл. хем. Лаб. Царин. на Сави, Карађорђева, Београд.
268. Хаџиалић Сафет, инж., Х. Лаб. Држ. Жељ., Сарајево.
269. Хојман Јолан, др., Хем. Лаб. Мед. факулт. Општа Држ. Болница, Београд.
270. Хоровиц Александар, др., Медводе, Дравска бановина.
271. Христић Павле, инж. Хем. Лаб., Мин. Шума и Руда. Београд.
272. Хрустановић Касим, инж. Вишњићева ул. 6, Београд.
273. Џекић Александар, инж., В. Т. З., Крагујевац.
274. Чкоњовић Радмило, инж., Вилзонов Трг. 2/III. Београд.
275. Шапкин Алексеје, инж. Врховац 5, Загреб.
276. Шварц Оскар, инж., Вилина Вода 39, фабр. Асфалта, Београд.
277. Шенборн Адалберт, инж., Пољопр. Станица, Топчидер—Београд.
278. Шиђански Властимир, инж. Цељска ул. 3, Београд.
279. Шилов Александар, инж., Безимено друштво бакарних рудника, Мајданпек.
280. Шифер Александар, др. Палата Риунионе. Београд.
281. Шљивић-Радовановић Јелена, др., Београд.
282. Шљивић Сретен, др. Физ. Зав. Унив., Краљев Трг. Београд.
283. Шокорац Драгутин, инж., генерал, Цара Уроша 2, Београд.
284. Шонда Коста, инж., Косовска ул. 5, Београд.
285. Шчербаков Алексеје, проф. др. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25, Београд.

Секција Обилићево—Крушевац.

1. Андрић Дејан, инж.
2. Бабић Миховил, инж.
3. Гајић Стеван, инж. Косовска ул. 22, Крушевац.
4. Димитријевић Мита, инж.

5. Ђокић Драгиша, инж.
6. Зоц Гаврило, инж.
7. Јенић Чедомир, инж.
8. Караиван Николај, инж.
9. Лукић Мирослав, инж.
10. Марков, дипл. хем.
11. Митић Радмило, инж.
12. Морел Адолф, инж.
13. Настић Панча, дипл. хем.
14. Нашчокин Сергије, инж.
15. Ненадовић Милија, инж.
16. Петровић Ђорђе, инж.
17. Руконић Грга, инж.
18. Скубиц Карло, инж.
19. Степановић Рудолф, инж.
20. Стојановић Првислав, инж.
21. Тодоровић Милан, дипл. хем. Кр. Милана, Крушевац.
22. Царић Јурај, инж.
23. Цветковић Живојин, инж., Обилићева ул. Крушевац.

Секција Скопље.

1. Анжловар Владимир, инж. фаб. цемента Лепенац, Генерал Јанковић.
2. Аранђеловић Димитрије, дир. гимназије, Врање.
3. Ашерио Елио, апотека „Вардар“, Скопље.
4. Благоннадеждин Василије, проф. Учит. школе, Престононасл. Петра 45, Скопље.
5. Блидан Коста, Рашка ул. Скопље, (ванрени члан).
6. Бубер Херберт, инж., Звечан—Косовска Митровица.
7. Војновић Синиша, проф. Вел. медресе, Кр. Александра ул., Скопље.
8. Гаон Мојсије, Стов. хромних руда Моис Асео, Урошевац.
9. Ђорђичковић Нада, проф. Женске гимназије, Скопље.
10. Дрозин Алексије, инж.
11. Ебнер Франц, Алатини, Радуша—Ханријево.
12. Ивановић Јаков, проф., Учитељ. школе, Скопље.
13. Ивановић Радмила, Хигијенски завод, Скопље.
14. Ивковић Живојин, инж., Звечан—Кос. Митровица.
15. Илић Стеван, дипл. хем., Звечан—Кос. Митровица.
16. Јанчевски Никола, Војно-Технички Завод, Ханријево.
17. Јанчуловић Јосип, Полошка 13, Скопље.
18. Казанецки Никола, Општинска Амбуланта, Скопље.
19. Канарев Константин, инж. Алатини Радуша.
20. Кениг Дезидер, др. Хигијенски Завод, Скопље.
21. Кумановски Михајло, проф. гимн. Приштина.
22. Љубецкиј Вера, проф. женске гимн. Скопље.
23. Максимовић Божидарка, Женска гимн. Принца Андреје 15, Скопље.
24. Максимовић Тома, инж. В. Т. З. Ханријево.
25. Митровић Љубиша, инж., Звечан—Кос. Митровица.
26. Микиељ Ђура, проф., Вучитрнска 14/II, Скопље.
27. Павловић Милош, инж. Звечан—Кос. Митровица.
28. Пиртошек Фридрих, инж., Алатини, Радуша Ханријево.
29. Поповић Александар, Главна царинарница, Скопље.
30. Раденовић Иван, инж., Звечан—Кос. Митровица.
31. Рајчевић Никола, инж., Звечан—Кос. Митровица.
32. Симоновић Серафим, инж. Звечан—Кос. Митровица.
33. Ставрић Крста, др., Војводе Мицка ул. 16, Скопље.
34. Станковић Вида, проф. Женске гимн., Скопље.
35. Стефановић Стева, фабр. сапуна „Аеро“, Скопље.
36. Телебаковић Велимир, проф. гимн. Тетово.

37. Томић Ђирило, Учитељ Томина 16, Скопље.
38. Трипчанчевић Ђорђе,
39. Туцаков Јоца, Војна болница, Скопље.
40. Ђирковић Александар, Тргов. Академија, Скопље.
41. Франсевић Елио, хем. Апотека „Нада“, Скопље.
42. Шарац Јосип, инж. Звечан—Кос. Митровица.
43. Трговинско-индустриска комора. Скопље, (ванредни члан).
44. Удружење Југословенских инжењера и архитекта — Секција. Поп
Кочина 40. Скопље. (в. чл.).
45. Фабрика алкалоида, Скопље, (ванредни члан).

Накнадно уписани:

Секција Београд.

286. Бајаловић Иван, инж. Јевремова, 25, Београд.
287. Буњи Бела, инж. Франкопанова, 6, Београд.

JENske STAKLENE SPRAVE ZA FILTRACIJU

neophodno
potrebne za
svakog
kemičara

Cijeđenje
tekućina
i plinova

Pranje plinova

Ekstrakcija
Difuzija
i dializa



JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Nabavka putem stručnih radnja

„ЖУПА“ А. Д.

ИНДУСТРИЈА ХЕМИСКИХ ПРОИЗВОДА

Крушевац—Дедина

ПРОИЗВОДИ:

Плавн камен

Сумпорну киселину свих градија

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. 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 изradi. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 50 *посебних отисака* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректуру.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ $1\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., до 2 табака — 125 дин.

Pažnja autorima.

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

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

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *izvod* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *izvod* na francuskom, nemačkom, ili engleskom jeziku.

Rukopisi moraju biti potpuno gotovi za štampu. Najbolje je ako su napisani na mašini, ako je to nemoguće — onda čitkim rukopisom. Na rukopisu je potrebno naznačiti tačnu adresu pisca.

Crteži moraju biti pažljivo izradjeni na beloј debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeа, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

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

Svakih 50 otisaka više staju:

članci do $\frac{1}{2}$ tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.
„ $1\frac{1}{2}$ tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

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

одељење за целокупан лабораториски и фото-графски материјал.

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

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

Engleska-Jugoslavenska

DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, 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.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 9.

1938.

Свеска 2.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:
инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

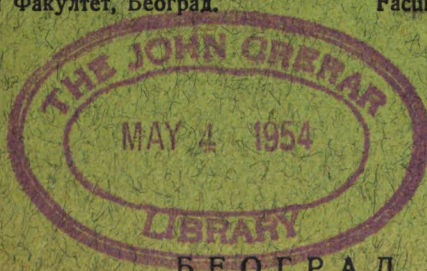
Редакција:
Кр. Александра ул. 73,
Технички Факултет, Београд.

Rédacteur en chef:
Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINović.

Secrétaire:
Ing. Đj. M. DIMITRIJEVIĆ.

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



БЕОГРАД

1938

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

„Гласник“ излази тромесечно.

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

С А Д Р Ж А Ј:

	Стр.
В. Н. Ипатијев: Нове каталитичке методе за синтезу угљоводоника	73
Н. А. Пушин и К. С. Хрустановић: Бинарни системи који садрже као једну компоненту арсентри-хлорид или 10-хлор-9.10-дихидро-фенарсацин	89
Панта С. Тутунџић: Галваноелектрично квантитативно одређивање метала II. Квантитативно одређивање олова	97
М. Мокрањац: Титрисање фосфорне киселине у млечном серуму и утврђивање наводњености млека на основу тог податка	105
Из Хемиског друштва Краљевине Југославије	117
Владимир Мирковић: О индустриским могућностима Јужне Србије	125

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 9.

1938.

Свеска 2.

Нове каталитичке методе за синтезу угљоводоника

од

В. Н. Ипатијева *).

Алифатични угљоводоници. Последњих година показале су се као погодне две каталитичке методе за синтезу алифатичних угљоводоника. Прва од њих се састоји у полимеризацији олефина за добивање виших хомолога, који се могу, ако се жели, лако хидрогенисати за добивање парафина. Друга метода се састоји у алкилисању парафина са олефинима, реакција, која се дуго време сматрала као немогућа због инертности засићених алифатичних угљоводоника.

Полимеризација олефина. Иако хемиска литература, специјално она из почетка овога века, садржи много радова о полимеризацији гасовитих и течних олефина, ипак су само скорашњи радови мојих сарадника и моји бацили светлост на праву природу и механизам реакције и омогућили контролу полимеризације незасићених угљоводоника¹⁾.

Постоје два типа катализатора за полимеризацију: киселине и халогениди метала. Они показују извесне разлике али и многе сличности у њиховом дејству на олефине. У зависности од услова, продукт може да се састоји или искључиво из олефина, или он може да буде сложена смеша олефина, парафина, ароматичних угљоводоника и засићених и незасићених цикличних угљоводоника.

Кад се успоставило да све ове реакције могу и морају бити уврштене у једну од ове две класе, били смо у стању да схватимо процес полимеризације и да научимо како да упутимо реакцију у таквом смеру да се добије жељени продукт.

*) Предавање које је одржао г. проф. В. Н. Ипатијев на седници Хемиског друштва Краљевине Југославије на дан 10 маја 1938 год.

Ми смо дали овим класама имена „права“ и „коњугована“, полимеризација. Када настаје „права“ полимеризација, производат је потпуно олефинског карактера и састоји се из димера, тримера или вишег полимера супстанце која реагује, или је њихова смеша. Када настаје „коњугована“ полимеризација производат се састоји из смеше парафина, нафтена, циклоолефина и ароматичних угљоводоника. Он може да садржи или не садржи, ма који прави полимер супстанце која реагује.

Један пример учиниће ову диференцијацију јасном. Ако се пропилен пропушта кроз орто-фосфорну киселину при притиску од 51 атм. и на температури од 204°, таквом брзином, да 50% олефина ступи у реакцију, производат ће се састојати²⁾ искључиво из полимера пропилена, углавном из нонена и додецена. Ако се пропилен загрева са орто-фосфорном киселином у аутоклави на 325°, при максималном притиску до око 100 атм, течни продукт који се ствара, има следећи састав:

Састав:	%
парафина	15
олефина	63
циклопарафина	10
циклоолефина	6
аромат. угљоводоника	6

Уопште фактори, који одлучују да ли ће се један олефин подврћи „правој“ или „коњугованој“ полимеризацији, јесу температура, притисак и природа катализатора. Праву полимеризацију поспешују ниже температуре, притисци и блажи катализатори (на пр. разблаженије киселине).

Још пре једне четвртине века ја сам показао да под високим притиском и на температурама 350—400°, етилен се полимеризује и ствара смешу олефина, парафина и нафтена²⁾. Показао сам такође да катализатори као што су Al_2O_3 , ZnCl_2 и AlCl_3 , знатно снижавају температуру потребну за полимеризацију. У оно време ја нисам покушао да објасним механизам реакције у осутству или присуству катализатора, осим што сам претпоставио само могућност претварања етилена у циклохексан. Ова претпоставка послужила је као основа за прву хипотезу, којом је покушано да се објасни ток

процеса полимеризације. Као што се може лако претпоставити, било је врло пријатно видети, како су се ове раније идеје лепо потврдиле нашим новијим детаљнијим проучавањима, вршеним у Riverside-у у току последњих пет година.

Године 1911 изнео сам мишљење, да је полимеризација етилена или неког другог олефина у супституисане нафтене аналогна полимеризацији ацетилена, која води стварању супституисаних бензола. Претпостављао сам, да се виши олефини стварају или директном полимеризацијом етилена или распадањем нафтена. Као доказ ове друге претпоставке, показали су опити, да се олефини стварају распадањем циклохексана. Претпостављало се да је стварање парафинових угљоводоника у току полимеризације, било проузроковано или хидрогенизацијом олефина или нафтена уз разлагање језгре, или одвајањем бочних ланаца нафтена.

Проучавајући реакцију полимеризације детаљније у току 1932 и 1933 године у вези са каталитичким алкилисањем располагао сам подацима, који су ми омогућили да изнесем општу хипотезу, која објашњава ове типове реакција и да тачније проучим цео ток полимеризационог процеса. Ми можемо сада са сигурношћу закључити да се први стадијум полимеризације етилена састоји у стварању дугог ланца олефина, који могу да изомеризују у циклохексан и друге нафтене. Ова изомеризација или циклизација је у ствари интрамолекуларно алкилисање (о интрамолекуларном алкилисању парафина са олефинима говорићемо детаљније доцније). Алкилисање циклохексана са етиленом даје моно- и поли етилисани циклохексан. Циклопарафини могу такође изгубити водоник уз стварање циклоолефина (или у присуству извесних катализатора чак и ароматичних угљоводоника), или цикличних угљоводоника, који имају двогубу везу у бочном ланцу. Реакција овог водоника са олефинима отвореног ланца даје парафине. Сем тога хидрогенизација нафтена може да проузрокује и цепање прстена уз стварање парафина. Полициклични нафтени стварају се вероватно алкилисањем циклопарафина са незасићеним цикличним угљоводоникима или интрамолекуларним дехидрогенисањем циклопарафина.

Од интереса је приметити да права полимеризација етилена, термиским или каталитичким средствима, још није остварена. Коњугована полимеризација у присуству фосфорне ки-

селине даје низ продуката, од којих је најмање очекиван изо-бутан. Његово стварање може се ипак лако објаснити. Први продукт реакције мора бити нормални бутилен. Овај се изо-меризује у изо-бутилен, који хидрогенизацијом даје изо-бутан. Водоник се добије дехидрогенизацијом нафтеиа, који се стварају циклизацијом олефина са дугачким ланцима. Да бутилен-1, заиста даје изо-бутан, под датим условима експеримента, доказано је загревањем чистог бутилена—1 са фосфорном киселином на 330° у присуству водоника. Добивен је течни полимер и један гас, који се кондензовао на -78°C . Гас се састојао из 50% изо-бутана, мале количине нормалног бутана и од нереагованог нормалног бутилена. Количина насталог изо-бутана износила је 6% од количине бутилена који је учествовао у реакцији.

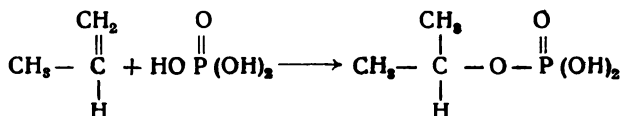
И поред тога што је коњугована полимеризација од великог интереса и важности и са теориског и са практичног гледишта, њена примена за синтезу угљоводоника је ограничена самом њеном природом, јер она даје сложену смешу једињења. Зато се о њој неће даље дискутовати у овом чланку.

У киселине, које, као што се показало, проузрокују као катализатори праву полимеризацију олефина, спадају орто-и пиро-фосфорна киселина, фосфораста, сумпорна, хлороводонична, перхлорна и хлорсирћетна киселина. Најважнији халогениди метала, који дејствују као катализатори за полимеризацију јесу AlCl_3 , ZnCl_2 , ZrCl_4 и BF_3 .

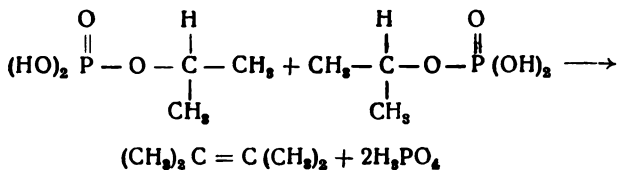
Као што је било наведено права полимеризација етилена још није остварена. Високе температуре и притисци дају као резултат коњуговане полимеризације. Међутим можемо очекивати да ће блажи услови проузроковати праву полимеризацију. Ипак је нађено да је једини продукт који се ствара, моно-етилестар-фосфорне киселине, кад се етилен апсорбује у фосфорну киселину на 200°C . Он је стабилан при условима експеримента и не настаје никаква полимеризација. На много вишим температурама (330°C), настаје разлагање и добијају се продукти коњуговане полимеризације. Слични експерименти са пропиленом показали су, да је изо-пропил фосфат „који се ствара“ нестабилан на релативно ниским температурама (150°C) и распада се уз стварање правих полимера. Распадање естара на вишим температурама изазива коњуговану полимеризацију.

Огледи за полимеризације изо-бутилена са перхлорном киселином⁵⁾, дали су сличне и чак још поразније резултате. Кад је продукт реакције, добивен на обичној температури, загрејан, он се распао уз стварање правих полимера. С друге стране, кад је био хлађен на -25°C , добивена је кристална супстанца.

Ови огледи омогућују објашњење механизма реакције полимеризације помоћу фосфорне као и других киселина. Прва етапа је адисија олефина на киселину уз стварање естара.



Затим два молекула естра реагују и дају димер олефина и регенерише се фосфорна киселина.



Полимер који се ствара може да се састоји из различитих изомера, јер атоми водоника, који се одвајају преко радикала фосфорне киселине могу да потичу од различитих атома угљеника. Разуме се да реакција не мора безусловно да се заустави на стадијуму димера. Хексил-естар фосфорне киселине може да реагује са изо-пропил-фосфатом и да да нонилен. И заиста експериментални подаци показују да је нонилен главни продукт а да се хексилен добија у малим количинама¹⁾. У вези са тиме мора бити константовано да притисак много утиче на смер реакције и принос добивених продуката.

Полимеризација бутилена била је проучена врло детаљно специјално због тога, што изомерни октилени, настали под извесним условима, могу бити хидрогенисани и да дају октане високе антидетонаторске вредности.

Кад се изо-бутилен полимеризује у присуству фосфорне киселине на 30°C , продукт⁶⁾ се састоји само из два једињења, и то: ди-изо-бутилена и три изо-бутилена. Заиста на

нимским температурама фосфорна киселина је изврстан катализатор за добивање ди-изо-бутилена. Ова реакција може да се препоручи за добивање великих количина димера, чија је принос већи него када се употребе као катализатори сумпорна киселина или цинк-хлорид. Хидрогенисање ди-изо-бутилена у присуству никла-оксида лако даје практично важан 2,2,4-триметил пентан, обично назван „изо-октан“. На вишим температурама⁶⁾ полимеризациони продукт је смеша изомерних димера и тримера, који настаје или због изомеризације олефина или због померања елемената фосфорне киселине из интермедијарних естара у различитим смеровима. Тако је на пр. на 120° продукт садржавао седам дефинисаних једињења, која су се састојала из 3 димера и 4 тримера.

Полимеризације н-бутилена слична је оној код изо-бутилена, са разликом што је минимална температура реакције нешто виша. На 130°C у присуству фосфорне киселине добивена је смеша димера и тримера⁶⁾.

Нешто другојачији тип полимеризације је онај који смо назвали „мешана“ или „укрштена“ полимеризација. „Укрштени“ полимер се добива, када два различита олефина реагују један са другим. Као пример може да послужи „укрштена“ полимеризација н-бутилена са изо-бутиленом, или пропилена са н- или изо-бутиленом. Интересантно опажање у вези са овим типом полимеризације било је да постоји могућност полимеризације извесних олефина под условима који су недовољни да изазивају полимеризацију чистих олефина. Тако је било опажено да пропилен у присуству бутилена почиње да полимеризује на нижој температури него што је то случај кад је он сам¹⁾.

„Укрштена“ полимеризација н- и изо-бутилена⁷⁾ даје 2,2,3-триметил-бутилен-3 и 2,2,5-триметил-бутилен-4. Остали октилени такође се стварају; њихово стварање лако се може објаснити помоћу механизма који је горе описан. „Укрштени“ полимер је добивен на температури која је око 50°C нижа од оне на којој чисти н-бутилен почиње да полимеризује. На пр. нађено је, при истим условима у присуству катализатора „чврсте фосфорне киселине“, да је потребна температура од 175°C за полимеризацију н-бутилена, док је укр-

штена полимеризација на 120°C а изо-бутилен се полимеризује на 90° .

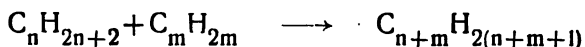
Наравно да могу бити „укрштено“ полимеризовани и друге комбинације олефина. Кад се продукт састоји из смеше изомера, они обично могу бити одвојени пажљивим фракционисањем. У случају изомера који имају исту конфигурацију а међусобно се разликују само по положају двојне везе, хидрогенизација смеше даје један чисти парафин.

Према томе каталитичка полимеризација, права или мешана (укрштена) омогућује синтезу олефина и парафина.

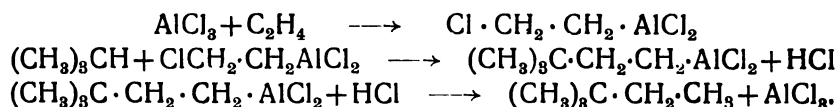
Алкилисање парафинских угљоводоника.

Премда је алкилисање ароматичних угљоводоника дуго време било предмет опширних студија, протекло је тек 6 година како нам је успело да и парафине доведемо у реакцију са олефинима ради добијања алкилисаних продуката и то виших парафина. Као катализатори се примењују халогениди метала^{8), 9)}.

Мора се приметити да ово алкилисање парафина има предност над алкилисањем по Friedel Craft-овој методи, јер алкилишући агенс није алкилни халоген већ један олефин. Очеvidно је да алкилисање парафина преставља изврсно сретство са синтезу различитих парафинских угљоводоника. Оно има изразито преимућство над полимеризационо-хидрогенизационој методи, јер води ка истом крајњем резултату у једној етапи чинећи хидрогенизациони процес непотребним



Вероватно је да механизам ове реакције обухвата реакцију парафина са комплексом алуминијум-хлорид-олефин.

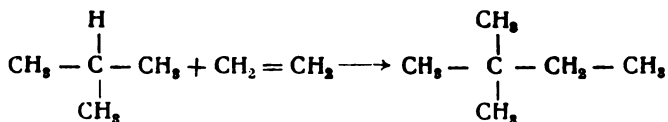


Као пример може да послужи алкилисање изо-бутилена са етиленом. Ову реакцију детаљније сам проучио са Grosse-ом применивши бор-флуорид као катализатор, а затим са Grosse-ом и Pines-ом са алуминијум-хлоридом као катализатором. На собној температури и под притиском етилена (10—15 атм.) у присуству алуминијум-хлорида, до-

бивени су продукти који су доле наведени¹⁰⁾. (Практично су исти резултати добивени и са бор-флуоридом као катализатором).

Продукти:	Принос у вол. %
Изо пентан	16,0
Хексан	41,0
Хептан	9,4
Октан	12,3
Нонан	6,5
Виши парафини	14,8

Хексани су наравно примарни продукти реакције. Изомер који је очекиван у већој количини је 2,2-диметил-бутан, који би требао да настане по следећој једначини:

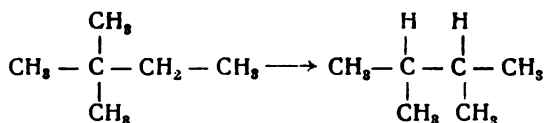


Други изомер и то 2-метил-пентан, који настаје кондензацијом са једним од примарних атома угљеника парафина, очекивао би се у мањим количинама.

Међутим у ствари нађено је да ниједан од ових продуката није био доминантан. Од прилике 80% фракције хексана било је 2, 3-диметил-бутана, 18% било је 2-метил-бутана и само 2% 2,2-диметил-бутана.

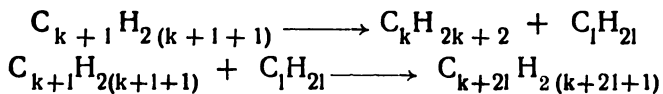
Било би од интереса да се помене принцип који је примењен у анализи хексана. Бромисање 2,3-диметил-бутана при сунчевој светлости даје кристални дибромид, 2,3-дибromo-2,3-диметил-бутан, док под истим условима 2-метил-пентан даје само течне продукте, а 2,2-диметил-бутан уопште не реагује. На тај начин имамо на расположењу једноставну методу¹¹⁾ за карактерисање различитих фракција хексана, који се добивају пажљивим фракционисањем.

Очевидно је да 2,3-диметил-бутан не може да буде примарни продукт реакције. Механизам његовог настајања можда је исто тако јасан. 2,2-диметил-бутан, који је примарни продукт изомерише под утицајем катализатора и даје 2,3 диметил-бутан.

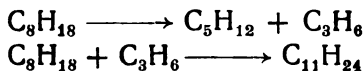


Сличне изомеризације настају као што је доказано и у присуству алуминијум-хлорида.

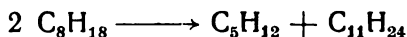
Стварање изо-пентана проузроковано је без сумње другом секундарном реакцијом „ауто-деструктивним алкилисањем“. Ову реакцију, која је база за краковање петролеја у присуству алуминијум-хлорида, објаснио сам заједно са својим сарадницима 1936 године¹²). Дејство алуминијум-хлорида испољава се у разлагању парафина на нижи парафин и на олефин у статус-у насценди. Олефин после тога или алкилише првобитни парафин и даје виши парафин или реагује са алуминијум-хлоридом и ствара комплексна адисиона једињења, која стварају тзв. доњи слој.



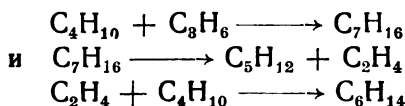
Ако применимо реакцију у случају октана, који настаје реакцијом изо-бутана са етиленом на следећи начин:



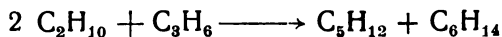
настаје тотални ефекат:



Други могући извор изо-пентана као споредног продукта могао би да буде алкилисање изо-бутана са етиленом на следећи начин:



или тотални ефекат:



Изо-бутан је такође са успехом алкилисан са пропиленом и бутиленом¹). Реакција са н-бутиленом важна је због

тога што може бити добивен 65%-ни принос октана, углавном 2, 2, 3-триметилпентана.

Други парафини, као што је н-бутан, пентани и хексани такође су били алкилисани са различитим олефинима. Од избора услова зависи да ли ће се добити више или мање задовољавајући приноси жељених парафина.

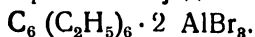
Главне споредне редакције јесу: изомеризација и ауто-деструктивно алкилисање. Фракционисање обично омогућује потпуно одвајање жељеног од споредних продуката.

Алкилисање пропана није још извршено. Као што ће бити ниже показано, вероватни узрок томе лежи у недостајању терцијарног атома угљеника у њему, као и у немогућности његове изомеризације у један изомер који садржи такав атом угљеника.

Циклични угљоводоници.

Нафталин као и циклохексан и други, такође су алкилисани помоћу олефина у присуству халогенида метала, уз стварање супституисаних нафтена. Механизам је сличан ономе за алкилисање парафина. Кад циклохексан реагује са етиленом у присуству алуминијум-хлорида и хлороводоника¹⁸⁾, продукт није етил-циклохексан, већ продукт његове изомеризације 1,3-диметил-циклохексан. Присуство хлороводоника је неопходно потребно за алкилисање; у његовом осуству добијају се само продукти полимеризације.

Интересантан споредан продукт алкилисања циклохексана са етиленом, и то хекса-етил-бензол, може бити изолован из доњег каталитичког слоја. Његово присуство указује на интермедијарно стварање хекса-етил-циклохексана. Интермолекуларна хидрогенизација лако настаје у присуству алуминијум-хлорида; етилен је очевидно одузео водоник циклохексана, јер је у насталим реакционим гасовима заиста нађен етан. Вероватније је да се не дехидрогенише хекса етил-циклохексан већ неалкилисани циклохексан. Стварање хекса-етил-циклохексана је мало вероватно, с обзиром на лакоћу са којом етилна група изомерише у две метилне групе. Чињеница да је ароматично једињење нађено само у доњем слоју, проузрокована је стварањем адиционих једињења ароматичних угљоводоника са халогенидима алуминијума. Тако смо добили безбојно кристално једињење, састава:



Други нафтени који су алкилисани са етиленом у присуству алуминијум-хлорида и водоника јесу метил-циклопентан, метил-цикло-хексан и метил-изо-пропил-циклохексан. Реакција тече глатко на собној температури при обичном притиску.

Иако бор-флуорид дејствује као катализатор при алкилисању метил-циклохексана са етиленом, он не делује као катализатор при етилисању циклохексана. Ни његово дејство није тако глатко као што је алуминијум-хлорида. Изгледа да сем стварања алкил-нафтена настаје још извесна полимеризација етилена а вероватно и извесно разлагање нафтовог прстена, које води стварању парафина.

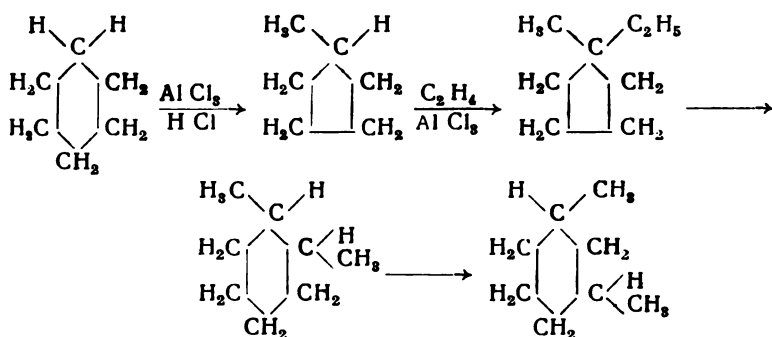
Чињеница да циклохексан не може бити алкилисан у присуству бор-флуорида важна је стога што баца светлост на механизам алкилисања и нафтена и парафина. Као што ће се доцније видети, у свим случајевима алкилисања ова два типа угљоводоника, алкилисана једињења или су поседовала један терцијарни атом угљеника или су лако прелазила у један изомер који је поседовао овакав атом. У присуству алуминијум-хлорида н-бутан-изомерише у изо-бутан; циклохексан у метил-циклохексан, с друге стране бор-флуорид не делује каталитички на изомеризацију циклохексана при условима алкилисања. Према томе уопште се не ствара терцијарни атом угљеника и не настаје алкилисање. Метил-циклопентан и метил-циклохексан поседују терцијарни атом угљеника и лако се алкилишу у присуству бор-флуорида. Ова хипотеза да је терцијарни атом угљеника потребан за алкилисање, потврђује се чињеницом да циклопентан не може бити алкилисан са етиленом чак и у присуству алуминијум-хлорида.

Разлог за специфично понашање једињења која садрже терцијарни атом угљеника је јасан. Добро је познато да је веза водониковог атома за терцијарни атом угљеника врло лабилна. А лабилни атом водоника је потребан за кондензацију угљоводоника са олефином; независно од тога, да ли реакција настаје путем механизма који је горе описан или на други начин, чији тотални ефект се састоји у адицији водоника и алкилне групе у једном олефину.

Изгледа, противно ономе што би се у почетку могло очекивати, да алкилисање циклохексана не иде са етиленом.

у присуству алуминијум-хлорида уз интермедијарно стварање етил циклохексана, који се доцније изомеризује у диметил-циклохексан, као што је раније доказао Grignard и Statford, а као што смо и ми потврдили.

Реакција се креће вероватно уз претходну изомеризацију циклохексана у метил-циклопентан и алкилисања овога према следећој шеми, чија је свака етапа доказана на чистим једињењима.



Бензол и други ароматични угљоводоници поседују атом водоника који је релативно лабилан. И зато се може очекивати да они могу бити лако алкилисани олефинима. Алкилисање настаје у присуству или халогенида метала или киселина. Пошто исте супстанце такође делују као катализатори за полимеризацију олефина, јасно је да реакција алкилисања настаје само онда, ако она иде брже него реакција полимеризације. Избором одговарајућих услова (температуре, притиска и концентрације катализатора) може бити знатно повећана брзина жељене реакције на рачун споредне реакције.

Примена алуминијум-хлорида као катализатора за алкилисање бензола врло је добро позната да би било потребно о томе овде дискутовати. Између других халогенида метала који дејствују као катализатори налазе се бор-флуорид¹⁴⁾, цирконијум-хлорид¹⁾ и тантал хлорид¹⁾.

Вероватно да је механизам ове реакције сличан ономе за алкилисање парафина. Продукат се састоји из смеше моно- и полиалкилисаних бензола, који могу бити лако одвојени фракционисањем.

Алкилисање у присуству сумпорне киселине на 0—25°C даје интересантне резултате, који бацају светлост на механи-

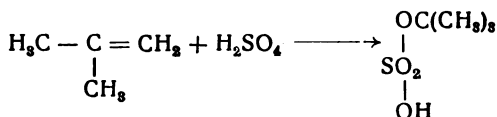
зам ове реакције¹⁵). Три се реакције паралелно одигравају у смеси бензола, сумпорне киселине и олефина:

1. адиција олефина на бензол,
2. полимеризација олефина и
3. адиција олефина на киселину да би настао естар.

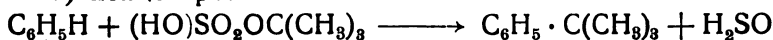
Проучен је ефект промене концентрације сумпорне киселине, а при том су други услови, као што је температура, притисак и количина бензола и олефина, држани константно. Нађено је да разблажена киселина даје углавном естаре, концентрована киселина делује као катализатор при алкилисању, док средње концентрације су давале смешу естара са полимером или са алкил-бензолом. Тако је главна реакција пропиlena у присуству бензола и 96%-тне сумпорне киселине — алкилисање, док са 80%-тном киселином пропилен реагује од прилике једнако у два смисла: стварање естара и алкилисање.

Ова утакмица у три смисла за олефине, специјално и нарочито се примењује на изо-бутилену. У присуству 96%-тне киселине — главна реакција је алкилисање, праћена стварањем малих количина естара. Са 80%-тном киселином главна реакција је полимеризација. Овде је мала количина естра, а не настаје алкилисање. Са 70%-тном киселином изо-бутилен прелази у естар, а не настаје ни полимеризација ни алкилисање.

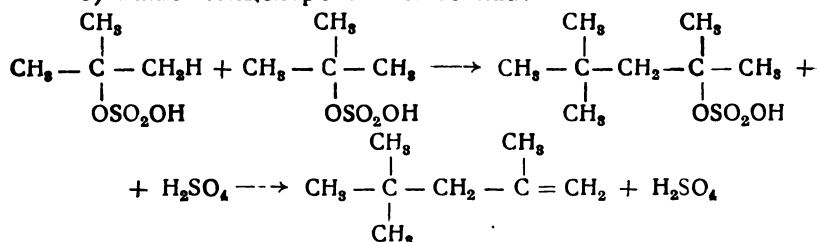
Ови резултати показују да је стварање естара интермедијарна реакција при алкилисању бензола са олефинима, управо онако као што је при полимеризацији олефина:



а) концентрована киселина:



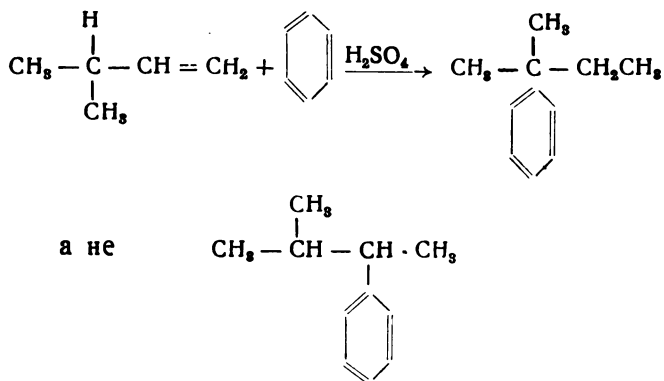
б) мање концентрована киселина:



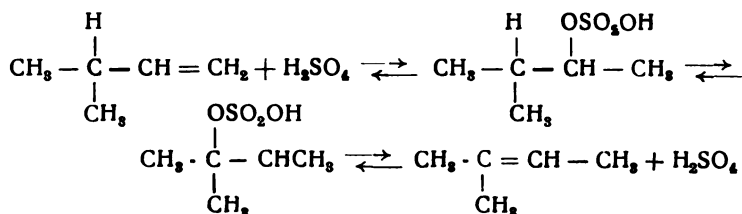
Из горе наведеног се види да на 0°C 96%-тна сумпорна киселина делује као катализатор при алкилисању бензола помоћу алкил-сулфата. Мање концентрована киселина делује као катализатор у смислу стварања полимера из истог естра, а још мање концентрована киселина не врши ефекат тако, да се естар добија као дефинитивни продукт.

Ми смо исто тако нашли¹⁶⁾ да се фосфорна киселина може употребити као катализатор за директно алкилисање ароматичних угљоводоника. Алкилисање бензола, нафталина и тетраhydro-нафталина са етиленом на 300°C даје моно-, ди- и поли-етилисане деривате. Слично томе, пропилисање нафталина и флуорена на 200°C даје неке одговарајуће моно-пропилисана ароматична једињења. Ипак алкилисање је било праћено полимеризацијом једног дела пропилена.

И поред тога што примена сумпорне киселине представља згодно сретство за синтезу алкил-бензола, она се мора опрезно употребити, јер добивени продукт није увек онај који се очекује, већ може да буде изомерно једињење. На пр. нашли смо пре кратког времена¹⁷⁾ да алкилисање бензола са изо-пропил-етиленом не даје 2-метил-3-фенил-бутан, већ се добија терцијарни амил бензол.

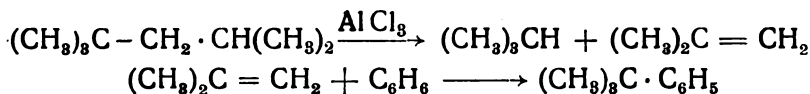


Објашњење је прилично јасно. Изомеризација изо-пропил-етилена у триметил-етилен настаје пре него што наступил алкилисање. Врло је вероватно да је стварање естара интермедијарно у изомеризацији.



Испитивања других примера изомеризације које прате алкилисање налазе се у току. Бензол може бити исто тако алкилисан са нафтенима у присуству сумпорне киселине¹⁸⁾ или алуминијум-хлорида¹⁹⁾. Алкилисање са циклопропаном важно је стога што је продукт углавном н-пропил-бензол, а не изо-пропил-бензол, који настаје кад се узме пропилен или пропил-халогенид као агенс за алкилисање. Ова реакција служи као врло zgodna метода за синтезу н-пропил-бензола.

Реакција циклопентана са бензолом у присуству алуминијум-хлорида као катализатора дала је циклопентил-бензол, као и амил-бензоле. Ароматични угљоводоници могу бити алкилисани не само са олефинима и нафтенима већ исто тако и са парафинима. Нађено је да се као катализатори могу употребити алуминијум хлорид²⁰⁾, цирконијум-хлорид²¹⁾ и фосфорна киселина²⁾. Оваквом алкилисању ароматичних једињења са парафинима дали смо назив „деструктивно алкилисање“ због тога, што се парафин разлаже на мањи парафин и на олефин у статусу насценди, а овај последњи реагује моментално са ароматичним угљоводоницом и даје алкилисану једињење. На пр. када 2,2,4-триметилпентан и бензол мућкамо са алуминијум-хлоридом на 50°C у току од 3-4 часа, као главни продукти јављају се изо-бутан и терцијарни бутил-бензол:



Сем тога ствара се нешто и терцијарног п-дибутил-бензола.

Литература

1. Ipatieff V. N., „Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures“ New York, The MacMillan Company, 1936.
2. Ipatieff, Ind. Eng. Chem., **27**, 1067 (1935).
3. Ipatieff V. N. a. Pines, Ibid., **28**, 684 (1936).
4. Ipatieff

a. Pines, Ibid. **27**, 1364 (1935). 5. Ipatieff a. Kurbatov, Unpublished Results. 6. Ipatieff a. Corson, Ind. Eng. Chem. **27**, 1069 (1935). 7. Ipatieff a. Schaad, In Publication. 8. Ipatieff a. Grosse, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1616 (1935). 9. Ipatieff, Grosse, Pines a. Komarewsky, Ibid, **58**, 913 (1936). 10. Pines, Grosse a. Ipatieff, Unpublished Results, 11. Grosse a. Ipatieff. Unpublished Results, 12. Ipatieff a, Grosse, Ind. En. Chem. **28**, 461 (1936). 13. Ipatieff, Komarewsky a. Grosse, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1722 (1935). 14. Ipatieff a. Grosse. Ibid., **58**, 2339 (1936). 15. Ipatieff, Corson a. Pines, Ibid., **58**, 919 (1936). 16. Ipatieff, Pines a. Komarewsky, Ind. Eng. Chem. **28**, 222 (1936). 17. Ipatieff Pines a. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. **60**, Feb. (1938). 18. Ipatieff, Pines a. Corson, Ibid., **60**, Mar. (1938). 19. Grosse a Ipatieff, J. Org. Chem., In Print. 20. Grosse a. Ipatieff. J. Am. Chem. Soc. **57**, 2415 (1935). 21. Ipatieff, Komarewsky a. Pines, Ibid., **58**, 918 (1936).

Примљено 10 маја 1938 год.

Бинарни системи који садрже као једну компоненту арсентрихлорид или 10-хлор-9.10-дихидро- фенарсацин

од

Н. А. Пушина и К. С. Хрустановића.

Равнотежа у бинарним системима, који садрже арсентрихлорид, скоро уопште није проучена. У овоме се раду наводе дијаграми стања пет бинарних система, који су састављени с једне стране од арсентрихлорида, а с друге од дифениламина, орто-, мета- и пара-толуидина и 10-хлор-9.10-дихидро-фенарсацина (адамсита). Сем тога су били испитани системи: адамсит—дифениламин и адамсит—хлор-ацетофенон.

Адамсит и хлорацетофенон израдили смо сами. Остали препарати су набављени и очишћени дестилацијом. Адамсит је израђен на обичан начин — загревањем смеше арсентрихлорида и дифениламина у колбену са повратним хладњаком. Температуру уљаног купатила, у које је био уроњен колбен, нисмо подржавали на 220° , као што се обично препоручује, него на 250° — кондензација иде брже. Сирови производ је тамно-зелене боје. После петократне прекристализације из толуола добијен је препарат светло-жуте боје са температуром топљења 196° .

Хлорацетофенон је добијен хлорисањем куповног ацетофенона и прекристализацијом добијеног продукта из сирћетне киселине.

Арсентрихлорид после чишћења кључао је на 130° , а његова температура кристализације је била: — $19,8^{\circ}$.

Као што је познато, најситније честице адамсита силно надражују слузокоже и изазивају непрекидно кијање и ка-

шаљ. Хлорацетофенон силно дејствује на очи. Да се ослаби неугодно и штетно дејство ових препарата ми смо их пресовали у таблете, што је знатно олакшало даље руковање с њима.

При раду са смешама које садрже арсен-трихлорид, апаратура је била удешена тако, да се спречи додир арсен-трихлорида са ваздухом: прво због тога што су његове паре отровне, а друго — што оне са влагом из ваздуха дају бео талог на зидовима посуде, који смета опажању појаве исцезавања кристала.

У доле наведеним таблицама значи:

ϑ — температуру потпуног растапања кристализоване смеше,
 t_1 — температуру издвајања првих кристала из растопљене смеше,

t_2 — температуру потпуног очврснућа смеше или прелазну температуру,

z — трајање кристализације смеше на температури t_2 , изражено у минутима на 1 гр. супстанце.

Арсентрихлорид—дифениламини.

При мешању већине амина, чак и чврстих, са арсен-трихлоридом обично се издваја знатна количина топлоте. Међутим при растварању дифениламина у арсентрихлориду опажа се снижење температуре. Ако се ово растварање изведе опрезно, избегавајући прегревање, добија се скоро безбојни раствор, из кога се при хлађењу издвајају безбојни кристали. При прегревању, чак и незнатном, раствор се бојадеше плаво-зелено — у њему почиње хемиска реакција, која води стварању адамсита.

Да се избегне виšekратно растапање једне те исте смеше, узимала се за добијање тачних резултата нова смеша за сваки процентни састав; у противном случају не добијају се поуздани резултати.

Мол. % $(C_6H_5)_2NH$	0	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90	100
ϑ°	19	55	67	74	76	69	57 ¹⁾	50	44	48	51	54

Као што се види из цртежа, на дијаграму стања система арсентрихлорид—дифениламин (сл. 1) опажа се максимум при

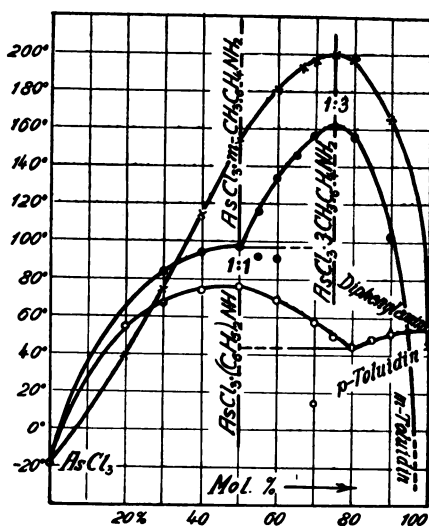
¹⁾ $t_2 = 14^\circ$ (прехлађено).

концентрации од 50 мол. % сваке компоненте и еутектичка тачка, чије су координате 20 мол. % арсентрихлорида и 44° . Из дијаграма излази да арсентрихлорид и дифениламин стварају еквимолекулско једињење, које се топи на 75° . Јасно је да стварање адамсита из арсентрихлорида и дифениламина тече у две фазе: прво се из компонената ствара еквимолекулско једињење, а затим се из овог при загревању постепено — испод 100° врло споро, изнад 200° знатно брже — ствара адамсит.

Арсентрихлорид—10-хлор-9.10-дихидро-фенарсадин (адамсит).

При растварању малих количина адамсита у арсентрихлориду добија се раствор, који је на обичној температури обојен црвено. Кристали, који се из њега издвајају, исто су црвене боје. При загревању раствора изнад 38° црвени кристали се топе, а црвена боја раствора прелази у зеленкасту.

Дијаграм стања (сл. 2) се састоји из две гране са прелазном тачком при 16,6 мол. % адамсита и 38° .



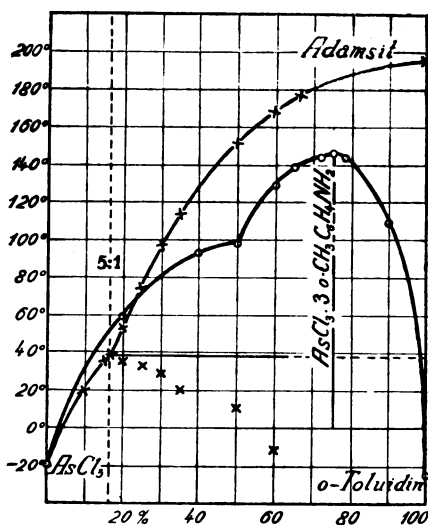
Сл. 1.

Дијаграми топљења система:

AsCl_3 + дифениламин $\circ \circ \circ$

AsCl_3 + м-толуидин $\cdot \cdot \cdot$

AsCl_3 + п-толуидин $\times \times \times$



Сл. 2.

Дијаграми топљења система:

AsCl_3 + о-толуидин $\circ \circ \circ$

AsCl_3 + адамсит $\times \times \times$

Дуж доње гране издвајају се црвени кристали. Њихов састав аналитички није одређен. Ако се он подудара са саставом прелазне тачке, једињење тачно олговара формули $\text{ClAs}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH} \cdot 5\text{AsCl}_3$. Ово је једињење стабилно само на температурама испод 38° . На вишим температурама оно се разлаже на компоненте. Пошто се адасит при загревању нешто разлаже уз стварање зеленог пигмента, то су на температурама изнад 38° смеше обојене зелено. Ипак из зеленог раствора при охлађењу испод 38° поново се издвајају кристали црвеног једињења.

Дуж горње гране издвајају се кристали адасита.

Мол. % HN (C ₆ H ₄) ₂ AsCl	0	10	15	16,7	20	25	30	35	50	60	66,7	100	
t ₁	—	19	20	36	38	52,5	74	97,5	114,5	152	168	178	196
t ₂	—	—	—	—	35	33	29	20	11	—	12	—	—
z	—	—	—	—	0,5	—	2,4	1,7	1,0	—	—	—	—

Арсентрихлорид—о-толуидин; Арсентрихлорид—м-толуидин и Арсентрихлорид—п-толуидин.

При мешању арсентрихлорида са орто-, мета- и пара-толуидином опажа се знатно повишење температуре — највеће при мешању са мета-, најмање са пара-изомером. Смеше богате арсентрихлоридом представљају вискозне масе, које тешко кристалишу, док богате амином кристалишу лако.

Дијаграми стања сва три система слични су међусобно утолико што се на сваком опажа карактеристичан максимум при концентрацији од 25 мол. % сваког од амина. Арсентрихлорид са сваким од толуидина ствара једињење састава $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, које се топи без распадања, а притом једињење са о-толуидином се топи на 146° , са м-толуидином на 162° , а са п-толуидином на 200° . Као што се види из наведених бројева, једињења се топе на $150\text{—}200^\circ$ изнад температуре топљења компонената, од којих су она састављена. Сва три су једињења безбојна.

На дијаграму стања арсентрихлорид—м-толуидин (сл. 1) опажа се сем максимума још прелазна тачка при концентрацији 50 мол. % и на 97° . Њено постојање се потврђује не само током криве већ и тиме што се на кривама охлађења смеша са 45 и 40 мол. % м-толуидина опажа застој на прелазној температури (са малим прехлађењем: 92° и 90°).

Одавде излази да арсентрихлорид ствара са м-толуидином сем горе наведеног једињења још једно, и то еквимолекулског састава. Ово је стабилно само испод 97° , на вишим температурама оно се разлаже.

Судећи по дијаграму стања система арсентрихлорид — о-толуидин (сл. 2), орто-изомер такође је кадар да створи еквимолекулско једињење са арсентрихлоридом. Ипак потврдити ову предпоставку добијањем застоја на кривама охлађења смеша, које садрже мање од 50 мол. % о-толуидина, нисмо успели. Да ли п-толуидин даје еквимолекулско једињење са арсентрихлоридом, остаје неразјашњено. Добити дијаграм стања (сл. 1) не допушта у том погледу никакав закључак.

Арсентрихлорид — о-толуидин.

Мол. % о- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	0	20	33	40	50	60	65	72	75	78,5	90	100
t_1°	—19	59	84	93	98	129	138	144	146	144	109	—24

Арсентрихлорид — м-толуидин.

Мол. % м- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	0	30	40	50	55	60	65	70	75	80	90
t_1	—19	83,5	94	97	116	134	146	157	162	156	103
t_2	—	—	—	—	92	90	—	—	—	—	—

Арсентрихлорид — п-толуидин.

Мол. % п- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	0	20	30	40	50	60	66,7	70	75	80	90	100
t_1	—19	39	74	114	152	181	193	196	200	197	165	44,5

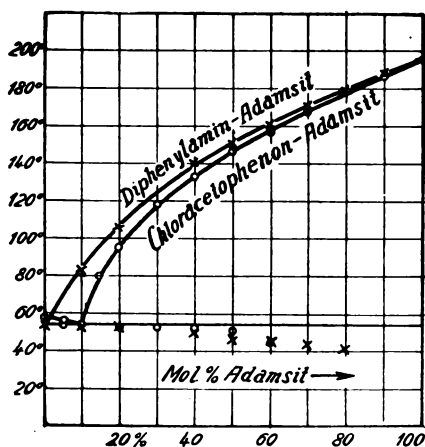
Еквимолекулско једињење арсентрихлорида са дифениламинем при загревању издваја хлороводоник и ствара се адамсит. Било је од интереса да се испита, да ли арсентрихлорид ступа у сличну кондензацију и са п-толуидином. Смеша састављена од три мола п-толуидина и једног мола арсентрихлорида загревана је у колбену са повратним хладњаком на уљаном купатилу на 250° у току $1\frac{1}{2}$ сата. Никакво издвајање хлороводоника није опажено. Врућа смеша затим је изливена у порцеланску шољу. После охлађења она је претстављала тамну чврсту масу попут асфалта. Показало се да се ова маса не раствара у бензолу, толуолу, ни у тетрахлоругљенику, али је растворљива у води, метилном алкохолу, ацетону и хлороформу. Ипак није успело да се искристалише из раствора један хомоген продукт ради идентификације.

Адамсит—дифениламин.

Дијаграм (сл. 3) се састоји из једне гране, која спаја тачке топљења компонената. Кристализација дифениламина се опажа у свим испитаним смешама. Из дијаграма се види да компоненте стварају у кристалном стању само механичке смеше.

Мол. % $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$	0	10	20	40	50	60	70	80	90	100
t_1	54	83	116	140	151	161	171	179	188	196
t_2	—	53	53	50	47	46	44	42	—	—

Адамсит—хлорацетофенон.



Сл. 3.

Дијаграми топљења система:
Адамсит + хлорацетофенон $\circ \circ \circ$
Адамсит + дифениламин $\times \times \times$

Растопљене смеше у свежем стању су жућкасте боје и издвајају жућкасте кристале (адамсита). При поновном загревању смеше се постепено бојадишу тамно-зелено.

Дијаграм стања (сл. 3) се састоји из две гране, које се секу у еутектичкој тачки, чије су координате: 10 мол. % адамсита и 50°. Еутектичка кристализација опажена је у интервалу од 0—60 мол. % адамсита.

Из дијаграма се види да адамсит са хлорацетофеноном не ствара хемиско једињење.

Мол. % $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	90	100
t_1	58	56	54	80	96	118	133	146	157	168	187	196
t_2	—	—	—	54	53	53	52,5	51	45	—	—	—

Извод.

Испитани су дијаграми стања бинарних система, који су састављени с једне стране из арсентрихлорида, с друге из дифениламина, адамсита и орто-, мета- и пара-толуидина. Сем

тога су испитани системи: адамсит—хлорацетофенон и адамсит—дифениламин.

Доказано је:

1. да арсентрихлорид ствара са дифениламином еквимолекулско једињење, које при даљем загревању издваја хлороводоник и прелази у адамсит;

2. да са орто-, мета- и пара- толуидином арсентрихлорид ствара стабилна једињења састава: $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, са м-толуидином, а вероватно и са о-толуидином, сем тога еквимолекула једињења: $\text{AsCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, која се разлажу при топљењу.

3. Са адамситом арсентрихлорид ствара кристално једињење црвене боје, које се распада на температурама изнад 38° .

4. Адамсит не ствара једињења ни са дифениламином ни са хлорацетофеноном.

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

Zusammenfassung.

Binäre Systeme, welche Arsentrichlorid oder 10-Chlor-9.10-dihydrophenarsazin (Adamsit) als eine Komponente enthalten.

von

N. A. Pušin und K. S. Hrustanović.

Es wurden die Zustandsdiagramme der binären Systeme, welche einerseits aus Arsentrichlorid, und andererseits aus Diphenylamin, Adamsit, ortho-, meta- und para-Toluidin zusammengesetzt sind, untersucht. Ausserdem wurden auch die Systeme Adamsit—Chloracetophenon und Adamsit—Diphenylamin untersucht.

Es wurde bewiesen,

1) dass Arsentrichlorid mit Diphenylamin eine äquimolekulare Verbindung bildet, welche bei weiterem Erwärmen Chlorwasserstoff abspaltet und in Adamsit übergeht;

2) dass Arsentrichlorid mit ortho-, meta- und para-Toluidin beständige Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ bildet und mit m-Toluidin, und wahrscheinlich auch

mit o Toluidin, ausserdem noch äquimolekulare Verbindungen $\text{AsCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, welche beim Schmelzen zerfallen, eingeht;

3) dass Arsentrichlorid mit Adamsit eine kristallinische Verbindung von roter Farbe bildet, welche bei Temperaturen oberhalb 38° zerfällt, und

4) dass Adamsit weder mit Diphenylamin noch mit Chloracetophenon Verbindungen bildet.

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

Примљено 15 октобра 1938 г.

Галваноелектрично квантитативно одређивање метала II.

Квантитативно одређивање олова *)

од

Панте С. Тутунџића.

Метода галваноелектричног квантитативног одређивања метала, коју смо дали и применили за квантитативно одређивање бакра и сребра ¹⁾, може из различитих разлога да буде нарочито значајна за квантитативно одређивање олова. Као што је познато може се олово као метал квантитативно издвојити електролитички на катоди само у присуству редукционих сретстава и уз нарочите мере опрезности ²⁾. Много чешће се олово таложи електролитички као олово-супероксид на нарочито за ту сврху припремљеним платинским анодама. Издвојени PbO_2 се мора третирати са нарочитом опрезношћу при прању и сушењу, а поред тога се мора водити рачуна о концентрацији и саставу електролита, да би се могао применити погодни одговарајући емпирички фактор за дати случај, за прерачунавање PbO_2 на метално олово. За различите услове рада, и у зависности од температуре и дужине сушења издвојеног PbO_2 имају емпирички фактори различите вредности које варирају између 0,8450 и 0,8660 ³⁾.

*) Види: P. S. Tutundžić, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 38.

¹⁾ P. S. Tutundžić, Ztschr. anorg. allg. Chem. **190** (1930) 59. ²⁾ R. Gartenmeister, Chem. Ztg. **37** (1913) 1282; W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie II стр. 229; ту се налази и остала литература. ³⁾ H. Töpelmann, J. prakt. Chem. **121** (1929) 289; Ztschr. analyt. Chem. **80** (1930) 451; A. Hollard, C. **1903**, I, 74 560; C. **1903**, I 755; E. M. Collin, Analyst. **54** (1929) 654; Ztschr. analyt. Chem. **83** (1931) 142. M. Garcia, Quim. e Ind. **9** (1932) 1; C. **1932**, I 1931.

Да бисмо избегли примену скупе платине и нарочито неугodne и не баш увек тачне факторе за прерачунавање, применили смо ми нашу галваноелектричну методу са успехом и на квантитативно одређивање олова у облику метала. При галваноелектричном одређивању олова морало је да се води рачуна нарочито о две околности. Прво је требало избећи сваки вишак слободне киселине у анолиту и учинити нешкодљивом ону киселину која се ослобођава за време самог одређивања. Друго, требало је сузбити издвајање металног олова у облику великих кристала који се лако круне. За неутралисање слободне киселине (азотне) није се могла употребити никаква база, јер би се тиме пореметила почетна нормална електромоторна активност. Због тога смо ми као неки пуфер употребили алкалну со једне слабе киселине (сирћетне), да би на тај начин двоструком изменом одржали у анолиту за време целог трајања одређивања једноличну, малу концентрацију водоникових јона. Да бисмо добили равномерно издвајање олова у дуктилном облику и добро везано за основу, ми смо поред одржавања малих јачина струје испробали ⁴⁾ читав низ различитих колоида и нашли у желатину за наше сврхе најпогоднију материју за сузбијање пораста кристала. Следујући у главном тим основним линијама постигли смо тачно галваноелектрично квантитативно одређивање олова.

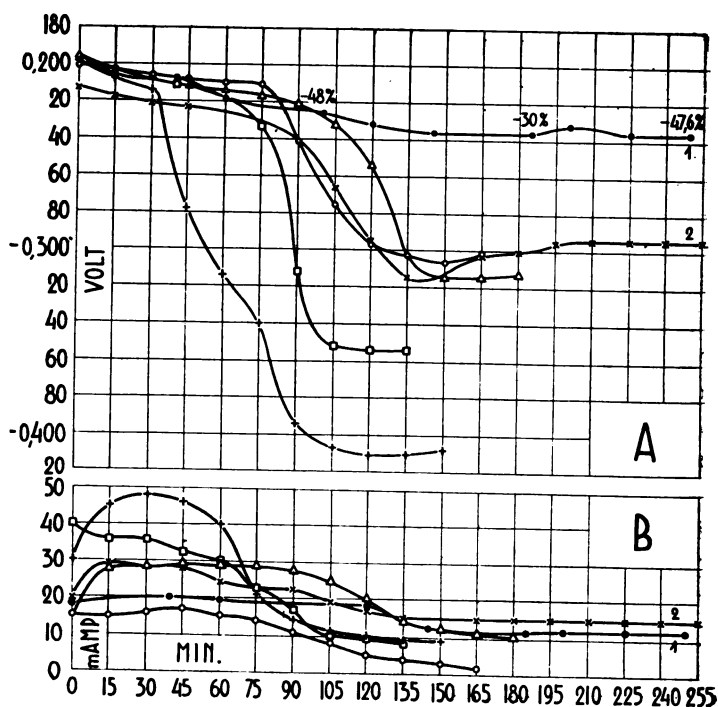
У циљу да детаљно упознамо електромоторни рад цинкане и оловне електроде за време целог трајања одређивања, мерили смо више пута и под различитим условима рада у размацима од по 15 мин. потенцијале електрода према засићеној каломеловој електроди и једновременно смо пратили јачине струје помоћу осетљивог милиамперметра ⁵⁾. Засићена каломелова електрода је била у електролитичкој вези са анодом, одн. катодом преко електролитичког кључа и капиларе по F. Haber и H. Luggin-у ⁶⁾, напуњене концентрованим раствором натријум-нитрата. Електромоторна сила ове комбинације је мерена по Погендорф-овој методи помоћу баждареног нормалног елемента и осетљивог капиларног електрометра. На тај начин је било могућно упознати

⁴⁾ R. Marc, Ztschr. Elektrochem. 19 (1931), 431 и други. ⁵⁾ Мерио С. Станковић. ⁶⁾ F. Haber и H. Luggin, Ztschr. physik. Chem. 32 (1900), 207.

унутрашње процесе у ћелији и одредити тачно завршетак квантитативног издвајања олова. При томе се показало да јачина струје брзо расте најчешће од вредности од неколико милиампера до већих вредности, да би онда лагано у току одређивања поступно опала до константне крајње вредности од око 10 милиампера. Ова мала, скоро константна јачина струје је најбољи знак за то да су сви јони олова практично квантитативно исталожени. Квантитативно временско студирање издвајања олова је показало да заиста после постизања крајње јачине струје тежина оловне електроде нити се повећава нити опада под условом, да је електролиту већ на почетку одређивања додата довољна количина натријум-ацетата. На сл. 1,В су графички приказане неке карактеристичне, али ипак различите промене јачине струје са временом за време стварног одређивања олова. Поред све разлике имају добивене криве при различитим нивовима мерења увек сличан карактеристичан облик.

Често опажени нагли пораст јачине струје после кратког везивања кола је у вези са електромоторном активношћу електрода. Очигледно је да мале почетне јачине струје, одн. негативнији потенцијали оловне електроде нису равнотежне вредности и да се тек пошто се на електродама успоставе прави равнотежни потенцијали, постижу одговарајуће знатно веће јачине струје, као што су показала детаљна мерења потенцијала. Од тога тренутка почиње осетно издвајање олова и са смањивањем концентрације јона олова у анолиту постаје потенцијал оловне електроде све негативнији, да би на завршетку издвајања достигао једну практично константну граничну вредност. Ако се почетни, недефинисани потенцијал цинкове електроде не узме у обзир, то се онда њен негативни равнотежни потенцијал не мења знатно за време одређивања, али ипак постаје нешто позитивнији са повећањем концентрације јона цинка у католиту. Због наведених промена потенцијала на електродама, бива електромоторна сила галванске комбинације све мања, а са њоме и јачина струје. На сл. 1,А су графички претстављене промене потенцијала оловне електроде са временом за време одређивања. Као што се на слици види имају криве сличан ток и поред све разлике у појединим вредностима. На истој слици приказује крива 1 промену потенцијала оловне

електроде за време одређивања без додатка желатина са натријум-ацетатом. Ово одређивање је у циљу квантитативног временског испитивања издвајања олова продужено преко 4 часа и то са прекидима после 100, 185 и 250 минута. На самој криви су у назначеним интервалима времена уписане грешке у процентима. Већим бројем сличних испитивања доказана је немогућност квантитативног издвајања олова без додатка желатина и натријум-ацетата и то због дејства слободне азотне киселине на издвојено олово. Поред тога показује ова крива јасно скоро константни, необично позитиван потенцијал оловне електроде, условљен знатном непроменљивом концентрацијом јона олова. Криве 2 показују промену потенцијала као и одговарајућу јачину струје при претерано продуженом одређивању са квантитативним издвајањем олова и једновременно дају доказа о повољном дејству натријум-ацетата на издвојено олово.



Шема рада и резултати одређивања.

За квантитативно одређивање олова послужили смо се истом апаратуром, типа Данијеловог елемента, коју смо већ описали уз одређивање бакра и сребра ⁷⁾. Као катода употребљен је опет цинкани лим цилиндричног облика, а катода је у овом случају 5%-ни водени раствор цинк-нитрата, закишељен са мало азотне киселине. У полупорозну ћелију од непеченог порцелана, припремљену као и за друга галваноелектрична одређивања, сипа се у облику нитрата раствор олова који треба квантитативно одредити, слабо закишељен азотном киселином. Једновременно се раствору олова за сваких 0,1 гр. Pb дода око 2 см³ 0,5%-ног раствора желатина, који на 100 см³ садржи око 18 гр. натријум-ацетата. Додавање овог раствора желатина је неопходно, јер се без њега, као што је горе већ показано, не може до краја квантитативно извести одређивање олова. Као анода служи густо перфорирани цилиндар од танког лима од чистог олова или од жичане мреже од истог материјала, 60 мм. висок са пречником од 30 мм, који се пре употребе добро очисти и нагризе азотном киселином. Увођењем претходно подмерене оловне електроде у порозну ћелију, кратко се веже коло струје преко једног милиамперметра и погодног отпорника и на тај начин отпочне таложење олова. Помоћу отпорника подеси се јачина струје да буде највише око 40 мАмп. и стави се мешалица у покрет. Квантитативно издвајање 0,1 до 0,2 гр. Pb траје под наведеноим условима око 150 до 180 мин. Пошто протекне назначено време падне јачина струје до око 10 мАмп. Да би се добила сигурност да постигнута мала јачина струје остаје заиста константна са временом и одговара завршетку издвајања олова, не треба одмах прекидати коло струје чим јачина достигне најнижу вредност, него оставити оловну электроду још неко време под струјом и према потреби испитати раствор квантитативно у погледу јона олова. Пошто буде протекло довољно времена извади се опрезно напоље без прекидања струје оловна електрода са ситно кристалиничним сталоженим оловом које чврсто пријања уз подлогу, опере се добро водом и ацетоном и мери после кратког сушења у сушници

⁷⁾ P. S. Tutundžić, I. c.

на 105° и хлађења у ексикатору. При оваквом раду није ни у једном случају опажена таква оксидација оловне електроде, да би могла неповољно да утиче ма у којем погледу на резултате одређивања. Свакако се ни на који начин не сме испустити из вида мекоћа металног олова и стога се мора при вађењу електроде из ћелије и осталим операцијама на сваки начин избећи њено трење о рапаве зидове порозне ћелије и друге механичке повреде. У случају да се одређивања олова изводе једно за другим у кратким размацама времена, није потребно нагризати оловну электроду азотном киселином пре сваког одређивања. Ипак је и онда корисно третирање оловне електроде азотном киселином, јер се на тај начин уклањају већи кристали олова са ње. То прање електроде азотном киселином не сме се наравно никако пропустити, када између два узастопна одређивања прође дуже времена.

Практична употребљивост описане методе је испитана многим упоредним одређивањима из различитих опитних раствора. Резултати који су постигнути на истим опитним растворима паралелно гравиметриским одређивањем, електролитичким одређивањем олова као олово-супероксид и једновременно и одређивањем на ротирајућој живиној електроди ⁸⁾ као амалгам олова ⁹⁾), доказали су у свима случајевима сигурност и довољну тачност галваноелектричног одређивања олова.

Таблица 1.

Узето Pb гр.	Нађено Pb гр.	Г р е ш к а		Јач. струје мАмп.	Време мин.
		мг.	%		
0,1970	0,1967	-0,3	-0,15	40—8	180
0,1970	0,1966	-0,4	-0,20	35—8	180
0,1462	0,1464	+0,2	+0,13	15—3	150
0,1462	0,1458	-0,4	-0,27	25—8	180
0,1462	0,1461	-0,1	-0,06	28—11	150
0,1462	0,1463	+0,1	+0,06	18—6	150
0,0985	0,0983	-0,2	-0,20	35—11	150
0,0985	0,0982	-0,3	-0,30	30—10	150

У табелици 1 су наведени као примери само неки резултати од наших многобројних одређивања. Као што се из

⁸⁾ P. S. Tutundžić, Ztschr. anogr. allg. Chem. **202** (1931) 297. ⁹⁾ W. Moldenhauer gemeinsam mit. K. F. A. Ewald u. O. Roth, Ztschr. angew. Chem. **42** (1929) 331, и сопствена још не објављена испитивања.

њих види износе грешке, срачунате на стварно постојећу количину олова у раствору, за узете количине од 0,1 до 0,15 гр. Pb средње око — 0,25%, а при већим узетим количинама олова још и мање.

Описано галваноелектрично одређивање олова претставља једновременно и квантитативно одвајање олова од цинка.

Ради се и даље на примени ове методе за квантитативно одређивање и других метала.

Београд, Завод за физичку хемију и електрохемију. Технички факултет Универзитета.

Примљено 14. октобра 1938 г.

Zusammenfassung.

Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung II. Quantitative Bleibestimmung

von

Panta S. Tutundžić.

Die schon früher beschriebene galvanoelektrische quantitative Metallbestimmungsmethode¹⁾ in fast derselben Versuchsanordnung wurde für die quantitative Bleibestimmung und -trennung angewandt. Es gelang eine einwandfreie quantitative Bleibestimmung aus den Nitratlösungen an der Bleielektrode, unter Zugabe von kleinen Mengen Gelatine zur Hintanhaltung des Kristallwachstums vom metallischen Blei, und entsprechenden Mengen von Natriumacetat zur Zurückdrängung des lösenden Einflusses freier Salpetersäure auf das niedergeschlagene Blei.

Die Methode zeichnet sich durch Einfachheit der Versuchsanordnung und der Arbeitsweise aus.

Die Versuche werden fortgesetzt.

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

¹⁾ P. S. Tutundžić, Ztschr. anorg. allg. Chem. **190** (1930) 59.

Титрисање фосфорне киселине у млечном серуму и утврђивање наводњености млека на основу тог податка

од

М. Мокрањаца.

Један од најлакших и још увек најубичајенијих начина фалсификовања млека јесте његово наводњавање. Данас се наводњавање још увек у целом свету практикује у већој или мањој мери, и један од главних циљева контроле пијачног млека састоји се баш у утврђивању тог наводњавања.

Данас се за утврђивање наводњавања млека узимају као основица разне физичке и хемиске константе код млека, као и међусобни однос истих. Као најлакши и најбржи, али недовољно сигуран ослонац, служи специфична тежина млека, затим, као много сигурнији, служи сув остатак без масти, па онда рефракција хлор-калцијум серума, и за данас као најпоузданији податак најчешће се сматра утврђивање тачке смржњавања млека (криоскопија).

У погледу сигурности доношења закључака може се рећи да је најцелисходније, кад је то могуће, одредити бар два до три од ових података, карактеристичних за млеко, и тек на основу свих тих добивених цифара донети дефинитиван закључак.

У разним земљама употребљавају се као карактеристични подаци за утврђивање наводњености млека разни подаци. Тако н.пр. у Француској се још ни данас не употребљава нормално рефракција хлор-калцијум серума (која је у многим земљама примљена као неопходан податак) при контроли, а ради утврђивања наводњености, већ као мерило служи у главном сув остатак без масти, у вези са сп. теж. млека.

Утврђивање квалитета млека испитивањем рефракције хлор-калцијум серума изискује специјалну апаратуру, која је прилично скупа; исто тако и криоскопско испитивање захтева специјалну апаратуру, а у овом случају и сам рад је прилично деликатан, и захтева велику пажњу и приличног искуства; а и дужина операције је таква да се ова метода не може лако употребити код нормалних, свакодневних, серијских испитивања пијачног млека, где се захтева брзо доношење одлука. А у лошије снабдевеним лабораторијама, нарочито по малим местима, постоји потреба да се то испитивање изврши са што је могуће простијом апаратуром. Ови захтеви су свакако и утицали да се н. пр. у Француској службеној методи за анализу млека не узимају у обзир рефракција хлор-калцијум серума и криоскопија, као нормалне методе за испитивање млека.

Имајући у виду горње чињенице ја сам покушао да нађем неки начин утврђивања наводњавања млека, који не би изискивао никакву нарочиту апаратуру, који би се могао применити и у малим, лошије снабдевеним хемиским лабораторијама. Као полазну тачку за та испитивања узео сам одређивање садржаја фосфора у млеку.

У литератури нисам нашао нигде неке радове, где би било извршено систематско испитивање шталских, прописно узетих проба млека на фосфор, а у вези са целокупном анализом млека. Међутим, постоји изванредан број радова, где је фосфор појединачно одређиван у млеку, и то по различитим методама, и на основу тих појединачних радова може се закључити, као што се у осталом и теориски могло очекивати, да се фосфор креће у нормалном млеку у извесним релативно уским границама. Али нигде нисам наишао на неки систематски рад¹⁾, где би био истраживан фосфор у већем броју прописно узетих шталских проба млека, а у вези са осталим нормалним аналитичким подацима, ради утврђивања тачнијих граница кретања садржаја фосфора у млеку, и евентуалне примене тих добивених резултата за одређивање норме, која би служила као мерило за утврђивање наводњавања млека. Можда један од разлога што таква

¹⁾ Нешто већи број анализа (30) извршио је Vladesco, али са пијачним млеком у Букурешту (C. R. Soc. Biol. 96, стр. 1025).

систематска испитивања нису била вршена, лежи у томе што су методе, које су се обично употребљавале за утврђивање садржаја фосфора у млеку, биле доста сложене, и извођење анализа захтевало доста времена, да би се могле применити као практичне, свакодневно употребљаване методе за преглед млека. Јер у главном све методе употребљаване за одређивање фосфора у млеку узимале су као полазну тачку пепео, добивен испаравањем, сушењем и жарењем узете пробе, или минерализацијом сувог остатка помоћу сумпорне и азотне киселине. Све ове операције захтевају доста времена, а и много пажње (нарочито ако се сувостатак директно жари). Овако добивен пепео, односно минерализован остатак, раствара се, разблажује и у њему се даље одређује фосфор, најчешће као фосформолибдат, или у облику магнезијум-пирофосфата.

Ја сам покушао да нађем погодну методу да се фосфор одреди у млеку на један брз, а довољно тачан начин, титриметриски, и то без жарења, или било каквог начина минерализације млека, које отежава и успорава рад. Ради тога сам испитао могућности добивања погодног серума, и најзад сам се зауставио на серуму добивеном коагулисањем млека трихлор-сирћетном киселином.

Још Bordas и Tourplain²⁾ су предложили за одређивање фосфора у млечном серуму једну специјалну методу, по којој се млеко коагулира додавањем раствора трихлор-сирћетне киселине, па се затим добивени серум филтрира, испарава до сува, суши, жари и у добивеном пепелу се одређује фосфор, таложећи га прво у облику амонијум-фосформолибдата, растварајући талог амонијаком, таложећи опет фосфор у облику амонијум-магнезијум-фосфата по уобичајеној методи.

Ја сам покушао да одређујем титриметриски фосфор директно у серуму добивеном на горњи начин. Ради тога као титрациони раствор употребио сам уранил-нитрат, према методи, са извесном изменом, коју је детаљно обрадио Denigès³⁾.

Укратко изложена метода рада по којој сам вршио

²⁾ Laiterie: Ed. Ch. Béranger—Paris 1913; стр. 127. ³⁾ Denigès: Chimie analytique 6-e Ed. T. I, стр. 783.

испитивања састоји се из следећих операција: у 25 cm^3 5% раствора трихлор-сирћетне киселине дода се 10 cm^3 доброг измешаног млека, мућкајући при томе стално посуду (ерленмајер). Затим се остави да течност кључа 5 минута, скида се са ватре и остави се да се расхлади. Раствор се може тад одмах филтрирати, али ако се филтрирање врши одмах дешава се да добивени серум — филтрат није одмах сасвим бистар, у коме се случају мора два пута филтрирати преко истог филтра. Талог на филтру се испира водом којој је додата извесна количина 5% раствора трихлор-сирћетне киселине, и то тако да се левак увек напуни до врха, и да се нова количина раствора за испирање не додаје пре но што се претходна потпуно не оцеди. Филтрат се прима у чаше од 100 до 150 cm^3 , које су претходно маркиране масном оловком на месту докле стаје 50 cm^3 . Талог са филтром се испира на горњи начин све дотле, док се чаша не напуни до маркираног места (приближно 50 cm^3). Затим се у чашу са серумом дода 1 cm^3 тинктуре крмеза. У добивени раствор црвено-жуте боје додаје се, кап по кап, амонијак, ради неутралисања трихлор-сирћетне киселине, све дотле док боја раствора не постане љубичаста, при чему се ствара и један талог. Затим се вишак амонијака неутралише, додајући кап по кап разблажене азотне киселине, док се створени талог не раствори, и течност од љубичасте боје пређе у црвену. Затим се у раствор додаје 5 cm^3 ацетичног раствора натријум-ацетата и греје се док не почне да кључа (ово је неопходно, јер ако се титрује на хладно промена боје није довољно јасна). Затим се скида са ватре и у раствор се сипа биретом титрисани раствор уранил-нитрата (раствор уранил-нитрата се тако направи да 1 cm^3 одговара $0,005\text{ гр. P}_2\text{O}_5$).

Додавањем уранил-нитрата сирћетно киселом раствору таложи се у серуму присутна фосфорна киселина у облику уранил-фосфата, нерастворног у води и сирћетној киселини. Ово таложење уранил-фосфата је непотпуно у присуству јаких киселина, а како се дејством уранил-нитрата на фосфат, који садржи још 2 атома водоника ствара, поред уранил-фосфата и слободна азотна киселина, изгледало би се да на напред поменути начин сталожени уранил-фосфат мора делом да раствори услед овог стварања слободне азотне киселине. Међутим додавањем горе поме-

нутог раствора натријум-ацетата, то се растварање избегава, пошто ослобођена азотна киселина разлаже присутни натријум-ацетат, дајући натријум-нитрат и слободну сирћегну киселину. Дакле цео се процес обавља у ствари као да је употребљен за титровање не уранил-нитрат, већ уранил-ацетат.

Раствор уранил-нитрата се додаје дакле мешајући стално стакленим штапићем, дотле док добро измешани раствор са талогом не буде обојен јасно плаво-зелено. Не треба се заустављати на неодређеним црвенкасто-сивим нијансама, које претходе добијање јасно плаво-зелене боје, проузроковане вишком уранил-нитрата, који утиче да индикатор, тинктура крмеза, промени боју.

Завршетак реакције — потпуно таложeње присутне фосфорне киселине, може се констатовати и употребом калијум-феро-цијанида као индикатора, пошто ће, кад је сав фосфат сталожен и у раствору има вишка уранил-нитрата, једна кап раствора дати са фeroцијанидом црвено-мрки уранил-феро-цијанид. Ради контроле при одређивању краја реакције, ја сам употребљавао паралелно и један и други индикатор; то јест кад је тинктура крмеза, као унутрашњи индикатор, показивала променом боје раствора да је близу краја реакције, онда сам почињао после сваке додате капи уранил-нитрата да контролишем ток реакције и употребом калијум-феро-цијанида. У ту сврху на парче глатке, беле хартије стављао сам једно поред другог мала зрна калијум-феро-цијанида, увек приближно исте димензије, и стављао по једну кап добро измешаног анализираног раствора на по једно зрно фero-цијанида. Кад је реакција готова, т. ј. кад већ има у титрисаном раствору вишка уранил-нитрата, почиње после извесног времена да се ствара црвено-мрки уранил-феро-цијанид. Али ако се хоће да добије још прецизнија слика о завршетку реакције, помоћу овог индикатора, најбоље је сачекати да кап раствора додата на зрно калијум-феро-цијанида сасвим испари, и онда поредити међусобно боје добивених сувих остатака, и тако тачно одредити у коме је моменту, т. ј. са колико см³ уранил-нитрата сталожен сав фосфат, присутан у испитиваном серуму.

Најчешће су оба индикатора показивала крај реакције са истим бројем см³ раствора уранил-нитрата; у извесним

случајевима појављивале су се минималне разлике. Али за праксу је потпуно довољно ослонити се само на промену боје раствора, коју проузрокује присуство тинктуре крмеца са додатим вишком уранил-нитрата.

Према горе изложеном, за титрисање фосфора у млечном серуму, по предложеној методи, потребни су следећи раствори:

1) 5% раствор трихлор-сирћетне киселине;

2) Титрисани раствор фосфата, који има да служи за контролисање и титрисање раствора уранил-нитрата. Ја сам овај контролни раствор фосфата направио растварајући 5,887 гр. натријум-амонијум-фосфата ($\text{PO}_4 \text{HNa NH}_4, 4\text{H}_2\text{O}$) у мало воде и доводећи запремину на 1 литар. Место натријум-амонијум-фосфата може се употребити одговарајућа количина динатријум-фосфата ($\text{PO}_4 \text{HNa}_2, 12\text{H}_2\text{O}$: 10,085 гр. на 1 литар) или кисели амонијум-фосфат ($\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$: 3,24 гр. на 1 литар). Сви овако направљени раствори фосфата садрже 2 гр. P_2O_5 на литар.

3) Ацетични раствор натријум-ацетата, који се добија растварањем 100 гр. кристалисаног натријум-ацетата у мало воде, додавањем 50 cm^3 концентрисане сирћетне киселине и довођењем раствора на 1 литар.

4) тинктура крмеца, која се добија вишедневним мацерирањем 3 гр. крмеца у смеси од 400 cm^3 воде и 100 cm^3 алкохола, и декантирањем добивене црвене тинктуре.

5) раствор уранил-нитрата, чији ће 1 cm^3 одговарати 0,005 гр. P_2O_5 . Овај се раствор прави узимајући мало већу количину уранил-нитрата но што предвиђа теорија (нпр. растворити око 37 гр. нитрата у 1 литар воде — теориски би требало 35,5 гр.) и додати у раствор 10 гр. натријум-ацетата на 1 литар. Овако добивени раствор треба сад титровати. Титрација се врши на следећи начин: у једну чашу од 100 до 150 cm^3 стави се 50 cm^3 раствора фосфата познате садржине (1 cm^3 овог раствора одговара, као што је горе речено, 0,002 гр. P_2O_5 , дакле 50 cm^3 ће одговарати 0,1 гр. P_2O_5), 5 cm^3 ацетичног раствора натријум-ацетата и 1 cm^3 тинктуре крмеца. Даље се титрација врши као и са добивеним серумом млека. Само што је овде крај реакције обележен појавом јасно зелене боје, док је код титрисања млечног серума ова боја плаво-зелена. Кад би 1 cm^3 уранил-нитрата тачно одго-

варао 0,005 гр. P_2O_5 , требало би потрошити 20 cm^3 за потпуно таложење фосфата. Но пошто је раствор уранил-нитрата направљен нешто јачи но што би теориски требало, то ће се утрошити нешто мање од 20 cm^3 раствора за таложење 50 cm^3 узетог раствора фосфата, и према добивеној цифри израчунаће се колико треба додати воде, па да 1 cm^3 направљеног раствора уранил-нитрата одговара тачно 0,005 гр. P_2O_5 .

Најбоље је одједном спремити веће резерве свих потребних раствора, па да се затим не губи време око спремања и титрисања.

Тако дакле по завршетку титрисања фосфорне киселине у млечном серуму по овој методи добију се цифре, које показују број кубних сантиметара титрисаног раствора уранил-нитрата, потребних да се сталожу сва фосфорна киселина, присутна у серуму узете пробе од 10 cm^3 млека. Наравно, ако се хоће да добије садржај фосфора у испитиваном серуму, онда се добивена цифра има помножити са 0,005 да би се добила у грамовима количина P_2O_5 присутног у 10 cm^3 испитаног млека. Али ради олакшања и убрзавања рада, и избегавања сваког рачунања, што је врло корисно кад се врше сериске анализе млека, ја сам узео као мерило за мерење разних млека, и утврђивање евентуалног наводњавања, број cm^3 напред поменутог, титрисаног раствора уранил-нитрата, потребног за таложење фосфорне киселине у серуму добивеном са 10 cm^3 испитаног млека. У даљим излагањима тај ћу број назначити латинским словом U.

Ради утврђивања норми на основу којих би се могао овај број U употребити као база за утврђивање наводњавања млека, ја сам извршио укупно 603 анализа шталских, прописно узетих проба млека од здравих крава из Београда и већег броја села око Београда, и то како оних с ове стране Саве и Дунава (Жарково, Железник, Остружница, Кумодраж и др.), тако и из већег броја места из Срема и Баната.

У следећој табlici изнећу само извештај мали број резултата, из којих ће се добити слика, како се овај нов податак, који ја предлагам као једну од основа за утврђивање наводњавања млека, креће у појединим угледима млека, а у односу према осталим уобичајеним аналитичким подацима.

ТАБЛИЦА I

Редни број	Колико је годи- на крави	Колико л. млека даје за 24 часа	Кад се последњи пут отелила, ра- чунајући од да- на узете пробе	А Н А Л И З А						
				спец. теж. млека	садржај ма- сти у %	сув остатак у %	сув остатак без масти у %	реакција на нитрате	рефракција хлор-калп. серума	У број
1	10	10	пре 5 мес.	1.032	3,2	12,10	8.90	нема	38,7	3,3
2	3	7	" 2 "	1.033	2,8	11,87	9.07	"	38,3	3,6
3	7	6	" 8 "	1.032	3,5	12,46	8.96	"	38,8	3,3
4	5	6	" 1 1/2 "	1.034	3,1	12,49	9.39	"	39,8	3,6
5	10	8	" 2 "	1.033	4,1	13,43	9.33	"	40,3	3,4
6	5	12	" 7 дана	1.032	4,4	13,54	9.14	"	40,1	3,1
7	3	5	" 7 "	1.034	5,5	15,37	9.87	"	40,7	3,6
8	8	8	" 3 мес.	1.033	4,2	13,55	9.35	"	37,8	3,4
9	3	10	" 2 "	1.034	5,0	14,77	9.77	"	40,5	3,0
10	3	10	" 8 дана	1.035	4,3	14,17	9.87	"	40,0	3,8
11	6	6	" 12 мес.	1.032	5,3	14,62	9.32	"	38,7	3,0
12	7	12	" 7 "	1.033	5,1	14,63	9.53	"	39,2	3,1
13	6	8	" 7 "	1.031	4,5	13,41	8.91	"	39,9	3,4
14	7	7	" 9 "	1.033	3,4	12,59	9.19	"	41,0	3,2
15	4	9	" 12 "	1.033	3,9	13,19	9.29	"	41,3	3,1
16	6	8	" 3 "	1.033	4,2	13,55	9.35	"	42,0	3,3
17	4	10	" 3 "	1.034	5,1	14,89	9.39	"	41,1	3,7
18	8	6	" 2 "	1.033	4,1	13,43	9.33	"	41,4	3,2
19	3	5	" 12 "	1.034	4,0	13,31	9.31	"	41,0	3,2
20	9	12	" 1 "	1.033	4,3	13,17	8.87	"	38,9	3,0
21	7	5	" 12 "	1.033	3,9	12,94	9.04	"	37,5	3,7
22	8	8	" 12 "	1.031	4,1	12,93	8.83	"	39,7	3,2
23	3	12	" 1 "	1.033	3,9	13,19	9.29	"	39,9	3,2
24	7	8	" 4 "	1.033	3,0	12,11	9.11	"	39,8	3,3
25	7	15	" 12 "	1.031	3,3	11,97	8.67	"	38,4	3,2
26	5	12	" 1 "	1.031	4,0	12,81	8.81	"	38,5	3,7
27	3	8	" 2 "	1.031	3,1	11,73	8.63	"	39,1	3,9
28	4	11	" 5 "	1.032	3,6	12,58	8.98	"	39,3	3,7
29	4	10	" 5 "	1.034	3,5	12,97	9.47	"	40,5	3,3
30	2	7	" 14 "	1.031	3,1	11,73	8.63	"	38,4	4,0
31	5	5	" 8 "	1.032	4,5	13,66	9.16	"	38,2	3,7
32	4	10	" 14 "	1.031	3,6	12,33	8.73	"	39,2	3,4
33	7	12	" 5 "	1.032	3,4	12,34	8.94	"	38,5	3,3
34	6	3	" 3 "	1.032	5,1	14,38	9.28	"	39,3	3,3
35	4	8	" 2 1/2 "	1.033	3,8	13,07	9.27	"	40,5	3,7
36	5	8	" 1 год.	1.033	4,9	14,39	9.49	"	40,4	3,1
37	4	9	" 6 мес.	1.034	4,3	13,93	9.63	"	39,9	3,7
38	7	8	" 12 "	1.034	3,9	13,45	9.55	"	39,5	3,6
39	8	7	" 2 год.	1.034	4,2	13,81	9.61	"	39,3	3,5
40	6	9	" 1 год.	1.033	4,3	13,67	9.37	"	39,1	3,1

Из ових резултата види се да кретање цифара, које претстављају број U не иде паралелно са цифрама које показују рефракцију хлор-калцијум-серума. Овај непаралелизам долази, наравно, услед тога, што на промену рефракције серума утиче у главном лактоза, а само у мањој мери и минерални састојци млека. Међутим број U, који ја овде представљам као један од података за утврђивање наводњавања млека, претставља само кретање количине фосфорне киселине у испитиваном млеку, и то само оног дела фосфорне киселине, која прелази у серум. Да би се пак добила целокупна количина фосфорне киселине присутне у узетом угледу млека, требало би минерализовати млеко и тек онда одредити фосфор. Да бих видео колике су разлике између целокупних количина фосфора присутног у млеку и оног, који прелази у серум, ја сам извршио већи број анализа млека, где сам одређивао и целокупан фосфор. Из тих резултата излази да увек више од $\frac{3}{4}$ целокупног фосфора прелази у серум, док само мањи део остаје у коагулуму.

Ако 603 угледа испитиваних млека групишемо према величини броја U, добићемо следећи преглед:

U број	број анализа	U број	број анализа
2,7	11	3,5	53
2,8	15	3,6	25
2,9	25	3,7	34
3,0	27	3,8	16
3,1	93	3,9	9
3,2	99	4,0	14
3,3	102	4,1	2
3,4	78		

Као што се из овог прегледа види код 91,5% испитиваних узорака ова цифра је била 3,0 или више. Најнижи број U био је 2,7 (око 1,8% од укупног броја извршених анализа)¹, а највећи 4,1 (свега 2 случаја).

Данас се, као што је познато, рефракција сматра као један од најсигурнијих података за утврђивање наводњености млека. За мешана млека од више крава сматра се обично као минимум потребан да се за једно млеко не сумња да је наводњено, да рефракција хлор-калцијум серума буде бар 38°. Млека са испод 38° могу се сматрати као сумњива. Наравно ово важи за мешана млека од већег броја

крава. Код појединачних млека ова цифра може бити и испод 38^0 , а да је млеко ипак исправно. Од испитиваних узорка млека, која сам ја прегледао при овом раду, и са којима сам, као што сам већ поменуо, увек вршио целокупну анализу млека, било је 53 случаја код којих је рефракција била испод 38^0 , док је био свега 51 случај, где је број cm^3 утрошеног раствора уранил-нитрата био испод 3,0. Међутим, као што сам већ напред истакао, бројеви који показују рефракцију хлор-калцијум серума не иду паралелно са бројевима U, који показују број кубних сантиметара утрошеног раствора уранил-нитрата. Дешавало се чешће да баш тамо где је рефракција показивала најниже цифре, број U био је преко 3,0. Зато ја мислим да ће овај нов податак за утврђивање исправности млека моћи да послужи не само тамо, где се услед било кога разлога не располаже потребном апаратуром за одређивање рефракције хлор-калцијум серума, већ и као допунски податак, нарочито у сумњивим случајевима, где се на основу саме рефракције не може да одлучи да ли је млеко наводњено или не.

Закључак: На основу извршених анализа млека помоћу ново предложене методе одређивања фосфора у млечном серуму и напред изложених разлога, мислим да се може узети као норма за U (број кубних сантиметара напред дефинисаног, титрисаног раствора уранил-нитрата, потребних да се сталочи фосфорна киселина у серуму добивеном са 10 cm^3 испитиваног млека) код **мешаних млека** цифра од 3,0, т. ј. да се може сматрати да је мешано млеко од већег броја крава, како се нормално у трговини и налази, сумњиво, ако се анализом према методи изложеној у овом раду утврди да је број U мањи од 3,0.

Предност ове нове методе утврђивања наводњавања код млека у односу према утврђивању исправности на основу рефракције хлор-калцијум серума лежи, поред већ истакнуте чињенице да ова нова метода изискује само сасвим упрошћену апаратуру, која се у свакој, најмањој и најлошије снабдеваној лабораторији може и мора наћи, још и у томе што се са овом методом, за утврђивање исправности млека, може употребити и прокисло млеко. Код прокислог млека рефракција се уопште више не може узимати у обзир. Међутим експерименти које сам ја извршио са методом

коју у овом раду предлажем, утврђују оно што се у осталом могло и претпоставити у овом случају, да број U може и код прокислог млека да послужи као основа за утврђивање наводњавања, пошто се тај број не мења ни код прокислог млека.

Résumé.

Une nouvelle méthode de dosage de l'acide phosphorique dans le sérum du lait, et son application à la détermination du mouillage des laits

par

M. Mokranjac.

L'auteur propose une méthode pour la détermination de P_2O_5 dans le sérum du lait, en vue de découvrir le mouillage des laits en se basant sur les chiffres analytiques obtenus. La méthode consiste à obtenir le sérum en coagulant le lait au moyen de l'acide trichloracétique à 5%. Dans le sérum obtenu le P_2O_5 est déterminé en le titrant par une solution d'azotate d'uranyle en présence d'acétate de soude et d'acide acétique libre. Comme indicateur l'auteur utilise la teinture de cochenille. La solution d'azotate d'uranyle est faite de manière à ce que chaque cm^3 de la solution correspond à 0,005 gr. de P_2O_5 . Comme chiffre de comparaison entre les différents laits l'auteur propose, sous le nom de „nombre U“ le nombre de cm^3 de cette solution d'azotate d'uranyle nécessaires pour précipiter tout l'acide phosphorique présent dans le sérum du lait, obtenu avec 10 cm^3 de lait et en suivant la méthode décrite. L'auteur considère que les laits de commerce donnant un „nombre U“ au dessous de 3.0 peuvent être considérés comme suspects.

Из Хемиског друштва Кр. Југославије.

На дан 13 јуна 1938 године одржана је у Скопљу Главна годишња скупштина Хемиског друштва Кр. Југославије у присуству око 60 делегата и чланова из Београда, Скопља, Крушевца, Кос. Митровице и тд. Скупштину је отворио у 10 часова претседник секције Скопље г. др. Крста Ставрић, поздрављајући присутног г. Бана Вардарске бановине, претставнике Црвеног Крста и осталих организација, делегате секција, чланове Хемиског друштва и остале присутне. Затим уступа претседничко место г. дипл. хем. Милану Тодоровићу из Крушевца, потпредседнику Главне управе Хемиског друштва, који у присуству г. инж. Косте Тодоровића, проф. Универз. и претседника Главне управе Хемиског друштва (г. Тодоровић спрећен слабошћу није могао лично да присуствује скупштини), а у његово име поздравља присутне и прелази на дневни ред. За секретаре-записничаре су изабрани гг. др. Рад. Живадиновић и инж. Стеван Гајић.

Секретар Главне управе г. инж. др. Радомир Николић чита по здравне телеграме Њ. В. Краљу и Претседнику Владе, које скупштина једногласно усваја.

Прелазећи на другу тачку дневног реда г. Тодоровић даје реч г. инж. др. Владимиру Мирковићу, који чита свој реферат: „О индустријским могућностима Јужне Србије“. Реферат г. Мирковића, пажљиво је саслушан и примљен од стране Скупштине и одлучено је да се штампа у друштвеном часопису.

Затим секретар Главне управе г. др. Николић чита записник прошлогодишње скупштине, који је једногласно усвојен, и извештај о раду Главне управе у току прошле године који гласи:

ИЗВЕШТАЈ ГЛАВНЕ УПРАВЕ.

Следујући закључцима прошлогодишње скупштине, у прошлој години рад Главне управе био углавном усредсређен у правцу сарадње и ближег додира са славенским хемичарима. Тако је секција Београд довела у своју средину и братски дочекала професора Ипатијева из Чикага и професоре Странског и Иванова из Софије, који су у Београду одржали врло успела предавања.

Од наше стране у Софији је одржао предавање професор Пушин. Сем тога успостављен је близак додир наших хемичара са хе-

мичарима из Бугарске на хемиском конгресу у Риму, као и приликом повратка бугарских хемичара професора Караогланова и Трифонова из Италије, будући да ови нису пропустили прилику да се при проласку кроз Београд задрже у нашој средини.

Знатном преписком са претседништвом организације десетог интернационалног конгреса и тринајесте конференције интернационалне уније за хемију, Главна управа у сарадњи са претседником секције Београд успоставила је близак додир са овим великим организацијама.

Интересовање наших хемичара за хемиски конгрес и конференцију интернационалне уније за хемију, који су ове године одржани у Риму од 15 до 21 маја, било је врло велико, и овима је присуствовало око 25 хемичара из наше земље.

Хемиско друштво претстављено је у Савезу интернационалне хемиске уније са нашим члановима проф. Душаном Томићем, др. Јеленом Ђорићевом, и инж. Милутином Вукадиновићем. Проф. Душану Томићу указана је од стране интернационалне уније за хемију, а тиме и нашем друштву, велика част, избором за потпретседника уније.

Секција Скопље примила је на себе дужност да прими у Скопљу велики број учесника овогодишње Скупштине и да организује излете и посете индустријама, на чему јој Главна управа срдечно захваљује. Само онај који је приводио у дело овакве приредбе зна колико је то тежак посао.

Главна управа издејствовала је дводневно одсуство за чланове државне службенике и повластицу на железници од 50% за учеснике Скупштине.

Такође су израђене друштвене значке и чланске карте а према одлуци прошле скупштине.

Целокупан број чланова (редовних и ванредних) Хемиског друштва Кр. Југославије у току прошле радне године износио је 343.

Претседник Надзорног одбора г. проф. А. Станојевић, пошто је прочитао извештај Надзорног одбора, предлаже скупштини да се да разрешница Главној управи. Извештај Надзорног одбора је једногласно примљен и даје се разрешница Главној управи.

Из извештаја благајне се види да друштвена готовина износи 10.713,45 дин. и то: на име фонда пок. проф. Марка Т. Леко 9.921.— дин. (на дан 1. 1. 38.) и на име фонда пок. инж. Ђ. Бугарског 576.— дин. (на дан 1. 1. 38.) и у готовом 216,45 дин.

Прелазећи на следећу тачку дневног реда, г. Тодоровић моли да се образује кандидациони одбор, који ће предложити листу нове Главне управе за идућу радну годину. Истовремено даје одмор од 5 минута. Кандидациони одбор су образовала следећа гг.: др. А. Леко и др. С. Михолић из Београда, др. Ставрић из Скопља, дипл. хем. И. Раденовић из Кос. Митровице и инж. Г. Руконић из Крушевца.

Пошто је г. Тодоровић поново отворио скупштину, даје реч г. И. Раденовићу, који у име кандидационог одбора чита предлог за избор нове Главне управе:

Главна управа:

Претседник: инж. Коста Тодоровић, проф. Универз.

Подпретседници:

др. Фран Бубановић, проф. Универз. дипл. хем. Милан Тодоровић.

Секретари:

инж. др. Радомир Николић инж. др. Дејан Делић.

Благајник: др. Рад. Живадиновић.

Надзорни одбор:

Претседник: проф. Аца Станојевић.

Чланови:

инж. Тома Максимовић, дипл. хем. Иван Раденовић,

Заменици:

проф. Панча Настић, дипл. хем. Аца Поповић.

Скупштина усваја једногласно предлог кандидационог одбора. Г. Тодоровић се захваљује у име изабраних чланова нове Главне управе као и отсутног претседника г. проф. К. Тодоровића.

Затим се прелази на следећу тачку дневног реда: „Одређивање улога појединих секција за идућу радну годину Главне управе“. На предлог г. Леко скупштина усваја да тај улог остане исти као и за прошлу годину тј. за сваког члана по 20.— динара. Затим г. Николић чита предлог буџета Главне управе за идућу радну годину:

Приходи:

- | | |
|------------------------------|----------------|
| 1. Доприноси секција | 4000.— динара |
| Свега: | 4000.— динара. |

Расходи:

- | | |
|--------------------------------|----------------|
| 1. За потребе Главне управе . | 2000.— динара |
| 2. За организацију скупштине . | 1500.— „ |
| 3. Разно | 500.— „ |
| Свега: | 4000.— динара. |

Предлог буџета скупштина усваја једногласно.

Како је Главна управа на својој пленарној седници одлучила да донекле измени односно допуни дневни ред скупштине коју је промену примила скупштина, то као следећу тачку дневног реда г. Тодоровић предлаже: „Избор г. проф. Владимира Ипатијева за почасног члана Хемиског друштва Кр. Југославије а на предлог Главне управе“. Даје реч г. А. Леко који са неколико пригодних речи образложује мотиве који су руководили Главну управу да предложи избор г. проф. В. Ипатијева за почасног члана друштва.

Скупштина усваја предлог и образложење г. Леко и једногласно је изабрала за почасног члана Хемиског друштва Кр. Југославије г. проф. Владимира Ипатијева.

У вези измена и допуна дневног реда, донешеним на пленарној седници Главне управе, г. Тодоровић даје реч г. дипл. хем. Стеви Илићу из Косовске Митровице, који чита свој реферат: „Какво треба да је образовање једног хемичара који ће се бавити хемиском праксом“. У своме реферату г. Илић износи мишљења америчких и енгле-

ских ауторитативних личности о образовању и стварању хемиског подмлатка. Већи пак део реферата посветио је нашим приликама. Подвлаћи нарочито неслогу која је настала међу хемичарима после доношења Закона о инжењерима, сматрајући да су инжењери-хемичари и технологи допринели својом сарадњом на том Закону да се дипл. хемичари запоставе. Мишљења је, да се колеге инжењери варају ако верују да су овим законом побољшали свој положај. Напротив, у пракси, нарочито код индустрије они овим Законом неће ништа постићи. То тврди, јер се годинама па и сада још увек налази запослен у приватној индустрији. Апелује на Главну управу као и на све колеге да Хемиско друштво енергично поради код надлежних да се изradi један Закон о хемичарима. Сматра, да без обзира да ли неко има титулу инжењера-хемичара, технолога, дипл. хемичара, инжењера-доктора или доктора фил., да су сви првенствено хемичари. Само на тој бази можемо заједнички радити и нешто постићи. Апелује на све хемичаре да се окупе у своје друштво.

После реферата настаје жива дискусија у којој учествују гг. Николић, Ставрић, Леко, Тодоровић, Ивковић, Гајић, Исајловић и Томић.

Из дискусије се види да неслагање међу хемичарима које је настало због Закона о инжењерима, увелико показује у пракси негативне резултате по њих саме, како за хемичаре тако и за инжењере. Многа места која би стварно требало да заузимају искључиво хемичари (инжењери или дипл. хемичари) заузета су од агронома, ветеринара, апотекара итд. Главна управа је са своје стране учинила све да се донесе један Закон о хемичарима. У том смислу биће упућен један акт Претседништву владе. Очекује се и од секција да и оне буду активније и својим предлозима помогну Главну управу, како би ова располагала са што обимнијим материјалом и тиме буде у могућности да што успешније сарађује на доношењу Закона о хемичарима. Г. Тодоровић из Крушевца сматра да би на бази ове дискусије требало саставити резолуцију и упутити је г. Претседнику владе. Прима на себе да у заједници са г. Николићем и г. Илићем састави ову резолуцију, али због краткоће времена моли да исту накнадно упутити Главној управи а ова на дању надлежност.

Г-ца Д. Станковић из Београда апелује на чланове Хемиског друштва да што активније сарађују у друштву и да никако не забораве и на обавезе (чланарина) које имају према своме друштву, од кога толико много очекују с обзиром на решење сталешких питања.

Г-ца Р. Ивановић из Скопља моли Главну управу да поради на стварању нових секција на пр. у Крагујевцу, Сарајеву као и у свим местима где је окупљен већи број хемичара.

Пошто се нико није више јавио за реч г. Тодоровић је закључио скупштину у 12,20 часова.

Са скупштине учесници су кренули у посету фабрици алкалоида „Огњановић“ као и осталим установама по предвиђеном програму.

ИЗВЕШТАЈ СЕКЦИЈЕ БЕОГРАД.

Београдска секција Хемиског друштва Кр. Југославије одржала је 2 маја 1938 своју редовну главну скупштину, на којој је управа секције поднела извештај о раду у 1937 год.

Секција, која је од Главне управе друштва примила у дужност, да издаје друштвени часопис, издала је у прошлој години „Гласник“ у четири свеске са 16 оригиналних научних радова експерименталног карактера, 10 реферата и два некролога. Према 1936 години повећао се број оригиналних научних радова од 12 на 16, а број страница од 168 на 206.

Број чланова београдске секције, који је прошле године износио 276, повећао се на 287.

У прошлој друштвеној години београдска је секција имала прилике, да у својој средини поздрављив познатог руског и два бугарска научника, који је сваки на седницама друштва одржао по једно предавање. То су проф. В. Ипатијев из Чикага и проф. И. Странски и проф. Иванов из Софије. Београдска секција одржала је 5 редовних месечних седница, на којима је одржано 6 предавања. Предавали су: др. Д. Милосављевић: О једначини стања стварних гасова; проф. др. И. Странски: Образување на првичниџ кристали и џхното развиџе; проф. др. инж. П. Тутунџић: Нормалне електроде с неводеним растворима; проф. Д. Томић: О конгресу примењене хемије у Паризу; др. В. Николић: О конгресу горива у Риму; проф. др. Иванов: О комплексима органо-магнезијумових једињења и проф. В. Ипатијев: О катализи. Осим тога одржала је секција у спомен 10-годишњице смрти дугогодишњег секретара и претседника друштва др. Александра Зега 12 априла 1938 год. свечану седницу, којој је присуствовало око 180 особа, што чланова друштва, а што пријатеља и поштовалаца поч. др. А. Зега. На седници говорили су: проф. Душан Томић: Живот др. Александра Зега; проф. Милоје Стојиљковић: Рад др. Александра Зега у Српском хемиском друштву; г-ца Даница Бајић: др. Зега као општински хемичар; Светолик Дреновац: др. Зега као царински хемичар; др. Станко Михолић: Научни рад др. Зега; Душан Шијачки: Рад др. Зега на културно-физичком васпитању омладине и проф. др. Иван Ђаја: др. Зега као човек и друг.

По саслушању извештаја надзорног одбора скупштина даје старој управи разрешницу и бира једногласно нову управу:

Претседник: инж. Душан Томић.

Подпретседници:

др. Александар Леко

инж. Милутин Вукадиновћ.

Секретари:

др. Станко Михолић

др. инж. Јелена Ђорић.

Благајници:

инж. Гојко Влајинац

инж. Милорад Лалић.

Чланови управног одбора:

дипл. хем. Даница Бајић	инж. Слободан Којић
др. Александар Даманскиј	др. Вукић Мићковић
др. Дејан Делић	др. Момчило Мокрањац
инж. Павле Христић	инж. Ђорђе Николајевић
инж. Марко Инђић	др. Вељко Николић
инж. Властимир Ивковић	дипл. хем. Даница Станковић
дипл. хем. Нићифор Јовановић	др. Панта Тутунџић.
др. Светозар Јовановић	

Чланови надзорног одбора:

дипл. хем. Светолик Дреновац	инж. Живојин Протић
дипл. хем. Емилија Лукић.	

Редакциони одбор:**Уредник:** др. Никола Пушин.**Помоћник уредника:** др. Радивоје Живадиновић.**Секретар:** инж. Ђорђе Димитријевић.**Чланови:**

др. Фран Бубановић	др. Александар Леко	др. Макс Самец.
--------------------	---------------------	-----------------

Делегати београдске секције на главној скупштини су били. инж. Милена Берић, инж. Гојко Влајинац, инж. Владета Гајић, др. инж. Јелена Ђорић, инж. Миодраг Живковић, дипл. хем. Каролина Зега, др. Александар Леко, др. Станко Михаилић, инж. Даринка Николић, др. Радомир Николић, инж. Оливера Радојевић, инж. Миодраг Стајевић, дипл. хем. Радмила Семан и инж. Душан Томић.

ИЗВЕШТАЈ СЕКЦИЈЕ СКОПЉЕ.

Извештај управног одбора о раду Хемиског друштва Кр. Југо-славије — Секција Скопље за 1937/38 год. прочитан на дан скупштине 27. III. 1938 год.

У управни одбор изабрани су на прошлој скупштини следећи чланови:

1. За претседника: др. Крста Ставрић.
2. „ потпретседника: др. Дезидер Кениг.
3. „ секретара: дипл. хем. Радмила Ивановић.
4. „ благајника: проф. Нада Ђорђичковић.

У надзорни одбор:

1. За претседника Надзорног одбора: проф. Сениша Војновић;
2. „ чланове Надзорног одбора: проф. Ђурђа Микиељ и инж. Тома Максимовић.

Рад управног одбора.

Управни одбор одмах по скупштини је известио Главну управу о своме конституисању, достављајући јој у препису целокупни извештај са свима сугестијама, које су пале у току рада скупштине као предлог, захтев итд. Управа је делегирала од своје стране као делегате на годишњу скупштину Главне управе и то:

1. Претседника друштва др. Крсту Ставрића, 2. Секретара друштва дипл. хем. Радмилу Ивановић и 3. члана секције проф. Наду Ђорђичковић. Они су имали да пуноважно штите интересе Секције по свима тачкама дневног реда који је био на скупштини. Претседник друштва је видно учествовао са осталим члановима у дискусији дневног реда.

Управа преко својих чланова: Радмиле Ивановић и Наде Ђорђичковић видно учествује на курсу за бојне отрове који се одржава ученицама женске гимназије. Преко свога члана Синише Војновића готове су све припреме за одржавање курса за бојне отрове гимназистима друге мушке гимназије. 2-ог априла секретар друштва ће одржати једно предавање на учитељском збору из области бојних отрова. Члан секције инж. Тома Максимовић ће на скупштини са колегом Јанчевским дати пројект о оснивању гасне собе и ко све треба да прође кроз њу приликом обуке становништва.

Управа је отворила рубрику у локалном листу за хемиска питања. Секретар друштва дала је три чланка из области „Исхрана сељака у пролеће и за време поста“, и два чланка „Улога хемије у развоју занатства“. Потпретседник друштва ће на Скупштини одржати реферат „Нове лабораториске методе у вези са испитивањем животних намирница“. Управа је, према одлуци једне од управних седница купила за друштво две књиге и то:

1. Методе за испитивање животних намирница, од апотекара, капетана I кл. Александра Ј. Јанковића, и

2. Испитивање намирница, од апотекара, капетана I кл. др. Јована Туцакова.

Управа је претплатила друштво и ове године на часопис „Заздушна одбрана“.

Управа је предузимала и разне друге акције за одржавање разних течајева из различитих области хемиске струке са различитом сврхом, али су те акције остале без резултата, пошто није било добре воље код меродавних који су били позвани да помогну реализирање и извођење ових курсева, из разлога њима познатих.

Од свију друштава, како од Бановине, тако и од Градског поглаварства наша Секција није добила ни динара материјалне помоћи. Друштво се издржавало ове године искључиво од чланарина својих чланова.

Рад у друштву — Секцији.

Наше друштво сада располаже са 40 чланова и то:

1. Чланови велики добротвори: Крста Ставрић, претседник нашег друштва и Alatini Mines L.T.D.

2. Чланови ванредни: фирма „Јефтиноћа“, трговац г-дин Блдан Коста, Трговачко-Индустриска комора и фабрика алкалоида, остали су редовни чланови. У току године наступила је промена у благајничком месту, из разлога што је изабрани благајник дипл. хем. Аца Поповић премештен за Београд и на његово место је на једној од текућих управних седница изабрана редовни члан г-ђа Нада Ђорђичковић суплент.

У току ове године управни је одбор одржао 4-ри редовне седнице, на којима су решавани текући послови. Целокупна друштвена преписка за протекло радно време износила је 19 предмета. Кореспонденција је вођена и то са: Главном управом, Трговачко-Индустријском комором, Уреднишвом Скопског Гласника, Народним универзитетом, Аеро-клубом, Градским поглаварством, Банском управом и Црвеним Крстом.

ИЗВЕШТАЈ СЕКЦИЈЕ ОБИЛИЋЕВО—КРУШЕВАЦ.

Секција је своју годишњу Скупштину одржала 17 априла ове године

У два маха Секција је интервенисала код Министарства Војске и Морнарице ради бољег материјалног обезбеђења — награђивања својих чланова, а што је у интересу не само хемичара већ и саме службе коју обављају.

Двојица чланова из Секције и то дипл. хем. Тодоровић Милан и инж. Петровић Ђока одржали су по два успела предавања у овдашњој гимназији и то: први о нападу са хемиским убојним средствима, а други о одбрани од истих. Предавања су организована са управом гимназије и подељена свако у по две групе, те су врло лепо успела.

Неких значајнијих момената у Секцији није било.

На Скупштини је изабрана ова управа Секције: претседник инж. хем. Стеван Гајић, потпретседник дипл. хем. Милан Тодоровић, секретар I инж. хем. Миховић Бабић, секретар II инж. техн. Радмило Митић, благајник инж. техн. Милија Ненадовић. Надзорни одбор: инж. техн. Жика Цветковић, инж. хем. Коју-Караиван Никола, дипл. хем. Панча Настић.

За делегате Секције Крушевац за главну годишњу скупштину Хемиског друштва, изабрани су: дипл. хем. Милан Тодоровић, инж. Грга Руконић, инж. Стева Гајић и инж. Дејан Андрић.

О индустриским могућностима Јужне Србије *)

од

Владимира Мирковића.

Посматрана из економско-социјалне перспективе, Јужна Србија спада међу најинтересантније крајеве наше земље. Испресецана разним високим планинским системима, Јужна Србија је тиме подељена на више географско-економских области које, иако једна до друге, имају потпуно различите економске могућности. То долази отуда, што се у њој сусрећу и мешају континентална и медитеранска клима. Зато Јужна Србија у појединим својим областима обилује економским специфичностима, којих у другим нашим крајевима или уопште нема или их има у знатно мањој мери. Како неке од тих њених економских специфичности још нису довољно познате, а још мање рационално искоришћене, изнећемо најважније од њих.

1.

Коме год је изближе позната Јужна Србија, морало му је пасти у очи, да она има сразмерно много више вароши и варошица него Северна Србија и да су оне уопште узевши по становништву знатно бројније од оних у Северној Србији иако је привредни капацитет варошких околнина у Северној Србији, и ранији и садашњи, далеко јачи него у Јужној Србији. Ово долази отуда, што је за време турске владавине безбедност на селу била никаква па је сваки отреситији сељак бегао у варош, јер му је она пружала знатно већу безбедност него село. Дошавши у варош сваки такав досељеник са села трудио се да купи и отвори ма какав дућан да би тргујући могао лакше живети, уз то се упоредо у малој мери бавио и производњом индустријских биљака, нарочито дувана и афиона и баштених усева. Број таквих дошљачких дућана намножио се у свима варошима и варошицама Јужне Србије у толикој мери, да данас у појединим срезovima на сваки десетак сеоских домаћинства долази по један дућан у односној среској вароши или варошици.

Такав начин живота: мало од земљорадње, мало од дућана, био је могућ за време турске владавине, када је претежно владала нату-

*) Овај је реферат прочитан на Главној годишњој скупштини Хемиског друштва Кр. Југославије одржаној у Скопљу 13 јуна 1938 г.

рална привреда, у којој је потреба за новцем сведена на минималну меру. Али са политичким ослобођењем долази и нов начин привредног живота, долази новчана привреда, у којој је новац главно сретство за подмирење потреба. И док је после рата владао економски просперитет и инфлација, могао се некако одржати стари начин живота, у толико пре, што је варошанин имао неразвијене потребе, а приходи села су сразмерно били велики па су она могла издржавати овако многољудне вароши. Али чим је наступила дефлација и, нарочито, привредна криза, које су приходе села сведе на минимум (на мање од 30% од ранијих прихода), вароши и варошице Јужне Србије запале су у безизлазан положај. Ма како да је животни стандард њиховог становништва био низак, ипак пазари села нису више давали толико прихода, да би се и најнижи животни стандард варошког становништва могао одржати. Варош је својим добрим делом почела да гладује. Једна анкета утврдила је 1931 г. да је у Скопљу од тадашњих 75.000 становника преко 20.000 њих буквално гладовало. И то у Скопљу, где сразмерно увек има више но у ма којој другој вароши Јужне Србије могућности за упослење и зараду. Према томе, у осталим варошима и варошицама стање је било још горе. Повратак сувишног варошког становништва на село није могућ из простог разлога, што у већини случајева онај, ко се једном научи на варошки живот, не може више да живи на селу. И тако већ низ година велики број варошког становништва трпи оскудицу у подмирењу својих елементарних потреба, иако је то иначе одлична, а врло јефтина радна снага.

За развој индустрије постојање у изобиљу радне снаге један је од првих услова, а тај један од битних услова за развој индустрије у Јужној Србији већ постоји.

2.

Други битан услов за развој индустрије јесте постојање јефтине електричне енергије. По приближној процени Јужна Србија има око два милиона киловата водене енергије. За сада искоришћен је само сасма незнатан део у 11 хидроелектричних централа, од којих је највећа у Скопљу са максималних 4800 кв. Остале су 14 електричних централа калоричне.

Ослобођењем Јужне Србије ми смо у овим крајевима затекли само две и то калоричне електричне централе, од којих једну у Скопљу и другу у Битољу, које су се ограничиле само на снабдевање градова електричним осветљењем, док индустрија, у колико је постојала, и занатство уопште нису користили електричну енергију. Са наглим подизањем и изградњом Скопља, а нарочито све већом тражњом електричног погона у индустрији и занатству дотадашња електрична централа у Скопљу била је недовољна да подмири потребе једне тако многољудне и велике вароши. Зато је била подигнута 1926 године хидроелектрична централа од 1500 кв. на реци Пени крај Тетова и вод високог напона до Скопља, а ове године довршава се изградња нове већ споменуте хидроцентрале на реци Трески. По приближним

предрачунима нова скопљанска хидроцентрала од годишње произведених 25 милиона квч. моћи ће пласирати одмах максимално око 7 милиона квч; преостаће дакле њој око 18 милиона квч електричне енергије, која ће бити на расположењу новој индустрији. Дакле постоји и други важни услов за развој индустрије у Јужној Србији: јефтина електрична енергија.

3.

Даље, за развитаك индустрије потребне су сировине. Те сировине могу се поделити у две групе: сировине које пружају рударство и шумарство и сировине које може пружити развитак пољопривреде и сточарства. И овде се може лако утврдити да Јужна Србија обилује и једнима и другима сировинама.

Јужна Србија је врло богата различитим рудама. Тако на пример у Кратовско-Злетовској рударској области, која захвата предео око Кратова и сливова Кратовске и Криве реке и простире се са запада на исток око 50 км и са севера на југ око 30 км налазе се огромна рудишта и у њима вршени огромни рударски радови још у средњем веку. И данас се та област сматра за једну од највећих и најбогатијих области Балканског полуострва. Она је експлоатисана још за време Римљана, али је рударство достигло кулминацију од краља Милутина до Константина Дејановића, да би за време Турака почело постепено слабити и у 19 веку се потпуно угасило.

Према процени стручњака ова област има највише руда и са највећим процентом метала. У њој има по прилици барита 35 милиона тона, мангана 25 милиона, гвожђа 25 милиона, пирита 10 милиона, олова 10 милиона, цинка 4,5 милиона и бакра 1,5 милиона тона, а поред тога и велике количине злата, сребра, сумпора и других руда.

Ово изобиље руда омогућило је да се рударство развије на знатну висину и да пружи могућност даљег великог развитака. Може се казати да је до сада и у рударству као и у воденим снагама искоришћен само незнатан део. Много коче развитак рударства слабе комуникационе везе. Има врло много богатих налазишта одличних руда, које се не могу експлоатисати, јер се налазе далеко од железнице или друма. Ако погледате на карту Јужне Србије, опазите одмах како су постојећа рударска предузећа сва збивена уздуж или близу наших главних саобраћајних артерија. Изградњом једне веће мреже добрих путева могло би се изазвати нагли развитак рударства. Као пример могло би се навести, да Скопљанска општина не може приступити изградњи друге хидроцентралне 7 километара узводно на Трески од постојеће у главном зато, јер чека на изградњу друма од Јужног Брода дуж Треске.

Једно колосално богатство лежи на Косову пољу. Тамо се налазе јаке, од 30 до 40 метара дебеле насlage одличног лигнита од 4000 калорија. Рудник лигнита „Косово“ крај Обилића вади до 30 вагона лигнита дневно, а да појача своју продукцију за 20 пута и вади дневно 600 вагона, имао би ипак довољно лигнита за десетине и десетине година. Исто су тако мало искоришћени и остали рудници лигнита: „Нерези“ крај Скопља, у Катланову, у Драчеву крај Београда

и другде. Интересантно је споменути да седми километар пута Дебар—Гостивар пресеца једну од богатих наслага каменог угља, али се његовој експлоатацији није приступило услед слабе везе са железничком пругом, јер би при садашњем стању комуникација у том крају довоз угља до железнице био и сувише скуп.

Јужна Србија има 7 хромних рудника, од којих су најважнији власништво фирме „Alatini mines ltd“, Љуботен а. д., и Mois Aseo. Прошле године било је извезено 60.000 тона руде и 11.500 тона концентрата. Ма да ти рудници леже прилично далеко од железнице, постоје сви услови за јако развијање ових рудника и то у правцу добивања што већих количина руда и произвађања рудних концентрата.

Олово и цинк заступљени су у главном у сулфидним рудама галениту и сфалериту, праћених сребром. Године 1937 било је извезено 650.000 тона руде и 70.000 тона оловног и 68.000 тона цинковог концентрата. Највеће рударско предузеће овде је Тrepча Mines ltd, које припада великом енглеском финансијском трусту — „Selection trust“. По приближној процени уложено је у овај рудник преко пола милијарде динара. У руднику из сирове руде издвајају се засебно оловна, и цинкова руда и пирит. Иста финансијска група откупила је истраживачко право за рудишта у Кратовско-Злетовској области. И овде постоје велике могућности развитка и напретка ове гране рударства, особито у правцу добивања чистих метала. У том смислу „Тrepча“ је довршила преговоре са државом и извршују се припремни радови.

Јужна Србија, северно и јужно од Скопља, располаже великим количинама магнезита. По квалитету је тај магнезит, нарочито онај јужно од Скопља, раван грчком, који се сматра најбољим на свету. Најважнији рудници су „Голеш“, „Дреница“, „Вардар“ и „Пчиња“. Прошле године извађено је 17.000 тона сировог и 8600 тона калцинованог магнезита.

Магнезит се изважа сиров или калцинован. Калциновање магнезита постижава се печењем сировог магнезита у нарочитим пећима на 700—800°; при томе се магнезијев карбонат распада и претвара у магнезијев оксид. Ако се температура печења знатно повиси и то до 1400° и више, добива се тако звани синтеровани магнезит. Калциновани магнезит употребљава се за израду вештачког камења, подова и зидова (Ксилолит и Хераклит), т.зв. магнезитног цемента и т. д. Од синтерованог магнезита се прави најбољи ватростални материјал, који се много употребљава у металургији.

Иако имамо свој тако добар магнезит, ми још увек увозимо млевени и печени магнезит из Немачке, Мађарске (и то у ствари наш магнезит, који они од нас у сировом стању извезу па нам га као печен или млевен враћају, наравно по скупој цени), па чак и из Хонгконга. Године 1936 извезли смо 1600 тона сировог магнезита за пола милиона динара, а увезли исто толико печенога и млевенога, али смо за њега дали три милиона динара, дакле шест пута више.

За магнезитне цигле, које смо године 1936 увезли (830.000 комада) из Немачке, Мађарске, У.С.А. и Чехословачке, дали смо преко три милиона динара. Пошто ће употреба магнезитних цигала код нас,

чим се доврши изградња пећи у Бору, Трепчи и Зеници, знатно порасти, даваћемо за магнезитне цигле сваке године и још веће своте новаца.

При свему овоме важно је констатовати да, осим у Грчкој и код нас, у Европи имају магнезита само још Немачка, управо Аустрија, и нешто Мађарска и Чехословачка, али су њихови магнезити далеко лошијег квалитета. Грчки рудници магнезита су пак скоро већ исцрпљени.

Из изложеног излази јасно и несумњиво да је у великом нашем интересу да наш магнезит сами прерађујемо, како наша индустрија не би била зависна од иностранства.

Има све изгледе за добар просперитет и развитак индустрије цемента у Ђенерал-Јанковићу, која има одличну сировину лапорац. Тај лапорац одговара захтевима индустрије цемента и захтева само незнатне додатке крећа и гипса. Године 1937 произвела је фабрика 17.000 тона одличног цемента.

4.

Сировине пољопривреде које постоје или које лако могу бити произведене у Јужној Србији јесу следеће: памук, пиринач, уљарице, опиум, воће и поврће и продукти сточарства.

Захваљујући својој клими, јужни и југоисточни крајеви Јужне Србије су погодни за културу памука. Он се може успешно гајити у срезovima: ђевђелијском, дојранском, струмичком, радовишском, штипском, кочанском, овчеполском, неготинском, кавадарском, велешком и скопском. Али у колико се у овим крајевима памук данас и култивише, производња и прерада памука нису на савременој висини. Данашња производња у Јужној Србији обухвата преко 5000 хектара, а међутим, кад би се створио модеран систем наводњавања, погодног земљишта за ову културу има око 80.000 хектара. Ако би се поред тога примениле нове методе у обради памука, принос би се тиме по хектару могао повећати за 50%. На тај начин би смо за кратко време могли подмирити свих 100% наших потреба у сировом памуку, уместо 1,5% колико сада задовољавамо. Какав значај за нашу земљу има проблем памука, показују најбоље цифре о његовом увозу. Од 1 јануара до 1 септембра 1937 године дали смо иностранству за сирови памук 226.019.000 динара, за памучна предива 374.158.000 динара и за памучне тканине 186.513.000 дин., свега за 8 месеци 736.690.000 динара, а то значи преко једне милијарде годишње.

Како је наш памук врло доброг квалитета и може у свакој употреби да замени страни, јасно је одмах на први поглед свакоме да се овој култури мора код нас поклонити пуна пажња, како би бар већи део ове огромне суме коју данас за памук дајемо иностранству, у будуће остао у земљи. Ово је у толико потребније што се је текстилна индустрија код нас већ прилично развила и упослила велики број лица. При садашњем стању ствари, ова наша индустрија и сав у њој упослени народ су потпуно зависни од иностранства. Ми се морамо ослободити зависности од иностранства тим пре, што се данас

индустрија која служи циљевима народне одбране не да ни замислити без памука. То нам је свима нарочито постало јасно за време санкција, које смо примењивали према Италији, кад нам је био скоро онемогућен увоз памука.

Иако је наш памук доброг квалитета, ипак га наша индустрија нерадо употребљује са разлога, што у трговину не долази добро очишћен од свога семена, које својом масноћом све више квари квалитет, што дуже у њему стоји. Постојећи уређаји за чишћење памука у појединим местима Јужне Србије застарели су и морали би се заменити новима, или бар преуредити, што се сада донекле и ради интервенцијом државних власти. Кад би се култура памука развила према постојећим могућностима, она би не само упослила велики број сељачких породица, већ би дала маха подизању нових одговарајућих индустрија, које би такође упослиле много варошког радног елемента. Због тога би култура памука могла да буде још од већег економско-социјалног значаја за Јужну Србију него што је била култура мака за опиум, чије би место према томе памук могао не само да преузме већ и да надмаши.

5.

Прилично је данас у Јужној Србији развијена култура пиринча. Али и она не само да није на савременој висини, већ се још и данас практикује на исти начин као и у римско доба. Једино што се је у преради прилично напредовало, али тек у последње време.

Данас Јужна Србија производи на 3000 хектара просечно само око 400 вагона пиринча. Као факат треба истаћи, да суседна Бугарска данас извози око 2000 вагона пиринча, док наша земља далеко веће количине увози из иностранства, теретићи тиме наш биланс плаћања за огромне суме. Добар део ових сума могао би остати у земљи, кад би се култура пиринча повећала гајењем на свим погодним површинама, а под условом да се садашњи начин сејања замени расађивањем пиринча, које даје најмање 2 до 3 пута већи принос по хектару. С овим у вези морао би се постојећи начин наводњавања заменити модерним, нарочито би се вода морала подићи тако, да за проширење културе обухвати и више терене, а не само оне поред река. Нови начин расађивања даје неколико пута већи принос, тражи знатно мање воде, а уз то скраћује и вегетацију у води за 50—60 дана. Тај факат има велики социјално-хигијенски значај, јер он дозвољава да се предузимањем одговарајућих санитарских мера, као на пример у Италији, маларична обољења сасвим искорене или бар сведу на најмању меру. Пиринач се може гајити скоро у свима срезовима, у којима има услова и за гајење памука.

6.

Од уљарица гаје се: сезам, репица, маково семе, земљани орах (кикирики) и рицинус. До недавна, док култура мака за опиум није постала нерентабилна, прво место међу уљарицама заузимало је маково семе, које се производило од 400 до 600 вагона годишње. Њега

данас све више замењује у Јужној Србији репица, која је још пре кратког времена била непозната овим крајевима.

За земљани орах ми смо до пре неколико година давали иностранству преко 30 милиона динара годишње. Ово је новоуведена култура код нас, која стално напредује. Даје одлично уље. Године 1934 увезли смо 1540 вагона земљаног ораха у вредности 35 милиона динара. Исте године било је код нас засејано свега 3 хектара овом културом и то само у срезу Ђевђелијском. У 1935 године било је засејано 25 хектара, а у 1936 години већ 237 хектара, са којих је добивено око 25 вагона врло доброг производа.

Рицинус даје техничко уље, које је нарочито потребно за војну и цивилну авијацију. Без њега се не да замислити правилна функција наше авијације. Данас се у Јужној Србији врло мало гаји рицинус иако су пробе извршене 1931 године дале резултате, према којима је рицинусово уље из Вардарске долине бољег квалитета него из Дунавске бановине. Пошто је наша војна и цивилна авијација у сталном напредовању и њезин развој треба за најкраће време да узме велике размере, неопходна је потреба наше земље да културу рицинуса што пре развије до те мере, да можемо сами подмирити наше потребе и да рицинусово семе више не увозимо из иностранства. Исто тако је потреба наше земље да се ова култура развија у Повардарју, а са разлога, што оно даје најбољи квалитет семена, које је равн талијанском. Неупутно је да цела наша авијација и сва машинска постројења зависе од једне фабрике у Љубљани, која има скоро монополни положај за прераду рицинусовог семена и која је тако близу границе. Тако исто је неупутно и у погледу рицинусовог семена зависити од наше најизложеније покрајине и то у толико пре, што Повардарје може дати исто семе још бољег квалитета.

7.

О опиумском проблему се је много дискутовало и ми на овом месту нећемо улазити дубље у то наше болно питање. Споменићемо само, да је године 1936 било произведено 60.000 килограма, а године 1937 63.000 килограма опиума и да од почетка 1936 године ради Фабрика алкалоида С. и Ф. Огњановића. Ова фабрика, модерно уређена, има капацитет од 2000 кг опијума месечно и могла би да прерађује половицу нашег опијума и да подмирује до 3% светске потребе у кодеину, етилморфину и другим опиумским алкалоидима, које се употребљавају за легалне медицинске сврхе¹⁾.

Споменућемо још о оснивању нове гране индустрије: индустрије, конзерви воћа и поврћа. Природа је богато даровала Јужну Србију сунцем, које омогућује рано сазревање одличног воћа и поврћа. Једна група наших предузимљивих људи увидела је и правилно оценила скоро неисцрпиве могућности Јужне Србије у том погледу и основала је у Скопљу једну фабрику конзерви. Нема сумње, да ће ови пионири

¹⁾ Ову сам фабрику ја пројектовао, градио и ставио у погон.

имати много успеха у својој делатности и много ће допринети овом крају.

Постоји и још једна домена за широко и плодно поље рада. Јужна Србија је првокласни сточарски крај. Само, из више узрока, који су у главном наследство прошлости, сточарство у њој до данас није могло да се подигне на потребну савремену висину и оно је данас најзаосталије у целој нашој земљи, иако за развој има најповољније услове. Овако стање владаће све дотле, док се не буде приступило планском искоришћавању пашњака на планинама, т.зв сувата, којих има око 500.000 хектара. Ти сувати Јужне Србије могу се мерити са у Европи најбољим суватима Швајцарске и обилују преко лета сочном травом, од које се може добити првокласно сено за зимску храну. Уместо да се, као у Швајцарској, ови сувати плански искоришћују, т.ј. да се један део сваког сувата испаса, а други коси и претвара у сено и тако омогући да стока преко целе године борави на тим планинама, ради се не само нерационално већ управо штетно. Огромне просторе сувата испасају преко лета релативно мале количине крупне и ситне стоке без икаква плана. Више се трава изгази него искористи. А чим у јесен захлади, стока се спушта у равнице на зимовање, где је испаса преко зиме врло слаба, тако да сточари веле: „Наша стока лети благује, а зими гладује“. Отуда је стока Јужне Србије закржљала и млечно слаба.

Рационалним искоришћавањем суватских површина постигло би се за кратко време јако повећање крупне и ситне стоке, као и побољшање квалитета мяса, коже, вуне и млечности. За кратко време повећао би се извоз стоке, јер би се са бољим квалитетом могло ићи и на боље пијаци, а не као до сада у главном само на пијаци југоисточних обала Средоземног мора. Према процени једног стручњака могло би се у Јужној Србији произвађати до 400 вагона одличног сира, бољег од швајцарског, јер је наша трава боља и мирисавија.

Природа је богато надарила Јужну Србију: у њој има сунца, плодне земље, воде и вредних и радних људи. Није тако повољна била и историја спрам Јужне Србије: вековима је непрестано овђе кувало, водиле су се жестоке и крваве борбе, скоро пет стотина година ропства задржали су развитак и напредак Јужне Србије. Сада су се прилике из темеља промениле и ми смо сведоци почетка нове сретније ере и првих корака ка бољој будућности.

JENsko STAKLO

oprobano kroz pola stoljeća
savršeni alat za svaki
posao u laboratoriju



JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Nabavka putem stručnih radnja

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

ПРОИЗВОДИ:

Плавн камен
Сумпорну киселину свих градија
Глауберову со
Зелену галицу
Гвоздену црвену боју

Годишњи капацитет 1.000 вагона

Телеграмн: 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. 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 изволе ставити свој захтев на коректуру.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ $1\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., до 2 табака — 125 дин.

Паžња ауторима.

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

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

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *izvod* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *izvod* na francuskom, nemačkom, ili engleskom jeziku.

Rukopisi moraju biti potpuno gotovi za štampu. Najbolje je ako su napisani na mašini, ako je to nemoguće — onda čitkim rukopisom. Na rukopisu je potrebno naznačiti tačnu adresu pisca.

Crteži moraju biti pažljivo izrađeni na beloj debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeja, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

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

Svaki 50 otisaka više staju:

članci do $\frac{1}{2}$ tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.
„ $1\frac{1}{2}$ tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лаборато-
рије да је отворила

**одељење за целокупан лабораториски и фото-
графски материјал.**

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

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим
језицима

Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

Engleska-Jugoslavenska

DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i teh-
ničku, 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 одго-
ворни уредник проф. Н. Пушкин, Молерова 54.

БЕОГРАД

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

Поштарина плаћена у готову.

Књига 9.

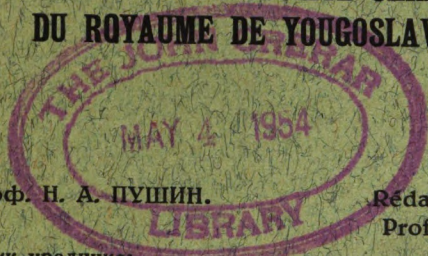
1938.

Свеска 3 и 4.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE



Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Rédacteur en chef:

Prof. N. A. PUŠIN.

Помоћник уредника:

Rédacteur:

др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

Секретар:

Secrétaire:

инж. Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ.

Ing. Dj. M. DIMITRIJEVIĆ.

Редакција:

Rédaction:

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

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

БЕОГРАД

1938

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

„Гласник“ излази тромесечно.

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

С А Д Р Ж А Ј:

	Стр.
† Инж. Велибор Митровић, универзитетски доцент .	133
† Д-р Лаза Ненадовић, ванр. проф. Универзитета .	138
N. A. Pušin i M. Deželić: Ravnoteža u binarnim siste- mima koji sadrže fenilendiamine	139
M. Deželić i B. Belia: O aciditetu pirola i nekih nje- govih homologa	151
Mileš Mladenović: O metodici izolacije elemi kiselina	179
L. Guzelj: Kvantitativno određivanje kobaltiheksacijanida	185
Stanko Miholić: Kemijska analiza Marijinog vrela u Gaberniku	201
О. Љ. Штокер: Упоредна испитивања оксидиметрич- ких метода за одређивање хумуса у земљишту	205
Из Хемиског друштва Краљевине Југославије:	
10-годишњица од смрти д-ра Александра Зега	213
Извештај са XIII конференције интернацио- налне хемиске Уније	229
XIX Конгрес индустриске хемије	236
Библиографија	237

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 9.

1938.

Свеска 3 и 4.



† Велибор Митровић
доцент Универзитета.

† Инж. Велибор Митровић
универзитетски доцент.

1 октобра 1938 г. умро је у Београду инж. Велибор Митровић, универзитетски доцент, члан Хемиског Друштва Краљевине Југославије и вишегодишњи благајник београдске секције

Рођен је 15 јула 1899 г. у Београду у занатлиској породици. После завршене палилулске основне школе похађао је II београдску гимназију у којој је завршио IV разреда пре Великог рата. После рата 1919 г. је матурирао и одмах се уписао на Технички факултет на машински отсек и потом прешао на новоосновани технолошки отсек који је и завршио у првој генерацији октобра 1925 г. Истакавши се својим способностима постављен је још за време студија јуна 1924 г. за асистента дневничара, а после завршених студија фебруара 1926 г. за разврстаног асистента. Априла 1934 г. постављен је за универзитетског доцента на техничком факултету за органску хемиску технологију. На две године пред смрт предложен је за избор за ванредног професора, али није дочекао то заслужено унапређење.

Најстарији син велике породице са осморо деце, коју је издржавао отац својим радом и трудом, примио је са 17 година старости бригу о породици после смрти свога оца. За време окупације Србије када је требало радити да би се многобројној породици са малолетном децом обезбедио опстанак, он је радио вредно и без одмора. Тешко је живео, жртвовао је своју младост и сву радост коју је могао имати и издржавао је кућу у току 1916 и 1917 год. као и многи други београдски ђаци као кондуктер на трамвајима. После тога је као вредан и добар ђак, и уз то одличан математичар издржавао и кућу и себе дајући кондиције, што је продужио и после рата и као ђак гимназије и као студент. А када је био стављен пред питање да остави школу и продужи рад у радњи свога оца, он је без двоумљења изабрао тежи пут, ликвидирао је свој удео у радњи и продужио школовање.

Поч. Велибор Митровић је био необично вредан човек, даровит хемичар, пун знања и великог искуства, самопожртвован, дубоко, елементарно поштен и храбар као ретко ко

у животу и у служби истини. У појединим случајевима је на послу био тврд и неумитан, строг према себи и тек после и према другима, али човек пун душе, добра срца и спреман увек да помогне, а при томе и у најтежим тренутцима пун свог оригиналног опорог хумора. Човек прекаљен и прибран, који је имао често мрк израз лица, формиран радом, мучним животом и губитком веселе младости, умео је да буде искрен пријатељ, пун нежности и доброте. Сви они који су имали срећу да се назову његовим пријатељима, знали су да пријатељство за њега није празна реч, него да је то она стара, већ ретка веза, која живи и после смрти.

Велибор Митровић је имао невероватно развијену тежњу за радом и радну способност. Само они који су били са њим заједно на појединим пословима, знају колико је тешких и одговорних послова могао он да ради без одмора једно уз друго. И ако је у школи био свакодневно и пре и после подне, где су га скоро потпуно апсорбовали школски рад, лабораторијумски практични рад и поред тога и научна испитивања, стизао је он да поред многих административних послова, седница, екскурзија и др. буде и хонорарни професор за хемиску технологију у Интендантској академији, да ради у многим веома тешким и деликатним државним комисијама, да даје стручна мишљења индустрији коју је познавао до танчина, да буде члан Управе за Заштиту Индустриске Својине, где је његово знање и његово схватање често врло компликованих стручних питања долазило до видног и плодног израза, — и да се поред свега тога напорног рада бори целог века с материјалним тешкоћама, јер му никада у животу није био циљ материјална добит, него само истина и предмет који је обрађивао. Под тешким материјалним околностима, трошећи се до крајних граница, одбио је неколико врло примамљивих понуда за прелаз у индустрију, која је хтела да привуче и искористи тако способног човека, и остао је до краја живота веран својој драгој школи и своме лабораторијуму и имао је само жељу да нађе поред свих послова што више слободног времена за чист, незаинтересован научни рад.

Научни рад поч. Митровића није обилан, али је значајан. Посматрајући његов начин обраде постављених проблема, самокритику и закључке које је изводио из својих резул-

тата, можемо само да зажалимо још дубље што га нестало тако рано, када је могао да у већем миру и боље обезбеђен посвети највећи део свога времена научном раду и да практично приступи обради важних и интересантних проблема из своје научне области, зашта се последњих година свога живота спремао. За релативно кратко време свога живота и рада поч. Митровић је штампао две студије: „О каучуку“ и „О врењу и ферментима“, затим Хемиску Технологију као уџбеник за Интендантску Академију и читав низ чланака из техничке хемије у енциклопедији Свезнање. Као резултат свога дугогодишњег испитивања хромних руда из Јужне Србије објавио је он у заједници са г. проф. К. Тодоровићем два рада: О саставу хромита из Јужне Србије и Квантитативно одвајање хрома, алуминијума и гвожђа и комплетна анализа хромита. У тим радовима је постављен и критички разложен састав наших хромита из Јужне Србије и дат је нов модификован начин за одвајање хрома, алуминијума и гвожђа и показан упрошћен начин за систематску комплетну анализу хромита. У својим радовима: Парафински шкриљак из околине Алексинца (у заједници са инж. Ј. Игњатовићем) и Дестилација мрког угља из рудника Алексинац,—саопштио је методе рада и своје резултате суве дестилације различитих проба угља из алексиначког базена, упоредо са дестилацијом парафинских шкриљаца, као и резултате фракционираних дестилација добијених катрана и испитивања свих осталих производа дестилације. Поред важности самих резултата до којих је он дошао тим својим радовима, нарочито је важна обрада самог проблема, научно и критички одлично изведена, тако да може да послужи као углед за даља испитивања у тој тешкој области практичне хемије. Ти његови радови претстављају почетак читавог низа систематских испитивања у тој области, која је он поред других научних радова припремао, али није дочекао да их изведе. Студирајући детаљно те његове радове налазимо у њима методику и резултате једног зрелог и формираног научног радника, који је за мали број година научног рада, под тешким околностима наше примитивне средине, дао резултате од знатног и чисто научног и практичног интереса.

У сталном раду, на стручном путовању лети, када је требало да нађе мало одмора, изненадила га је болест, која

га је најзад и однела. Више од две године се лечио и радио увек гледајући у напред. Болестан, са знатно умањеном радном способношћу, али са херојском вером у живот, никада се не тужећи, скривајући своје болове и пред собом и пред другима, није штедео себе, него је свакодневно и скоро до последњег даха био у лабораторијуму и радио. Сваку по времену поправку свога здравља саопштавао је радосно, али само као израз наде да ће моћи да ради још интензивније, не спутаван болешћу и да даје од себе све што може—својим ђацима, школи, својој околини и науци, не захтевајући за себе ништа више осим породичних и родитељских радости. Правио је планове за нову школску и радну годину која је била на прагу и - једног дана више није дошао на посао. Неколико дана се отимао од болести која га је гушила, побеђивао ју је за моменте својом великом вољом, али се није могао искупати. Отишао је за навек, мучен до последњег даха, онда када је најзад судбина почела да му се осмехује. Непосредно са посла је отишао у смрт, "из његовог драгог Хемиско-Техничког Завода, од кога га ни болест ни смртна опасност нису могле одвојити за дуже време. Иза себе је оставио жену и двоје мале деце, недовољно збринуте, јер за све време свога живота, пуног рада, дужности и самопожртвовања није стигао ни умео да ради за себе, него само за саму ствар, за истину, школу и заједницу.

Од Велибора Митровића остала су само његова дела, његове мисли и његове многе неиспуњене жеље развејане по лабораторијуму и по одајама по којима је свакодневно пролазио организујући, вршећи и помажући рад. Тај његов дах пун рада и енергије, знања и високог морала нека би остао као трајна и заиста светла успомена на земаљски живот нашег драгог несталог друга и пријатеља Велибора Митровића.

П. С. Тутунџић.

НАУЧНИ РАДОВИ.

- 1) Парафински шкриљац из околине Алексинца — Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије 1933 г. (са инж. Ј. Игњатовићем).
- 2) Квантитативно одвајање хрома, алуминијума и гвожђа и комплетна анализа хромита — Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије 1934 (са г. проф. К. Тодоровићем).

- 3) Дестилација мрког угља из рудника Алексинац — Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије 1935 г.
- 4) Састав хромита из Јужне Србије — Годишњак Техничког факултета Универзитета у Београду (са г. проф. К. Тодоровићем).
- 5) О упоредном испитивању дрвених стубова намењених ношењу електричне разводне мреже заштићених облогом по патенту ing. De Frescheville Georges-а и стубова незаштићених тим патентом, него само премазаних премазом од катрана (са инж. П. Васићем).
- 6) Хемиска Технологија, уџбеник за I и II годину Интендантске Академије 1935.
- 7) О каучуку — Природа и наука. 1929 г.
- 8) О врењу и ферментима — Природа и наука. 1929 г.
- 9) Стандардизација метода и утврђивање услова за хемиско-техничка испитивања. — Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије 1936 г.

† Д-р Лаза Ненадовић

ванредни професор Универзитета у Београду.

Рођен 17 марта 1870 год. у месту Јаша Томић (пре Модош), студирао је медицину у Будимпешти и Кијеву, а затим се посветио бањској пракси, коју је вршио кроз двадесет година у Франценсбаду. Г. 1922 изабран је за доцента за балнеологију и физикалну терапију на медицинском факултету Универзитета у Београду, а г. 1930 постао је ванредни професор. Написао је велики број публикација из балнеологије и физикалне терапије, а у Гласнику хем. друштва Кр. Југославије објавио је 1933 год. рад „Нов начин приказивања анализа минералних вода“, у коме је модифицирао и упростио симболизацију минералних вода, како ју је био предложио и провео J. Kennett. Г. 1933 издао је књигу „Наука о минералним водама и минералним купкама“, а год. 1936 о свом трошку опсежну књигу „Бање, климатска места и морска купалишта у Краљевини Југославији“. У свом раду био је неуморан. Г. 1934 основао је Друштво за балнеологију и физикалну терапију у Краљевини Југославији и био му председник до своје смрти. У јесен 1938 год. почео је побољевати, док није коначно подлегао болести 10 јануара 1939 год.

С. Михолић.

Ravnoteža u binarnim sistemima koji sadrže fenilendiamine

od

N. A. Pušina i M. Deželića.

U sistemima sastavljenim od izomernih fenilendiamina s jedne strane i jednobazičnih kiselina, kao što je benzoeva i cimetna kiselina s druge strane, prirodno je očekivati stvaranje jedinjenja, koja su sastavljena po tipu 1 mol diamina prema 2 mola kiseline. Međutim eksperimenti ne potvrđuju potpuno ova očekivanja. Tako su na pr. dokazali Pušin i Vilović¹⁾ da p-fenilendiamin stvara sa benzoevom kiselinom jedinjenje koje je sastavljeno po ekvimolekularnom tipu. Ovo je docnije proučio Kremann²⁾ sa saradnicima, koji su proučili ravnotežu između sva tri izomerna fenilendiamina i celog niza kiselina, kao što su benzoeva, salicilna, cimetna, sirćetna, propionska, buterna i cilibarska. U svim ispitanim sistemima pomenuti istraživači su našli samo jedinjenja sagrađena po ekvimolekularnom tipu i samo jedno jedino jedinjenje i to $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, sagrađeno po tipu 1 mol diamina: 2 mola kiseline.

Međutim mora se primetiti da nisu rezultati, do kojih su došli pomenuti istraživači, potpuno tačni, kao što će se videti iz daljeg izlaganja. Uzrok netačnosti leži u tome, što autori nisu izgleda proučili potpune krive ohlađenja svake smeše i zato nisu primetili temperature definitivne kristalizacije.

Sem toga mora se primetiti i to da se svi fenilendiamini pri zagrevanju lako razlažu. Zato je za postizanje tačnih rezultata potrebno, da se za svaku smešu uzmu sveže količine obeju komponenata. Međutim, kao što se vidi iz citiranog rada, autori su sa jednom te istom smešom radili po 6—7 puta, dodavajući joj naknadne količine druge komponente.

¹⁾ N. A. Pušin u. Vilović, Ber. 58 (1925) 2864. ²⁾ Kremann, Weber u. Zechner, Monatsh. f. Chem. 46 (1925) 195.

Mol % benzoeeve kisel.	45	48	50	52	55	57	60	63
t_1	95	97	98	99	100.3	101	102.5	103.5
t_2	91	91	90	90	90	89	—	—
z_3	0.4	0.6	0.8	0.7	0.5	0.3	—	—
Mol % benzoeeve kisel.	65	66.6	68	70	73	80	90	100
t_1	104	104.3	103.5	102	102	107.5	114.5	121
t_2	—	—	—	—	—	100	99	—
z_2	—	—	—	—	1.3	0.7	0.5	—

Kristali ovog jedinjenja izdvajaju se iz svih istopljenih smeša u intervalu 41—66,6 mol.% benzoeeve kiseline. Međutim pri ohlađenju ovih kristala opaža se na 91,5° temperaturni zastoj na krivama ohlađenja u svim smešama u granicama gore naznačenog intervala. Određivanje trajanja prelazne kristalizacije je dalo maksimum za smešu sa koncentracijom od 50 mol.% benzoeeve kiseline (trougao **def**), iz čega se može zaključiti da komponente stvaraju sem dibenzoata još i drugo jedinjenje — monobenzoat ($\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$) u koje prelaze kristali dibenzoata pri ohlađenju do prelazne temperature 91,5°. Kristali monobenzoata izdvajaju se iz istopljenih smeša u intervalu 27—40 mol.% benzoeeve kiseline. U smeši sa koncentracijom od 42 mol.% benzoeeve kiseline uspelo je opaziti ne samo prelaznu kristalizaciju na 91,5°, već i eutektičku kristalizaciju na 84°. Na ovoj temperaturi kristališu eutektičke smeše koje stvara monobenzoat sa čistim o-fenilendiaminom. Sama eutektička tačka leži pri koncentraciji 27 mol.% benzoeeve kiseline. Drugoj eutektičkoj tački, između dibenzoata i benzoeeve kiseline odgovaraju koordinate: 72 mol.% benzoeeve kiseline i 102°. Relativno trajanje kristalizacije na eutektičkim temperaturama prikazano je grafički trouglovima **abc** i **ghi**.

m-Fenilendiamin—benzoeva kiselina.

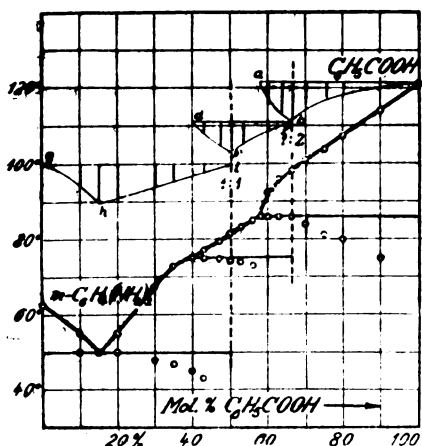
Kod Kremann-a, Weber-a i Zechner-a sastoji se dijagram ovog sistema iz tri grane, a pri tom se na srednjoj opaža maksimum, koji odgovara ekvimolekularnom odnosu komponenata. Naš dijagram (sl. 2) se sastoji iz četiri grane, a pritom maksimum nije opažen ni na jednoj od srednjih grana.

Prva grana se pruža od čistog m-fenilendiamina do eutektičke tačke, koja leži pri koncentraciji 15 mol.% benzoeeve kiseline i na 50°.

Tabela 2.

m-Penilendiamin — benzoeva kiselina.												
Mol% benzoev. kis.	0	10	15	20	30	35	40	43	47	50	53	56
t_1	62.5	55	50	55	67.5	73	75	77	79.5	81.3	83	85
t_2	—	50	50	50	48	47	45	43	—	—	—	73
t_3	—	—	—	—	—	—	—	75	75	74.5	74	—
z_2	—	1.1	2.1	1.7	1.2	0.9	0.6	0.4	—	—	—	—
z_3	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.6	0.8	0.6	—
Mol% benzoev. kis.	58	60	63	66.6	70	75	80	90	100			
t_1	86	92.5	96	98.5	101	104	107,2	114	121			
t_4	86	86	86	86	84	81	80	75	—			
z_4	—	0.6	0.8	1.0	0.6	0.4	0.3	—	—			

Druga grana se pruža od eutektičke tačke do prelazne tačke koja leži pri koncentraciji 40 mol.% ben o eve kiseline i na 75°.



Sl. 2.

Dijagram stanja binarnog sistema
m-fenilendiamin — benzoeva kiselina.

se kristali drugog jedinjenja. Da bi se odredio njegov sastav, ispitano je trajanje kristalizacije smeša na 86°. Maksimum trajanja pokazao se pri koncentraciji 66,6 mol.% benzo eve kiseline, što odgovara sastavu: 1 mol m-fenilendiamina prema 2 mola benzo eve kiseline.

Četvrta grana pruža se od 58 mol.% do čiste benzo eve kiseline.

Na taj način stvara m-fenilendiamin, slično njegovom orto-

izomeru, sa benzoevom kiselinom u kristalnom stanju dva jedinjenja: m-fenilendiamin-monobenzoat ($m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) i m-fenilendiamin-dibenzoat ($m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$), koja se oba tope uz raspadanje.

o-Fenilendiamin—cimetna kiselina.

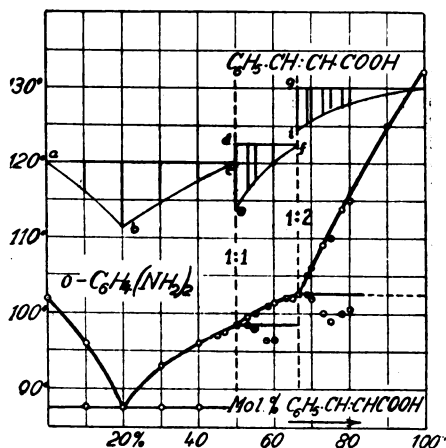
Za razliku od dijagrama K r e m a n n - a i saradnika, kod kojih se dijagram sastoji iz tri grane, sa maksimumom na srednjoj, naš dijagram (sl. 3) se sastoji iz četiri grane, pri čemu, kao što i u prethodnom dijagramu, ne opaža se maksimum ni na jednoj od srednjih grana.

Tabela 3.

o-Fenilendiamin — cimetna kiselina.								
Mol% cimet. kis.	0	10	20	30	40	45	47	
t_1	102	96	87.5	93	96	97	97.5	
t_2	—	87.5	87.5	87.5	87.5	—	—	
z_2	—	0.8	1.7	1.1	0.4	—	—	
Mol% cimet. kis.	50	53	55	58	60	63	65	
t_1	98.5	99.5	100	101	101.5	102	102	
t_2	98.5	98.5	98	96.5	—	—	—	
z_2	1.7	1.2	0.9	—	0.5	—	—	
Mol% cimet. kis.	66.6	69	70	73	75	78	80	90
t_1	102.5	105	106	109	110	113.8	115	125
t_2	102.5	102.5	102	100	99	100	100.5	—
z_4	—	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	—

Prva grana pruža se od čistog o-fenilendiamina do eutektičke tačke, koja leži pri koncentraciji od 20 mol. % cimetne kiseline i na 87,5°.

Druga grana — od eutektičke tačke do prelazne tačke, koja leži pri koncentraciji 50 mol. % i na 98,5°. Ova grana ukazuje na egzistenciju ekvimolekularnog jedinjenja o-fenilendiamina sa cimetnom kiselinom. Njegov sastav je potvrđen od-



Sl. 3.

Dijagram stanja binarnog sistema o-fenilendiamin — cimetna kiselina.

ređivanjem trajanja kristalizacije na prelaznoj temperaturi $98,5^{\circ}$ (trougao **def**).

Treća grana se pruža od 50 mol % do druge prelazne tačke, koja leži pri koncentraciji 66,6 mol % cimetne kiseline i na $102,5^{\circ}$. Duž ove grane izdvajaju se kristali jedinjenja, koje je sastavljeno iz 1 mola o-fenilendiamina i 2 mola cimetne kiseline. Sastav ovog jedinjenja takođe je potvrđen proučavanjem trajanja kristalizacije na prelaznoj temperaturi $102,5^{\circ}$ (trougao **gih**).

Četvrta grana se pruža od 66,6 mol % do čiste cimetne kiseline.

Na taj način, prema našim određivanjima, o-fenilendiamin stvara sa cimetnom kiselinom u kristalnom stanju dva jedinjenja:

- 1) o-fenilendiamin-monocinamilat,
 $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH:CH.COOH}$ i
- 2) o-fenilendiamin-dicinamilat,
 $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH:CH.COOH}$.

m-Fenilendiamin—cimetna kiselina.

Prema Kremann-u, Weber-u i Zechner-u dijagram stanja ovog sistema sastoji se iz dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački. Ovo bi značilo da m-fenilendiamin u kristalnom stanju ne stvara jedinjenje sa cimetnom kiselinom.

Mol% cimet. kis.	0	10	20	25	30	33.3	35	38	40
t_1	62	55	49	46	53.5	55	55.5	56.5	57
t_2	—	45	45	46	42	42.5	40	44	—
z_2	—	0.6	1.6	2.2	1.4	—	1.0	—	—
Mol% cimet. kis.	45	47	50	53	55	58	60	63	65
t_1	72	79	82.5	88	91	95.5	98	100	104
t_2	58	57.5	56	53	55	51	56	51.5	61
z_3	0.6	1.0	1.3	1.2	—	1.0	0.8	0.7	—
Mol% cimet. kis.		66.6	70	73		80	90		100
t_1		105	107	110		118	125		132

Dijagram, koji smo dobili (sl. 4) sastoji se iz tri grane:

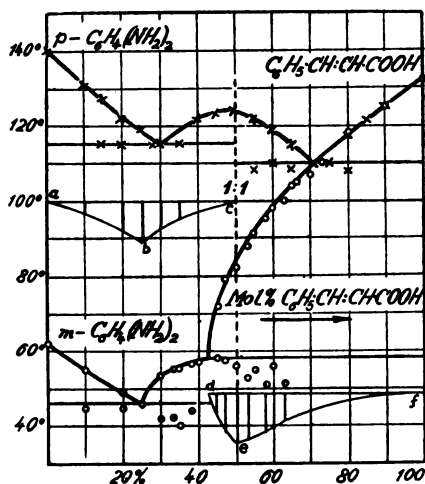
1) od čistog m-fenilendiamina do eutektičke tačke, na temperaturi 46° i pri koncentraciji 25 mol % cimetne kiseline.

2) od eutektičke tačke do prelazne tačke pri koncentraciji od 43 mol % cimetne kiseline i na 58° . Određivanje relativnog trajanja kristalizacije smeša na 58° dalo je maksimum za smešu sa 50 mol %. Iz toga se može zaključiti da se u intervalu 25—43

mol. % cimetne kiseline i dva-
ja ekvimolekularno jedinjenje
obeju komponenata.

3) treća grana se pruža
od prelazne tačke do čistog
m-fenilendiamina.

Iz dijagrama proizlazi da
komponente stvaraju u kri-
stalnom stanju na temperatu-
rama ispod 58° jedinjenje m-
fenilendiamin - monocinamilat
($m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH} \cdot$
 COOH), koje se razlaže pri
topljenju iznad 58° .



Sl. 4.

Dijagrami stanja binarnih sistema
m-fenilendiamin — cimetna kisel. ○○○○
p-fenilendiamin — cimetna kisel. ××××

p Fenilendiamin—cimetna kiselina.

Ovaj sistem Kremann i saradnici nisu uspjeli da izrade
u celosti zbog toga što su se smeše u intervalu 40—67 tež. %
cimetne kiseline kod njih jako razlagale. Stoga oni nisu došli
do određenih zaključaka o hemiskoj prirodi ovoga sistema.

Mol % cimet. kis.	0	10	15	20	25	28	30	35	40	45
t_1	140	131	127	122	119	—	115	—	122	123.5
t_2	—	—	115	115	114	115	115	115	—	—
z	—	—	0.8	1.1	1.8	—	1.7	1.0	—	—

Mol % cimet. kis.	50	55	60	65	71	75	80	85	90	100
t_1	124	122	119	115	110	110	117.5	121.5	125	132
t_2	—	108.5	110	108.5	—	—	108	—	—	—
z	—	—	0.3	0.4	0.7	0.6	0.4	—	—	—

Naš dijagram ovog sistema (sl. 4) vrlo je sličan dijagramu
sistema p-fenilendiamin-benzoeva kiselina⁸⁾. On se sastoji iz tri
grane. Srednja ima maksimum pri koncentraciji od 50 mol. % i
odvojena je od grana sa strane eutektičkim tačkama, kojima od-
govaraju sledeće koordinate:

⁸⁾ N. A. Pušin i F. Vilović, loc. cit.

a) 28 mol.%, cimetne kiseline i 116.5° i

b) 70 mol.% cimetne kiseline i 111°.

Srednja grana ukazuje na stvaranje ekvimolekularnog jedinjenja p-fenilendiamin-monocinamilata ($p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$) koji se topi na 124°.

o-Fenilendiamin—salol. m-Fenilendiamin—salol.

o-Fenilendiamin—timol. o-Fenilendiamin—p-fenilendiamin.

Šest sistema koji su dalje navedeni, mogu se podeliti u dve grupe. U prvu spadaju sistemi: o-fenilendiamin-salol, m-fenilendiamin-salol (sl. 5), o-fenilendiamin-timol i o-fenilendiamin — p-fenilendiamin (sl. 6).

o-Fenilendiamin — Salol.

Mol% Salola	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
t_1	102	97	93	89	86	82	78	72	63	48	40	43
t_2	—	—	—	39	40	40	40	40	40	40	40	—
z	—	—	—	0.5	0.6	0.7	0.8	1.1	1.2	1.3	1.5	—

m-Fenilendiamin — Salol.

Mol% Salola	0	15	20	40	60	75	80	85	90	95	100
t_1	63	57.5	55.5	48	41	36.2	35	36.2	37.5	40	43
t_2	—	—	35	34	35	—	35	—	—	—	—

o-Fenilendiamin — Timol.

Mol% Timola	0	10	20	30	40	50
t_1	102	97	91.5	85.5	78.5	70
t_2	—	—	—	28.5	29	29
z	—	—	—	0.7	1.0	1.1

Mol% Timola	60	70	75	80	90	100
t_1	55	38	29.5	35.5	44.5	51
t_2	29.5	29.5	29.5	26	—	—
z	1.7	2.1	2.4	1.2	—	—

o-Fenilendiamin — p-Fenilendiamin.

Mol% p-Fenilendiamina	0	10	20	30	40	50
t_1	102	95	88.5	82	92	102
t_2	—	80	82	82	82	82
z	—	—	1.6	2.4	1.8	1.5

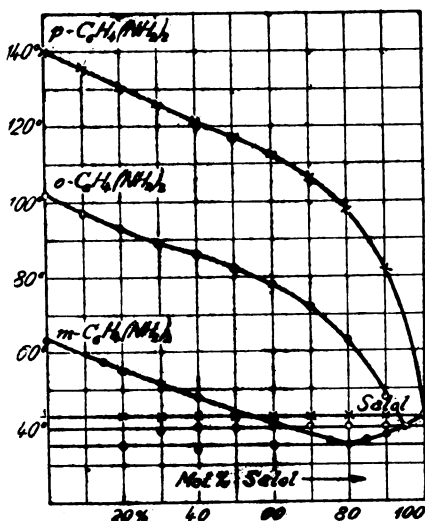
Mol% p-Fenilendiamina	60	70	80	90	100
t_1	110.8	118	126	134	140
t_2	81	78	75	75	—
z	1.3	0.7	0.4	0.2	—

Dijagram stanja svakog od ova četiri sistema sastoji se iz dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački. Ovoj odgovaraju sledeće koordinate: u sistemu o-fenilendiamin — salol: 95 mol. % salola i 39°;

u sistemu o-fenilendiamin — timol: 75 mol. % timola i 29,5°;

u sistemu m-fenilendiamin — salol: 80 mol. % salola i 35°;

u sistemu o-fenilendiamin — p-fenilendiamin: 30 mol. % p-fenilendiamina i 82°.



Sl. 5.

Dijagrami stanja binarnih sistema
o-fenilendiamin — salol oooo
m-fenilendiamin — salol
p-fenilendiamin — salol xxxx

p-Fenilendiamin — Mentol. p-Fenilendiamin — Salol.

U ovu grupu spadaju sistemi p-fenilendiamin — salol (sl. 5) i p-fenilendiamin — mentol (sl. 6).

p-Fenilendiamin — Salol.

Mol % Salola	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	—	—	—	43	43	43	43	43	43	43	43	43
t_2	140	137.8	135.5	130	125.5	121	117	112	106	98	82	43

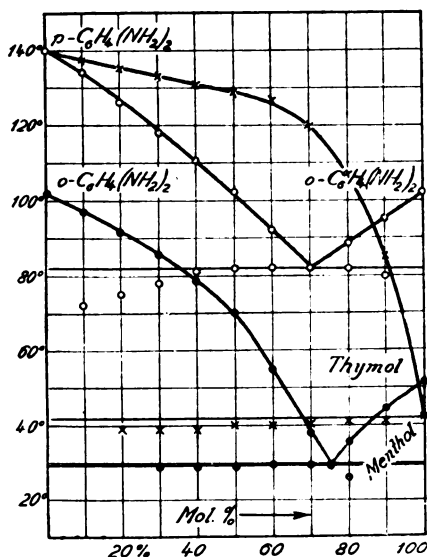
p-Fenilendiamin — Mentol.

Mol % Mentola	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	140	137.5	135	133	130.5	128.5	127	120	107	85.5	42
t_2	—	—	39	39	39	40	40	40	41	41	—
z	—	—	—	—	—	1.0	1.3	1.4	1.6	2.3	—

Dijagram stanja ovih sistema (sl. 6) sastoji se iz jedne grane, koja se spušta od p-fenilendiamina do salola, odnosno mentola. Iz ovih dijagrama proizlazi da ni u salolu ni u mentolu p-fenilendiamin se ne rastvara u iole znatnim količinama. Potrebno je

napomenuti da su smeše koje sadrže salol, naročito smeše salola sa p-fenilendiaminom, naklonjene jakom prehlađenju. Stoga je

ravnoteža u posljednjem sistemu određena isključivo ispitivanjem temperature potpunog topljenja kristalizovane smeše.



Sl. 6

Dijagram stanja binarnih sistema
o-fenilendiamin — timol
p-fenilendiamin — mentol x x x x
o-fenilendiamin — p-fenilendiamin o o o o

Izvod.

Metodom termiske analize ispitivani su dijagrami stanja 11 binarnih sistema, koji su sastavljeni s jedne strane iz izomernih fenilendiamina a s druge strane iz benzoeve kiseline, cimetne kiseline, salola, timola i mentola.

Dokazano je:

1) da obe kiseline, benzoeva i cimetna, stvaraju sa svakim od izomernih fenilendiamina jedinjenja ekvimolekularnog sastava. Pritom se jedinjenja sa p-izomerom tope bez razlaganja, a jedinjenja sa o- i m-izomerom uz razlaganje na komponente.

2) sem ekvimolekularnih jedinjenja stvara benzoeva kiselina sa o- i m-fenilendiaminom, a cimetna kiselina samo sa o-izomerom, jedinjenja, koja su sastavljena po tipu: 1 mol diamina prema 2 mola kiseline. Od ova tri jedinjenja topi se samo o-fenilendiamin-dibenzoat bez razlaganja.

3) Salol sa sva tri izomerna fenilendiamina, timol sa orto-izomerom, mentol sa para-izomerom, a o-fenilendiamin sa p-fenilendiaminom stvaraju u kristalnom stanju samo mehaničke smeše.

Ovaj rad je izraden 1925/26 god. u Hemiskom zivodu filozofskog fakulteta univerziteta u Zagrebu.

Zusammenfassung

Das Gleichgewicht in binären Systemen, welche Phenylendiamine enthalten

von

N. A. Pušín und M. Deželić.

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurden die Zustandsdiagramme von elf binären Systemen, einerseits aus isomeren Phenylendiaminen und anderseits aus Benzoesäure, Zimtsäure, Salol, Thymol und Menthol zusammengesetzt, untersucht.

Es wurde bewiesen:

1) dass die beiden Säuren, Benzoesäure und Zimtsäure, mit jedem der isomeren Phenylendiamine Verbindungen äquimolekularer Zusammensetzung bilden. Dabei schmelzen die Verbindungen mit dem p-Isomeren ohne zu zerfallen, und die Verbindungen mit dem o- und m-Isomeren unter Zerfall in die Komponenten.

2) Ausser den äquimolekularen Verbindungen bildet Benzoesäure mit o- und m-Phenylendiamin und die Zimtsäure nur mit dem o-Isomeren Verbindungen, welche nach dem Typus: 1 Mol Diamin zu 2 Molen Säure zusammengesetzt sind. Von diesen drei Verbindungen schmilzt nur das o-Phenylendiamin-dibenzoat ohne zu zerfallen.

3) Salol bildet mit allen drei isomeren Phenylendiaminen, Thymol mit dem Ortho-, Menthol mit dem Para-isomeren, und o-Phenylendiamin mit p-Phenylendiamin im Kristallzustand nur Gemenge zweier Kristallarten.

Die Zustandsdiagramme dieser Arbeit wurden im Jahre 1925/26 im Chemischen Instl. ut der Philosophischen Fakultät der Universität Zagreb ausgearbeitet.

Primljeno 24 aprila 1939 god.

O aciditetu pirola i nekih njegovih homologa od **M. Deželića i B. Belia.**

Nastavljajući naša prijašnja istraživanja sa pirolima¹⁾, u ovoj se radnji pobliže iznose istraživanja o sposobnosti adicije i salifikacije pirola i nekih njegovih homologa. Ispitivanja su vršena sa kiselim i bazičnim organskim supstancijama.

Reaktivnost je pirola, prema nekim supstancijama, svakako u najužoj vezi sa njegovom molekularnom strukturom. Klasičnom strukturnom formulom pirola, koju je 1870. god. postavio A. Baeyer, ne mogu se konzekventno protumačiti mnoge reakcije pirola i nekih njegovih derivata. Prema Baeyer-ovoj formuli pirol bi bio sekundarni amin, a usvajajući tu pretpostavku, morala bi doći do izražaja bazičnost nesupstituiranog pirola. Bolje zadovoljava konstitucionalna slika, koju je dva decenija kasnije predložio E. Bamberger²⁾, t. zv. heksacentrična formula pirola.

Pitanje konstitucije ovog penta-atomnog heterociklusa važno je i sa čisto kemijskog kao i sa biokemijskog stajališta, jer su iz pirolovih jezgri izgrađeni mnogi prirodni spojevi. Za rješenje tog pitanja trebalo je posegnuti i za fizikalno-kemijskim metodama istraživanja, jer metode isključivo kemijske nisu bile zato dovoljne.

Odavna je poznato, da pirol stvara spoj sa metalnim kalijem ili kuhanjem sa kalijevim hidroksidom. U literaturi su navedeni slučajevi, gdje se neki jednostavni pirol i molekularno vezuju sa piridinom i kinolinom³⁾, Već je i G. Ciamician⁴⁾ u svojim

¹⁾ M. Deželić, Lieb. Ann. **500**, 290—300 (1935); Glas. hem. društ. Jug. **7**, 91—113 (1936); Ibid. **8**, 139—143 (1937); Trans. Faraday Soc. **193**, 713—719 (1937); M. Deželić i B. Belia, Lieb. Ann. **535** 291—300 (1938). ²⁾ Lieb. Ann. **273**, 373 (1893). ³⁾ H. Fischer i A. Treibs, Lieb. Ann. **466**, 188 (1928). ⁴⁾ Ber. **37**, 4225 (1904).

radovima konstatirao, da je ponašanje pirola sličnije fenolu nego bazama, kojima bi trebao pripadati po imino grupi. Uza sve to i u novijoj literaturi pripisuju se pirolu slabo bazična svojstva. U svojoj knjizi pišu H. Fischer i H. Orth⁵⁾: „...die basischen Eigenschaften des unsubstituierten Pyrrols sind nur sehr schwach ausgeprägt...“; P. Karrer⁶⁾ u svom poznatom udžbeniku kaže još opreznije: „Basische Eigenschaften fehlen dem Pyrrol fast ganz; es gibt zwar mit Ferrocyanwasserstoffsäure ein Additionsprodukt und lagert bei Ausschluss von Wasser Chlorwasserstoff an, doch kann es aus diesen Verbindungen nicht mehr unverändert regeneriert werden.“

Više svjetla u zamršeno pitanje strukture pirolove jezgre unijela su najnovija istraživanja Raman-spektara pirola i njegovih derivata. Raman-efekte ovih spojeva istraživali su: S Venkatesvaran⁷⁾, G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei, P. Pratesi⁸⁾, A. Stern i K. Thalmayer⁹⁾ i dr. Istraživanja, koja je vršio Bonino u ovom pravcu, dovela su ga do zaključka, da dvostruki $C=C$ vezovi nisu uopće zastupani u strukturi pirolove jezgre kod nesupstituiranog pirola. Ova su tumačenja u skladu sa elektronskom teorijom kemijskih vezova, a slaže se i sa kemijskim svojstvima pirola. R. Robinson¹⁰⁾ pretpostavlja da je „aromatski“ karakter spojeva ovisan o specijalnom sustavu od 6 elektrona. Ta teorija o aromatskom sekstetu obnovila je staru Bamberger-ovu ideju, da je egzistencija centričnog sustava moguća samo u heksacentričnom obliku.

Kod pirola su 4 elektrona aromatskog sustava vezana uz 4 ugljikova atoma, dok su druga 2 vezana uz dušikov atom. Dušik od svojih 5 vanjskih elektrona daje 2 za vezivanje sa C—atomima u pirolovoj jezgri, 1 elektron zauzet je za vezivanje sa H—atomom, a preostala 2 elektrona iz vanjskog ovoja dušikovog atoma su sastavni dio heksacentričkog aromatskog sustava. Prema ovakovoj elektronskoj konstelaciji pirol ima „aromatsku“ konstituciju. No N—atom u toj jezgri ne bi mogao imati bazična svojstva, kao što ih N—atom daje aminima ili heksa-atomskim heterociklusima (n. pr. piridinu), stoga nije ni očekivali, da bi

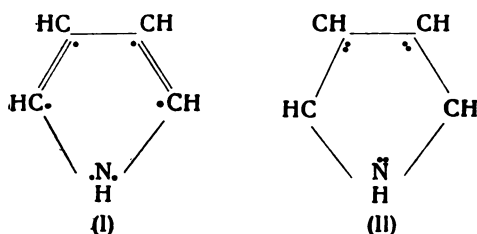
⁵⁾ Die Chemie der Pyrrole Bd. I, Leipzig 1934, str. 8. ⁶⁾ Lehrbuch der organ. Chemie 5. Aufl. Leipzig 1937. ⁷⁾ Indian. J. Physics, 5, 145 (1930); Phil. Mag., 15, 263 (1933). ⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 22, 21 (1933); Rend.

Acc., Lincei, 22, (6) 349, (1935). ⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B), 31, 403 (1936).

¹⁰⁾ Versuch einer Elektronentheorie organ.-chem. Reaktionen, 1932.

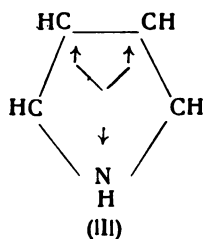
pirol mogao stvarati soli ili molekularne spojeve sa supstancijama kiselog karaktera. Oslanjajući se na tu teoriju, naš eksperimentalni rad išao je za tim, da dođemo do pirolovih molekularnih spojeva sa bazičnim tvarima.

Daljnja pak Boninova razmatranja o pirolovoj strukturi u nesupstituiranom pirolu i u pirolovim derivatima pokazala su, da pirolova jezgra postoji u najmanje dvije elektronske konfiguracije; prvo, kada su elektroni raspoređeni na dva obična dvo-



struka veza — „olefinski oblik“ (I) i drugo, kada četiri elektrona jezgre od četiri C—atoma stvaraju sa 2 elektrona dušika specijalni heksacentrični sustav — „aromatski“ oblik (II).

Aromatsku formulu pirola prikazuje Bonino sa centričnim simbolom (II), u kom su jasnije izražena njegova svojstva

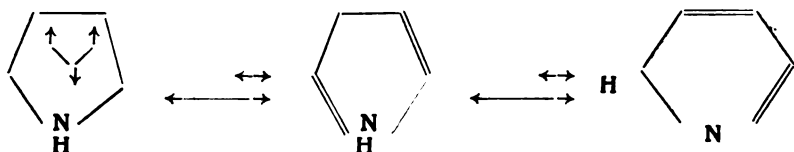


nego u starijim formulama; formula (III) je u neku ruku modificirana formula po Bambergeru, no u ovoj se jasnije vidi bitnost razlike između α — i β — položaja, a znatna je i razlika od olefinske formule sa dvostrukim vezovima.

Boninova tvrdnja, da u nesupstituiranom pirolu nema dvostrukih —C=C— vezova, u skladu je i sa kalorimetrijskim istraživanjima, koja su vršili A. Stern i G. Klebs¹¹⁾. Protivno od toga našli su A. Stern i K. Thalmayer¹²⁾ u Raman spektru nesupstituiranog pirola slabe crte pri 1600 cm⁻¹,

¹¹⁾ Lieb. Ann. 500, 91 (1932). ¹²⁾ Loc. cit. 9.

koje bi odgovarale —C=C— dvostrukim vezovima. Kako je R a m a n-efekt osobito osjetljiv za —C=C— vezove, to bi se slabi intenzitet njegovih linija u spektrumu samog pirola mogao protumačiti sa sistemom ravnoteže između piroleninske forme, iminopirolske (olefinske) te centrične (aromatske), u kom je ravnoteža jako pomaknuta na stranu aromatske forme. To možemo shematski prikazati ovako:



Prikazujući ovako ravnotežu mogli bi zaključiti, da u nesupstituiranom pirolu postoje odjednom sve tri forme, u kojoj prevladuje aromatska, a ostale bi forme mogle doći do jačeg izražaja uz izvjesne promjene i uticaje. Tako bi bilo shvatljivo pomicanje vodika od N-atoma na C-atom t. j. prelaz pirola u njegovu dezmotropnu formu (α - i β -piroleninski oblik).

Analogno stanje ravnoteže imalo bi vrijediti i za one pirole, koji posjeduju kisela svojstva, a kod kojih se u R a m a n-spektrima vide slabe crte, koje daju dvostruki —C=C— vezovi. Od pirola, u ovoj radnji istraženih, ovamo spadaju 2,4-dimetilpirol i 2,4-dimetil-3-etilpirol (kriptopirol).

Međutim najnovija istaživanja B o n i n a i suradnika¹⁹⁾ pokazala su razliku R a m a n-spektara kod pirola dobivenog iz D i p p e l-ovog ulja i pirola sintetski priređenog; čini se ta su istaživanja dovela do konačnog rješenja ovog pitanja. U tim su istaživanjima autori našli u R a m a n-spektru pirola iz D i p p e l-ovog ulja slabe linije, koje bi odgovarale dvostrukim —C=C— vezovima, dok u sintetskom pirolu i u brojnim pokusima takove crte nisu našli. Jedino tumačenje preostaje, da pirol dobiven iz D i p p e l-ovog ulja sadrži u neznatnim tragovima takve tvari, koje imaju u svom sastavu dvostruke —C=C— vezove, a tragovi ovih primjesa nisu se mogli dosadašnjom tehnikom prečišćavanja odstraniti potpuno.

Za sam pirol i statistički „olefinska“ formula ima malu vjerojatnost, dok je za „aromatsku“ vjerojatnost kudikamo veća.

¹⁹⁾ Rend. Acc. Lincei **25**, 489 (1937).

Kod C—alkiliranih pirola, pak, raste vjerojatnost „olefinske“ forme porastom broja alkil-liganda, a s tim uporedo i bazičnost tih pirola. Pored nesupstituiranog pirola imaju istu osnovnu strukturu i N—alkil pirola, te halogen-pirola.

Iz prednjeg razlaganja izlazi, da je nosilac „kiselih“ osobina pirola vodik imino-grupe, t j. taj je vodik „acidan“, s toga se isti i može zamijeniti sa kalijem. Položaj „acidnog“ vodika u organskim molekulama možemo, prema F. A r n d t-u, odrediti pomoću diazometana¹⁴⁾. Tako je H. B i l t z¹⁵⁾ utvrdio, koji su H-atomi u raznim derivatima mokračne kiseline kiselog karaktera. U koliko je vodik organske molekule acidniji, u toliko je lakši postupak metiliranja sa diazometanom, a kod aciliranja slučaj je obrnut. Naša se istraživanja u tom pravcu nastavljaju.

U nizu ranijih istraživanja saopćio je jedan od nas o pojedinim slučajevima, gdje je potpuno supstituirana molekula pirola postala indiferentna i prema bazama i prema kiselinama¹⁶⁾. Iz citirane radnje razabira se, da između kiselih i bazičnih pirola postoji kontinuirani prelaz. Pored ostalog ustanovljeno je u istoj radnji, da pirola sa acilnim, formilnim i aldehidskim grupama radije stvaraju molekularne produkte sa fenolima, nitrofenolima i halogen-oclenim kiselinama. Prema tome, adicijska sposobnost bila bi povećana kod onih pirola, koji imaju kisik u supstituiranim grupama, jer poradi efekta grupe $=C=O$ nastaje u molekuli stabilizacija olefinskog oblika jezgre.

Supstituenti su, dakle, faktor s kojim je u uskoj vezi elektronska konfiguracija pirola jezgre, te oni posredno utiču na aciditet odnosno bazicitet pirola. Nastajanje kohezivne energije između molekula pirola i molekula bazičnih odnosno kiselih tvari¹ tumačimo danas sa elektronskom i kvantnom teorijom kemijskih vezova.

U ovim našim istraživanjima po prvi put je sistematski ispitivano ponašanje pirola i nekih njegovih derivata prema organskim bazičnim tvarima. Za mjerenja odabrana je viskozimetrijska metoda, jer su istražni pirola tekući, a spojevi, koje smo dobili s organskim bazama, ne kristaliziraju ni pri niskim temperaturama, već ostaju tekući. Proučavajući krivulje viskoziteta i na temelju topline, koja se oslobađa prilikom mješanja komponenata, možemo sa sigurnošću zaključiti, da nastaju novi molekularni spo-

¹⁴⁾ Ber. chem. Ges. 68, 193 (1935). ¹⁵⁾ Die neue Harnsäurechemie. Leipzig 1936. ¹⁶⁾ M. Deželić, Glasn. hem. društ. Jug. 8, 145 (1937).

jevi u ovim binarnim sistemima: pirol-benzilamin, pirol-piridin, pirol- β pikolin, pirol-piperidin, pirol-kinaldin, pirol-nikotin, zatim 2,4-dimetilpirol-benzilamin, 2,4-dimetilpirol-piperidin, 2,4-dimetilpirol nikotin, 2,4 dimetil-3-etilpirol-piperidin, te 2,4-dimetil-3 etilpirol-nikotin.

U ovim sistemima krivulje viskoziteta pokazuju izrazit maksimum. U sistemima pirola sa dietilaminom i trietilaminom krivulje viskoziteta nisu imale maksimuma, no i ovdje bi se po pozitivnom termičkom efektu moglo zaključiti, da dolazi do molekularnog spajanja između komponenata. Krivulje viskoziteta u oba sistema imaju konveksno-konkavni oblik, vjerojatno zbog velike razlike u viskozitetima čistih komponenata. O stvaranju spojeva između pirola i dietilamina te piridina, piperidina, kinolina i nikotina, saopćeno je u jednoj od prijašnjih radnja¹⁷⁾. Svi dobiveni spojevi između uzetih pirola (P) i organskih baza (B) sastavljeni su ovako: 1P : 1B, 2P : 1B odnosno 1P : 2B.

Komponente ostalih istraživanih sistema, kako se vidi iz eksperimentalnog dijela ove radnje, ne stvaraju međusobno molekula ne spojeve; tako naši pirol i nisu reagirali sa nekoliko slabih organskih baza: anilinom, dimetilanilinom i fenilhidrazinom.

Dosadašnji istraživaoci pokušavali su salificirati pirol sa anorganskim kiselinama, te raznim anorganskim i organskim tvarima kiselih osobina, vjerojatno pretpostavljajući, da je pirol slabo bazičan. S tim u vezi, a radi naših razmatranja, potrebno je da spomenemo nešto o poznatoj osjetljivosti nesupstituiranog pirola prema mineralnim kiselinama. Ta nas reaktivnost, međutim, ne vodi k zaključku o nekoj bazičnosti čistog pirola, jer djelovanjem mineralnih kiselina na pirol ne dobijamo ni soli ni molekularne spojeve premda je ova osjetljivost bila razlogom, da su pirolu pripisivana bazična svojstva.

U razrijeđenoj sumpornoj ili solnoj kiselini pirol se lagano otapa, no iz ove otopine ne možemo regenerirati nepromijenjeni pirol. Dodatkom amonijaka iz ovakvih kiselih otopina ispadaju poimerni produkti, a kiselina otopina stajanjem više dana, i zagrijavanjem, izlučuje pirolsko crvenilo; kod tog se procesa iz pirola izlučuje djelomično dušik kao NH_3 , a nastali crveno narančasti produkt nije konstantnog sastava, amorfan je i ne otapa se više ni u kiselinama ni u lužinama. U našim istraživanjima utvrđena

¹⁷⁾ Trans. Faraday Soc. **193**, 713—719 (1937).

je osjetljivost pirola i prema jačim organskim kiselinama (ispitivanja su vršena sa mravljom i dihlorooctenom kiselinom). Polimerizacija se očitovala u tom, što je viskozitet smjese pirol-organska kiselina lagano ali konstantno bio u porastu, smjesa je dobivala tamniju boju, a nakon duljeg stajanja skrutnula se u crno-smeđu masu. Tok polimerizacije je dakle sporiji nego u prisustvu anorganskih kiselina. I neke anorganske soli n.pr. SnCl_4 , HgCl_2 , SbCl_3 , polimeriziraju pirol poput jakih kiselina. Pri tom zamišljamo, da kiseline, odnosno H-ioni, djeluju u tom smjeru katalitički na pirol. Polimer pirola uz izmjenu svoje konstitucije mijenja i fizikalna i kemijska svojstva; polimerizirani pirol postaje bazičan te u takovom stanju može stvarati i spojeve sa kiselim tvarima. Taj proces možemo prema M. Dennstedt-u i Voigtländer-u¹⁸⁾ te prema H. Fischeru i E. Bartholomäus-u¹⁹⁾ dobro pratiti, ako uvodimo suhi hlorovodik u etersku otopinu pirola; uz neke amorfne mase dobićemo i lijepe, bezbojne kristale, koji su na svjetlu jako osjetljivi, a sastava su $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3\text{HCl}$ t. j. tripirolov hidrohlorid²⁰⁾. Slično kao pirol bivaju polimerizirani djelovanjem podesnih katalizatora i njegovi manje alkilirani homolozi, osobito N-metil pirol. Sa povećanjem supstituenata u pirolovoj jezgri opada sposobnost polimerizacije, a raste sposobnost salifikacije sa kiselinama i kiselim tvarima²¹⁾. Ovo variranje kemijskih osobina svakako je u najužoj uzročnoj vezi sa razlikom strukture jezgre pirola i pirolovih derivata. Možemo dakle reći, da izvjesni katalizatori poremećuju heksacentrični aromatski sistem, a stabiliziraju olefinski oblik pirola.

Pirol se polimerizira i u prisustvu aldehida. Tu vidimo i opet analogiju pirola sa fenolom. Iz tih razloga morali smo određivati viskozitet u sistemu pirol-butil aldehyd, brzo i sa svježim smjesama jer je viskoznost smjesa za vrijeme mjerenja bio u konstantnom porastu.

Suprotno od smjesa pirol-kiselina, sistemi pirol-organska baza, ostajali su i na zraku bistri, te se viskozitet nije mijenjao ni dužim stajanjem, a iz tih smjesa mogli smo regenerirati i nakon nekoliko mjeseci nepromjenjeni pirol. To je također dokaz, da pirol sa bazama stvara molekularne spojeve.

Poznato je, da opstoje i N-acil piroli. Kad bi takvi spojevi

¹⁸⁾ Ber. 27, 476 (1894). ¹⁹⁾ Ztsch. physiol. Chem. 83, 56, 69 (1913).

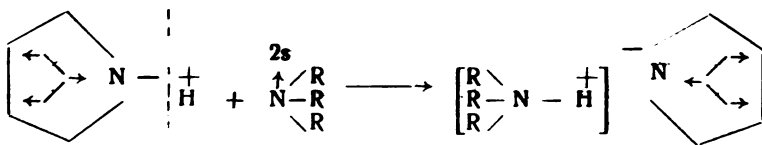
²⁰⁾ H. Fischer-H. Orth, Pyrrolbuch Bd. I. (1934). ²¹⁾ P. Pratesi, Gazz. chim. Ital. 65, 658 (1935).

bili stabilni, onda bi njihova egzistencija govorila u prilog bazičnosti pirolskoj, a to bi bilo suprotno našem dosadašnjem razlaganju. Međutim N-acil pirol, koji se dobijaju preko pirol-kalija sa kiselinskim kloridima odnosno anhidridima, vrlo su nestojali; kod povišene temperature acil-radikal putuje na C-atom, te na taj način nastaju izomerni pirol-alkil-ketoni odnosno karbonske kiseline²²⁾. Prema nekim istraživaocima pirol reagira sa pikrinskom kiselinom i stvara pikrat (?). Ova nam je pojava čudnovata u toliko više, što n. pr. mono-alkil pirol ne stvaraju pikrate, no i sami autori primjetili su, da takav spoj već nakon nekoliko minuta stajanjem na zraku otpušta djelomično pirol; ta bi veza bila dakle u velikoj mjeri nestabilna, moguće se tu radi samo o pojavi adsorpcije. Pa ni kvantitativna analiza tog „pirol-pikrata“ nikako se ne slaže sa teoretski izračunanom vrijednošću²³⁾.

Kod polialkil pirola olefinske karakteristike su povećane; njihova je bazičnost izrazita, jer sa kiselinama stvaraju stabilne soli. Osjetljivi su prema kalijevom permanganatu, prema svjetlosti i uopće su vrlo reaktivni. Isto tako izrazito su bazični i hidrirani pirol, te pirolski derivati u dezmotropnom obliku (piroleninski i metilenski oblik). Piroleninska jezgra zastupana je kod dipiril-metena i porfirina, za koje je poznato da stvaraju komplekse sa metalnim solima i soli sa mineralnim kiselinama.

Prema svému izloženom možemo reći, da pirol aromatske konstitucije mogu stvarati sa bazama spojeve, pa su prema tome kiselih osobina.

Stvaranje molekularnih spojeva pirola sa organskim bazama, prema našem mišljenju, možemo prikazati ovako:



Gornja shema odgovarala bi stvaranju ekvimolekularnog spoja između pirola i terciarnog amina. Elektronski par označen je sa dvije ročkice (2s) od ukupnih 5 vanjskih dušikovih elektrona, o kojima i ovisi salifikacija sa supstancijom kiselog karaktera, u našem slučaju sa istražnim pirolima.

²²⁾ G. Ciamician, Ber. 37, 4238 (1904). ²³⁾ S. C. Hooker, Chem. Zbl. 1891. I. 354; A. Trefbs i P. Dieter, Lieb. Ann. 513, 65 (1934).

U najnovije je vrijeme L. C a v a l l a r o²⁴⁾ potvrdio nalaze jednoga od nas u sistemima pirol-piridin i pirol-piperidin mjereći absorpciju pri visokim radio-frekvencijama; autor je prema tome ustanovio, da se navedene komponente udružuju međusobno u nedisocirani spoj i da se NH-grupa disocira. U ovom je slučaju registrirana istovjetnost rezultata uz potpuno različitu metodiku rada.

Uspoređujući pirol sa fenolom možemo reći, da je ovaj ipak manje kiseo od fenola jer nam je poznat molekularan spoj između fenola i anilina²⁵⁾, dok pirol u našim eksperimentima, nije sa anilinom reagirao.

U našim se eksperimentima također očitovala istaknuta pravilnost, da „aciditet“ pirola opada kod supstituiranih pirola. Tako su 2,4-dimetil pirol i 2,4-dimetil 3 etil pirol manje „kisele“ od nesupstituiranog pirola, jer nisu dali spojeve sa piridinom i β -pikolinom, sa kojima je ne upstituirani pirol reagirao.

Eksperimentalni dio.

Ravnotežu u binarnim sistemima, koji sadrže kao jednu komponentu pirol, a kao drugu neku organsku tekućinu bazičnih odnosno kiselih osebina, istražili smo metodom viskoziteta.

Iz oblika krivulje viskoziteta kapljevitih smjesa možemo često zaključiti, da li dvije tekućine stvaraju zajedno nove komplekse ili spojeve. Kada govorimo o obliku krivulje viskoziteta mislimo na krivulju koju dobijemo, kada vrijednosti viskoziteta η odnosno fluiditeta φ nanesimo na ordinatu, dok na apscisu nanesimo koncentracije c.

Brzina, kojom neka tekućina teče kroz kapilaru, znatno ovisi o njenom molekularnom stanju, o stvaranju polimernih molekula i o asocijaciji uopće. Analogno tome ovisi unutarnje trenje ili viskozitet tekućih smjesa u prvom redu o tom, da li su pojedine komponente u sebi asocirane i da li njihove molekule ili molekularni kompleksi stvaraju mješanjem nove komplekse. Ti novi kompleksi mogu nastati ili asocijacijom raznih vrsta molekula ili supstitucijom jedne vrste molekula u molekularni kompleks druge vrste.

²⁴⁾ Atti Soc. Sci. Genova 1937. ²⁵⁾ Schreinemakers, Ph. Ch. 29, 581 (1899); Lidbury, Ph. Ch. 39, 401 (1902).

Mnoga svojstva tekućih smjesa, čije su komponente monomerne (t. j. u tekućem stanju posjeduju iste molekule kao i u plinovitom stanju) možemo aditivno izračunati iz svojstava pojedinih komponenata. To vrijedi samo onda, kada molekule ostanu i u smjesi monomerne i kada su međusobno indiferentne. Ako svojstva smjese nisu aditivna, znači, da molekule tekućina nisu međusobno indiferentne. One u tom slučaju stvaraju eventualno nove komplekse²⁶⁾.

Redovno vrijedi pravilo: kada krivulje viskoziteta u η - c -ravlini posjeduju minimum ili su konkavno savijene, komponente ne asociraju. Ako pak krivulje viskoziteta posjeduju maksimum ili su konveksno savijene od osi koncentracije, to komponente redovno stvaraju u tekućem stanju nove komplekse ili spojeve.

Tako Dunstan i Thole²⁷⁾ ističu, da asocirane tekućine redovno imaju veći viskozitet i odatle zaključuju, da maksimum na krivulji viskoziteta tekućih sistema znači, da je nastala daljnja asocijacija ili da su stvoreni novi kompleksi ili spojevi. Konkavne krivulje i minimum na krivulji viskoziteta znači, naprotiv, disocijaciju.

Doista je u mnogo slučajeva uspjelo dokazati, da maksimum na krivulji viskozitea u binarnim sistemima odgovara novo nastalom spoju. Nastajanje spoja u sistemu možemo dokazati, ako uporedo određujemo i krivulje tališta. Maksimum na krivulji viskoziteta često odgovara maksimumu na krivulji tališta, a taj maksimum odgovara sastavu molekularnog spoja²⁸⁾.

Ipak je pitanje, da li u svakom slučaju možemo ustvrditi, da maksimum na krivulji viskoziteta znači stvaranje novog spoja. A. Bramley²⁹⁾ je n. pr. došao i do suprotnih zaključaka, t. j. da se samim određivanjem viskoziteta ne može uvijek egzaktno dokazati opstanak i sastav spoja u kapljevitim smjesama. Stoga treba opstanak spoja dokazati i drugim metodama.

Kemijsku prirodu tekućih sistema možemo istraživati raznim fizikalno-kemijskim metodama. Na primjer određivanjem elektro-

²⁶⁾ Drucker i Kassel, *Ztschr. physik. Chem.* **76**, 367 (1911); Dolezalek i Schulze, *Ztschr. physik. Chem.* **83**, 45 (1913); J. Meyer i B. Mylius *Ztschr. physik. Chem.* **95**, 349 (1926). ²⁷⁾ Dunstan i Thole, *The viscosity of liquids* London, 1917 pag. 44. ²⁸⁾ N. S. Kurnakov, *Ztschr. anorg. Chem.* **135**, 81 (1924), N. A. Puschin i T. Pinter, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **142**, 211 (1929). ²⁹⁾ A. Bramley, *Journ. chem. Soc.* **109**, 10, 434, 469 (1916).

vodljivosti, određivanjem topline miješanja itd. Ako komponente kristaliziraju, određićemo i krivulje tališta njihovih smjesa.

Pošto pirol ne stvara kristalizirane spojeve sa ovdje istraženim supstancijama, kako je već napred rečeno, to smo za naša mjerenja odabrali viskozimetrijsku metodu. Kao potvrdu da je u sistemima sa maksimumom nastalo spajanje između komponenta, smatramo i pozitivni kalorički efekt. Temperatura je u pojedinim slučajevima pri mješanju komponenta ponarasla za 30 i više stupnjeva.

Iz položaja maksimuma na krivulji viskoziteta redovno je teško zaključiti kakav je sastav spoja, jer je maksimum obično pomaknut uticajem temperature i disocijacije na stranu viskoznije komponente. Maksimum je često zaobljen, pa se ne može točno odrediti kojem odnosu komponenata pripada. Izraziti maksimum na krivulji viskoziteta dobijemo onda, kada je spoj u smjesi prisutan u velikoj koncentraciji, pa uslijed povećanja molekule znatno poraste i viskozitet cijelog sistema⁸⁰⁾.

Sa pirolom daje izrazite maksimume na krivulji viskoziteta: benzilamin, piridin, piperidin, β -pikolin, kinaldin i nikotin. Naročito oštro izražene maksimume dobili smo u sistemima: pirol-piperidin i pirol-benzilamin, zatim u sistemima: 2,4 dimetilpirol sa benzilaminom, piperidinom i nikotinom, te u sistemima: kriptopirola sa nikotinom i piperidinom.

U rijetkim je slučajevima maksimum na η -krivulji oštar i leži tačno kod sastava spoja. Mi smo dobili ovakove krivulje samo u onim sistemima, gdje apsolutni viskozitet čistih komponenata nije bio suviše različit. Tako su na pr. maksimumi u sistemima: 2,4 dimetilpirol-benzilamin, kriptopirol-piperidin i kriptopirol nikotin, pomaknuti na stranu viskoznije komponente. To je pomicanje maksimuma, čini se, doista u vezi sa razlikom u viskozitetu komponentata, jer je u sistemu kriptopirol-nikotin taj pomak znatno manji, pošto su viskoziteti tih komponenata bliži.

Razni uzorci pirola, koje smo u ovoj radnji upotrebili, potjecali su od firma: E. Merck, I. G. Farbenindustrie A. G. i Schering-Kahlbaum. Pirol smo sušili, zatim dvaput destilirali te hvatali frakciju između 129—131°. Za mjerenja smo uzimali svježje destilirane preparate. I ostale smo tekućine destilirali neposredno pred mjerenjem. Aparatura za destilaciju bila je od jenskog stakla

⁸⁰⁾ R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, 1916; E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten, 1929.

sa normal. ubrušenim čepovima (Normalschliff), da isključimo onečišćenja od čepova. Ipak smo konstatairali kod pirola malene razlike u specifičnim težinama i viskozitetu kod uzoraka raznog podrijetla. Pirol je od I. G. Farbenindustrie bio nešto manje specifične težine, a vrijeme protjecanja kroz kapilaru viskozimetra bilo je nešto kraće. Kada smo taj pirol podvrgli temeljitom čišćenju, priredivši njegovu kalijevu so, dobiveni je slobodni pirol, ponovo destilirani, dao iste vrijednosti kao i pirol od firme E. Merck.

Postupak naših mjerenja opisan je u jednoj ranijoj radnji u ovom Glasniku⁸¹⁾, zato nećemo o tom na ovom mjestu govoriti. Rezultate mjerenja donášamo u tablicama i slikama. Nacrtani su samo važniji sistemi, poimence oni, u kojima nastaju spojevi. Vrijednosti specifičnih težina D_4^t odnose se na vodu od $+4^\circ\text{C}$. Koncentracije komponenata izražene su u mol%. U dijagramima su uz krivulje viskoziteta ucrtane i krivulje specifičnih težina. Brojevi na lijevoj strani dijagrama označuju viskozitet u apsolutnim jedinicama pomnoženo sa 10^4 , a brojevi na desnoj strani označuju specifične težine. Na apscisi je označena uvijek koncentracija u mol%-cima one komponente, koja je pomiješana sa pirolom.

Viskozitet smo pirola određivali više puta pri raznim temperaturama. Vrijednosti su za razne preparate kako je gore spomenuto. U tablici 1. navedene su srednje vrijednosti.

Tablica 1.

Specifične težine i viskozitet pirola pri raznim temperaturama

Pirol:	$d_{15/4} = 0,9521$	$\eta_{15} = 0,01418$
"	$d_{20/4} = 0,9481$	$\eta_{20} = 0,01301$
"	$d_{25/4} = 0,9419$	$\eta_{25} = 0,01215$
"	$d_{30/4} = 0,9336$	$\eta_{30} = 0,01123$

U tablici 2. nalazi se popis sistema, koje smo mjerili. Pod „vrst krivulje“ razumijevamo krivulju, koju dobijemo, ako viskozitet η nanesimo na ordinatu, a koncentracije c na apscisu. Oznake u trećoj koloni znače:

konkav. η -krivulja je konkavno savijena (ugnuta)
konvex. η -krivulja je konveksno savijena (izbočena)
O η -krivulja nije savijena (praktički je pravac)
konvexkonkav. η -krivulja ima promjenljiv smjer

⁸¹⁾ Glas. hem. društ. Jug. 8, 139 (1937).

max. η -krivulja je konveksno savijena i posjeduje maksimum
 min. η -krivulja je konkavno savijena i posjeduje minimum.

Kako razabiremo iz tablice 2. možemo prema vrsti krivulje viskoziteta podijeliti opisane sisteme u 6 grupa.

Tablica 2.

Komponente sistema:	Temp.	Vrst krivulja
1) Pirol—etilni alkohol	25°	min.
2) Pirol—butiraldehid	20°	konkav.
3) Pirol—očetna kiselina	20°	min.
4) Pirol—propionska kiselina	20°	konveks.
5) Pirol—n-maslačna kiselina	20°	konveks.
6) Pirol—kloroform	20°	konkav.
7) Pirol—dietilamin	15°	konvekskonkav.
8) Pirol—trietilamin	20°	konvekskonkav.
9) Pirol—alil-gorušično ulje	20°	konkav.
10) Pirol—benzilamin	20°	max
11) Pirol—anilin	20°	konkav.
12) Pirol—dimetilnilin	20° i 25°	0
13) Pirol—nitrobenzol	20°	konkav.
14) Pirol—fenilhidrazin	25°	konkav.
15) Pirol—piridin	15° i 20°	max.
16) Pirol— β -pikolin	20°	max.
17) Pirol—piperidin	20°	max.
18) Pirol—kinolin	20° i 25°	konveks.
19) Pirol—kinaldin	20°	max.
20) Pirol—nikotin	20°	max.
21) 2,4-dimetilpirol—propionska kiselina	20°	konvekskonkav.
22) 2,4-dimetilpirol—benzilamin	20°	max.
23) 2,4-dimetilpirol—piridin	20°	konkav.
24) 2,4-dimetilpirol—piperidin	20°	max.
25) 2,4-dimetilpirol—nikotin	20°	max.
26) kriptopirol—propionska kiselina	20°	konvekskonkav.
27) kriptopirol—n-maslačna kiselina	20°	konkav.
28) kriptopirol—piridin	20°	konkav.
29) kriptopirol— β -pikolin	20°	konkav.
30) kriptopirol—piperidin	20°	max.
31) kriptopirol—nikotin	20°	max.

Ova su mjerenja nailazila na teškoće, osobito sa 2,4-Dimetilpirolom i 2,4-Dimetil-3-etilpirolom (kriptopirolom), jer je viskozitet tih supstancija nakon duljeg stajanja znatno porastao. Zato smo morali mjerenja vršiti uvijek sa svježe destiliranim tekućinama.

1. Pirol-etilni alkohol (sl. 1. tabl. 3.). Za mjerenje upotrijebljen je apsolutni alkohol. Krivulja je viskoziteta u ovom sistemu, kako iz sl. 1. razabiremo, konkavno savijena sa izrazito zaoblje-

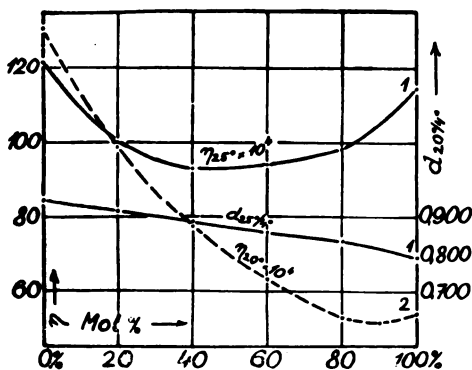
Tablica 3.

Mol% alkohola	d_{20}^4	$\eta_{25} \times 10^5$
0	0,9419	1215
20	0,9147	1001
40	0,8843	939
60	0,8572	940
80	0,8333	981
100	0,7859	1140

Tablica 4.

Mol% butiraldehida	D_{20}^{20}	$\eta_{20} \times 10^5$
0	0,9481	1301
20	0,9288	989,5
40	0,8931	774,1
60	0,8595	631,8
80	0,8280	529,4
90	0,8153	511,0
100	0,7920	537,7

nim minimumom. Na temelju toga možemo zaključiti, da komponente ne stvaraju nove komplekse, već da disociraju. Krivulja je specifičkih težina neznatno konveksna.



Sl. 1. — Pirol i alkohol (1), pirol i butiraldehid (2). Apsc.: Mol % alkohola odn. aldehida.

2. Pirol butilni aldehyd, iso (sl. 1. tabl. 4.). Aldehyd butylicus (iso) od firme J. D. Riedel - E. de Haën, pročitili smo višestrukom destilacijom. I u ovom je sistemu η -krivulja konkavno savijena sa malenim minimumom, dok je krivulja specifičkih težina gotovo pravocrtna. Dugotrajnim stajanjem pirola sa aldehi-

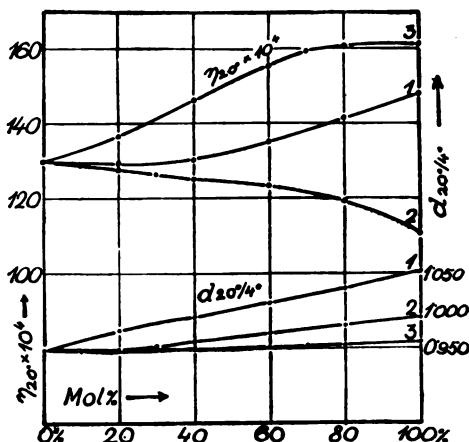
dom nastala je polimerizacija, pa se izlučila tamna, gotovo crna kruta masa.

3. Pirol-octena kiselina (sl. 2. tabl. 5.). Octena kiselina (Acidum aceticum glaciale 96%, 1,064, pro analysi, E. Merck) bila je pročišćena višestrukom prekrizalizacijom Traube²³⁾ je našao za 99,6%-tnu octenu kiselinu viskozitet $\eta_{20}=0,01455$, a naša je kiselina imala viskozitet $\eta_{20}=0,01479$, što je blizu toj vrijednosti. 100%-tna kiselina ima $D_4^{20}=1,0491$ (Young, 1910), a 99%-tna kiselina ima $D_4^{20}=1,0525$ (Oudennans, 1866), dok smo mi dobili $D_4^{20}=1,0530$. Prema tome je naša octena kiselina bila oko 99%-tna.

Kako se iz slike 2. razabire, krivulja je viskoziteta u siste-

²³⁾ Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physik.-chem. Tabel. 5. Aufl.

mu pirol-octena kiselina konkavno savijena i posjeduje slabi minimum. Krivulja je specifičnih težina sasvim slabo konveksno savijena. Miješanjem pirola sa octenom kiselinom ne nastupa — bar ne odmah — kemijska reakcija niti je primijećeno razvijanje topline. Smjese se nakon stajanja do jednog sata pomalo tamnije oboje. Dugim stajanjem (nekoliko tjedana) izlučuje se tamnosmeđa polimerizirana masa.



Sl. 2. — Pirol i octena — (1), propionska — (2) odn. n — maslačna kiselina (3).
Apsc.: Mol % kiseline.

4. Pirol-propionska kiselina (sl. 2. tabl. 6.). Propionska kiselina (Acidum propionic. puriss. Schering-Kahlbaum) Vrelište

Tablica 5.

Mol% octene kis.	$d_{20/4}$	$\eta_{20} \times 10^5$
0	0,9481	1300
20	0,9750	1296
40	0,9923	1304
60	1,0126	1357
80	1,0303	1415
99	1,0530	1479

Tablica 6.

Mol% propionske kis.	$d_{20/4}$	$\eta_{20} \times 10^5$
0	0,9481	1300
10	0,9482	1289
20	0,9484	1276
30	0,9548	1263
40	0,9604	1251
60	0,9723	1235
80	0,9835	1194
100	0,9929	1137

141°. U literaturi je navedena specifična težina $D_4^{20}=0,992$ i viskozitet $\eta_{20}=0,01156$ (Traube), dok je naša kiselina imala konstante: $D_4^{20}=0,9929$ i $\eta_{20}=0,01137$.

U sistemu pirol-propionska kiselina, kako se iz slike 2. razabire, krivulja je viskoziteta konveksno savijena, dok je krivulja specifičnih težina slabo konkavna. Kod miješanja pirola sa propionskom kiselinom nije primijećeno oslobađanje topline. Smjese su polagano bivale tamnije. Proces je polimerizacije tu polaganiji nego sa octenom kiselinom.

5. Pirol-n-maslačna kiselina (sl. 2. tabl. 7.). Maslačna kiselina (acidum butyricum norm. depurat. Schering-Kahlbaum) pročišćena je višekratnom destilacijom, vrelište 162°C . Za specifičnu težinu navedena je u literaturi vrijednost $D_4^{20}=0,9594$ (Landolt), naše je određivanje dalo istu vrijednost. Za viskozitet navedeno je u literaturi $\eta_{20}=0,01598$ (Gartenmeister), a naše je određivanje dalo vrijednost $\eta_{20}=0,01616$. Iz sl. 2. razabiremo, da krivulja viskoziteta u sistemu pirol-n-maslačna kiselina, teče najprije slabo konkavno, dok se kod viših koncentracija (neko 70 mol% kiseline) savija i biva slabo konveksna. Krivulja je spec. težina gotovo pravocrtna. Smjese nakon stajanja bivaju tamnije i nastaje vrlo spora polimerizacija pirola.

6. Pirol-kloroform (tabl. 8.). Krivulja je viskoziteta u sistemu pirol-kloroform konkavno savijena. Vrijednosti specifičnih

Tablica 7.

Mol% n-maslačne kis.	$d_{20/4}$	$\eta_{20}\times 10^5$
0	0,9481	1300
20	0,9481	1369
40	0,9488	1464
60	0,9532	1551
70	0,9557	1599
80	0,9560	1610
100	0,9594	1616

Tablica 8.

Mol% kloroforma	$d_{20/4}$	$\eta_{20}\times 10^5$
0	0,9481	1301
20	1,0705	1121
30	1,1512	995
40	1,1853	968
50	1,2285	886
60	1,2656	839
70	1,3310	767
80	1,3890	728
100	1,476	601

težina rastu postepeno od čistog pirola do čistog kloroforma, pa je ta krivulja gotovo pravocrtna. Kod miješanja komponenata nije zapažen nikakav termijski efekt.

7. Pirol-dietilamin (tabl. 9.). Krivulja viskoziteta u ovom sistemu ima promjenljiv smjer. U prvom je djelu konveksna, a počam od 50 mol% biva konkavno savijena. Kod miješanja komponenata razvijala se znatno toplina, tako, da se zbog niskog vrelišta dietilamina moralo smjese hladiti. Ta činjenica daje naslućivati, da tu nastaje spoj između komponenata. Krivulja je specifičnih težina neznatno konkavno savijena.

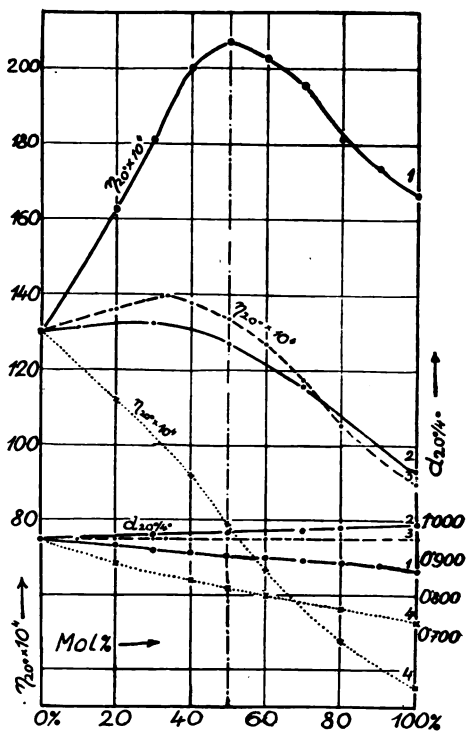
8. Pirol-trietilamin (sl. 3. tabl. 10.). U ovom sistemu imamo potpunu analogiju, kao u prije spomenutom sistemu pirol-dietilamin. Krivulje viskoziteta i specifičnih težina donosimo u sl. 3. br. 4.

Tablica 9.

Mol ⁰ / ₀ dietilamina	D ₄ ¹⁵	η_{15}
0	0,952	0,01418
20	0,8942	0,01287
30	0,8705	0,01210
40	0,8479	0,01105
50	0,8243	0,00948
60	0,8007	0,00773
70	0,7788	0,00626
80	0,7506	0,00508
100	0,7092	0,00362

Tablica 10.

Mol ⁰ / ₀ triethylamina	d _{20/4}	η_{20}
0	0,9481	0,01271
20	0,8826	0,01113
40	0,8393	0,00919
50	0,8182	0,00783
60	0,7982	0,00665
80	0,7611	0,00479
100	0,7293	0,00375



Sl. 3. — Pirol i piperidin (1), piridin (2)
β-pikolin (3) odn. trietilamin (4).
Apsc.: Mol % baze.

9. Pirol - alil - gorušično ulje (tabl. 11). Krivulja je viskoziteta u tom sistemu kon-

kavno savijena, dok je krivulja specifičnih težina konveksna. Odatle možemo zaključiti, da komponente ne stvaraju međusobno spoj, već da u smjesi disociraju, a miješanjem nastupa kontrakcija.

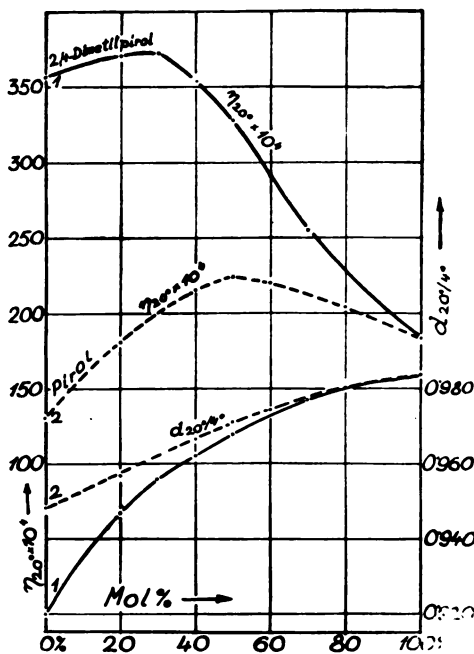
10. Pirol-benzilamin (sl. 5. tabl. 12.). U ovom sistemu vidimo vrlo jasan maksimum na η -krivulji pri 50 mol⁰/₀ (sl. 5.).

Tablica 11.

Mol ⁰ / ₀ Alil- gorušičnog ulja	d _{20/4}	η_{20}
0	0,9481	0,01291
20	0,9744	0,01072
40	0,9875	0,00936
60	0,9938	0,00866
80	1,0122	0,00817
100	1,0153	0,00772

Tablica 12.

Mol ⁰ / ₀ ben- zilamina	D ₄ ²⁰	η_{20}
0	0,9481	0,01301
20	0,9567	0,01758
40	0,9675	0,02169
50	0,9716	0,02246
60	0,9749	0,02207
80	0,9806	0,02050
100	0,9833	0,01835



Sl. 5. — 2,4 — Dimetilpirol i benzilamin (1), pirol i benzilamin (2). Apsc.: Mol % benzilamina.

Miješanjem komponenta poraste temperatura smje-se dosta jako. Krivulja specifičnih težina je slabo konveksna. Prema tome možemo zaključiti, da je u ovom sistemu nastao spoj ekvimolekularnog sastava.

11. Pirol - anilin (tabl. 13.). Krivulja viskoziteta u sistemu pirol-anilin izrazito je konkavna, dok je krivulja specifičnih težina slabo konveksno savijena. Pri miješanju komponenata nije nastalo ugrijavanje. Iz svega toga možemo zaključiti, da u tom sistemu ne nastaje asocijacija ili spajanje pirola s anilinom, već da su

komponente međusobno indiferentne. Anilin je preslaba baza, da bi dao molekularan spoj sa pirolom.

12. Pirol-dimetilanilin (tabl. 14.). Krivulje viskoziteta u ovom sistemu pri 20° i 25° teku gotovo pravocrtno. Krivulje su

Tablica 13.

Mol % anilina	$d_{20/4}$	η_{20}
0	0,9481	0,01297
20	0,96617	0,01759
40	0,9852	0,02296
50	0,9904	0,02591
60	0,9976	0,02853
70	1,0038	0,03253
80	1,0101	0,03579
100	1,0213	0,04391

Tablica 14.

Mol % dimetilanilina	$d_{20/4}$	$d_{25/4}$	η_{20}	η_{25}
0	0,9385	0,9325	0,01253	0,01061
20	0,9415	0,9505	0,01271	0,01097
40	0,9445	0,9389	0,01300	0,01146
50	0,9461	0,9405	0,01319	0,01168
60	0,9488	0,9432	0,01336	0,01198
80	0,9524	0,9477	0,01363	0,01235
100	0,9558	0,9526	0,01387	0,01275

specifičnih težina slabo konkavno savijene. Pri miješanju tekućina ne primjećuje se toplinski efekt. Odatle možemo zaključiti, da su spomenute komponente međusobno indiferentne.

13. Pirol-nitrobenzol (tabl. 15.). Krivulja je viskoziteta u tom sistemu konkavno savijena, dok je krivulja specifičnih težina slabo konveksna. Miješanjem komponenta nije primjećeno razvijanje topline.

14. Pirol-fenilhidrazin (tabl. 16.). Krivulja je viskoziteta u sistemu pirol-fenilhidrazin izrazito konkavno savijena, dok je kri-

Tablica 15.

Mol ⁰ / ₀ nitrobenzola	d. ₄	η ₂₀
0	0,9481	0,01310
20	1,0240	0,01418
40	1,0785	0,01495
50	1,0983	0,01537
60	1,1258	0,01620
70	1,1429	0,01687
80	1,1653	0,01810
100	1,2015	0,01989

Tablica 16.

Mol ⁰ / ₀ fenilhidrazina	d. ₄	η ₂₅
0	0,9405	0,01215
20	0,9745	0,01947
40	1,0120	0,03255
60	1,0436	0,05319
80	1,0714	0,08504
100	1,0948	0,13340

vulja specifičnih težina slabo konveksna, Miješanjem gornjih komponenata nije primjećen porast u temperaturi.

15. Pirol-piridin (sl. 3. tabl. 17.). Na sl. 3. br. 2 vidimo, da η-krivulja u sistemu pirol-piridin posjeduje zaobljeni maksimum, koji leži između 20—30 mol⁰/₀ piridina (kod mjerenja pri 15° C ležao je maksimum pri 20 mol⁰/₀ piridina). Ako usporedimo ove krivulje sa onom u sistemu pirol+β-pikolin (sl. 3. br. 3) vidimo, da su one potpuno analogne, samo što krivulja u poto-

Tablica 17.

Mol ⁰ / ₀ piridina	D ₄ ¹⁵	η ₁₅	D ₄ ²⁰	η ₂₀
0	0,9190	0,01418	0,9481	0,0130
10	0,9508	0,01432	0,9456	0,0131
20	0,9547	0,01473		
30	0,9595	0,01460	0,9578	0,0132
40	0,9638	0,01432		
50	0,9685	0,01394	0,9660	0,0127
70	0,9763	0,01255	0,9722	0,0116
80	0,9801	0,01174		
100	0,9871	0,01046	0,9820	0,0093

njem sistemu imade izraziti maksimum, koji leži pri 33,3 mol⁰/₀ β-pikolina. Prema tome možemo zaključiti, da je u sistemu pirol-piridin maksimum pomaknut komponenti sa višim viskozitetom.

Sastav je spoja vjerojatno i tu kao i sa β -pikolinom, 2 pirola : 1 piridin. Da je do spajanja u tom sistemu došlo, potvrđuje i pozitivni termijski efekt, koji nastaje pri miješanju komponenata. Krivulja je specifičnih težina slabo konveksno savijena.

16. Pirol- β -pikolin (tabl. 18. sl. 3.). Kako se iz slike 3. br. 3 razabire, posjeduje krivulja viskoziteta u sistemu pirol + β -pikolin, izrazit maksimum, koji leži pri 33,3 mol% β -pikolina, a to odgovara sastavu spoja 2 pirola : 1 β -pikolin. Miješanjem spomenutih tekućina razvija se toplina, što također potvrđuje, da komponente stvaraju novi spoj. Krivulja je specifičnih težina gotovo pravocrtna i polagano se uzdiže od vrijednosti specifične težine čistog pirola do vrijednosti specifične težine čistog β -pikolina, a te se međusobno neznatno razlikuju.

17. Pirol-piperidin (sl. 3. tabl. 19.). Krivulja viskoziteta u

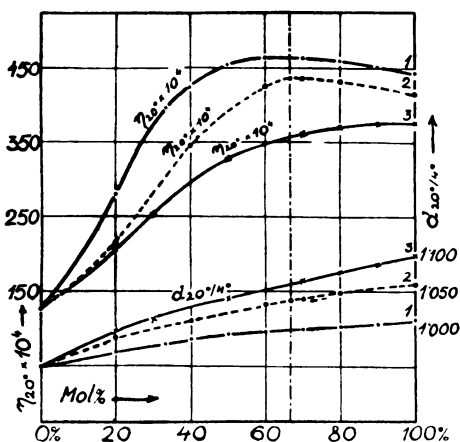
Tablica 18.

Mol % B β -pikolina	d_{20}^{20}	η_{20}
0	0,945	0,01271
20	0,9456	0,01362
30	0,9459	0,01378
33,3	0,9460	0,01394
40	0,9464	0,01379
50	0,9470	0,01335
60	0,9476	0,01270
80	0,9485	0,01051
100	0,9501	0,00894

Tablica 19.

Mol % piperidina	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9481	0,01301
20	0,9318	0,01629
30	0,9217	0,01810
40	0,9172	0,02000
50	0,9050	0,02071
60	0,9001	0,02027
70	0,8918	0,01956
80	0,8847	0,01816
90	0,8772	0,01739
100	0,8650	0,01664

sl. 4



Sl. 4. — Pirol i nikotin (1), kinaldin (2) odn. kinolin (3). Apsc.; Mol % baze.

tom sistemu, kako se vidi na sl. 3. br. 1. ima vrlo oštar maksimum, koji leži kod ekvimolekularnog sastava smjesa. Kod miješanja komponenata porasla je znatno temperatura, a osobito onda kada su se pomješale u smjesu, koja odgovara sastavu spoja 1:1. Krivulja je specifičnih težina gotovo pravocrtna.

18. Pirol - kinolin (sl. 4. tabl. 20.). Oblik je η -krivulja u ovom

sistemu, kako se vidi na sl. 4, izrazito konveksan. Ta krivulja nema maksimuma, ali po analogiji sa η -krivuljom u sistemu pirol-kinaldin, mogli bi zaključiti na isti sastav spoja t. j. 1 pirol : 2 kinolina. Da spomenute komponente stvaraju međusobno spoj potvrđuje nam pozitivni toplinski efekt, koji nastaje pri mješanju kapljevina. Krivulja je specifičnih težina izrazito konveksna.

19. Pirol-kinaldin (sl. 4. tabl. 21.). Kako na slici 4. br. 2 vidimo, posjeduje krivulja viskoziteta u sistemu pirol-kinaldin zaobljeni maksimum, koji leži između 60 i 70 mol% kinaldina. Miješanjem komponenata razvija se toplina. Krivulja je speci-

Tablica 20.

Mol% kinolina	D_{4}^{20}	η_{20}
0	0,9481	0,01301
20	0,9999	0,02077
30	1,0142	0,02581
50	1,0411	0,03288
70	1,0653	0,03620
80	1,0762	0,03702
90	1,0858	0,03763
100	1,0933	0,03762

Tablica 21.

Mol% kinaldina	$d_{20/4}$	η_{20}
0	0,9481	0 0130
20	0,9905	0,02160
40	1,0134	0,03461
60	1,0348	0,04256
66,6	1,0401	0,04365
70	1,0426	0,04376
80	1,0489	0,04331
100	1,0589	0,04146

fičnih težina izrazito konveksno savijena, dakle pri miješanju tekućina nastaje kontrakcija. Vjerojatno je ovdje sastav spoja 1 pirol : 2 kinaldina. Maksimum je neznatno pomaknut prema viskoznijoj komponenti (kinaldinu).

20. Pirol-nikotin (sl. 4. tabl. 22.). Na krivulji viskoziteta u tom sistemu vidimo izrazit, zaobljen maksimum (sl. 4. br. 1), koji leži između 50 do 60 mol% nikotina. Krivulja je specifičnih težina konveksno zaobljena, odatle zaključujemo na kontrakciju kod mješanja. Maksimum je na krivulji viskoziteta vjerojatno pomaknut viskoznijoj komponenti (nikotinu), pa bi prema tome bio sastav spoja 1 : 1. Kod mješanja tekućina stvarala se toplina što također potvrđuje, da u tom sistemu nastaje spajanje.

21. 2,4-Dimetilpirol-propionska kiselina (tabl. 23.). Krivulja viskoziteta u ovom sistemu ima promjenljiv smjer, u prvom je dijelu konveksna, a od nekih 50 mol% biva konkavna. Krivulja je spec. težina gotovo pravocrtna. Kod mješanja komponenta nije primjećeno razvijanje topline. Supstancije bile su u početku potpuno bezbojne i bistre, a zajedno pomiješane postaju već

Tablica 22.

Mol ^o / _o nikotina	D ₄ ²⁰	η ₂₀
0	0,9481	0,01301
20	0,9700	0,02806
33,3	0,9804	0,03967
40	0,9880	0,04238
50	0,9930	0,04549
60	0,9981	0,04646
70	1,0006	0,04619
80	1,0041	0,04605
90	1,0073	0,04527
100	1,0103	0,04438

Tablica 23.

Mol ^o / _o prop. kis.	D ₄ ²⁰	η ₂₀
0	0,9203	0,03565
30	0,9445	0,03117
50	0,9563	0,02377
70	0,9699	0,01736
100	0,9929	0,01107

nakon četvrt sata narančasto-smeđe obojene. Tu teče polagana polimerizacija.

22. 2,4-Dimetilpirol-benzilamin (sl. 5. tabl. 24.). U ovom je sistemu η-krivulja konveksno savijena sa izrazitim maksimumom kod 30 mol % benzilamina. Taj je maksimum nešto pomaknut k strani viskoznije supstancije (sl. 5). Prema tome bi sastav spoja bio 2 pirola : 1 benzilamin. Krivulja je specifičnih težina izrazito konveksna, odakle zaključujemo, da je pri miješanju tekućina nastala kontrakcija. U tom se sistemu također pri miješanju komponenata razvijala toplina.

23. 2,4-Dimetilpirol-piridin (sl. 6. tabl. 25.). U tom je sistemu i krivulja viskoziteta i krivulja specifičnih težina slabo konkavno savijena. Pri miješanju komponenata nije zapaženo razvijanje topline. Dakle ne možemo govoriti o stvaranju mole-

Tablica 24.

Mol ^o / _o benzilamina	D ₄ ²⁰	η ₂₀
0	0,9203	0,03565
20	0,9472	0,03693
30	0,9557	0,03722
50	0,9679	0,03288
70	0,9715	0,02549
100	0,9833	0,01835

Tablica 25.

Mol ^o / _o piridina	D ₄ ²⁰	η ₂₀
0	0,9203	0,03565
30	0,9408	0,02565
50	0,9498	0,01816
70	0,9612	0,01358
100	0,9826	0,00946

kularnog spoja u tom sistemu. Prema tome posjeduje 2,4-dimetilpirol slabije izražena kisela svojstva od nesupstituiranog pirola.

24. 2,4-Dimetilpirol-piperidin (sl. 6. tabl. 26.). Krivulja viskoziteta u tom sistemu ima oštar maksimum kod 33,3 mol % piperidina, što odgovara sastavu spoja 2 mol 2,4-dimetilpirola : 1

mol piperidina. Krivulja je specifičnih težina izrazito konveksna. I ovdje je kod miješanja komponenata porasla temperatura.

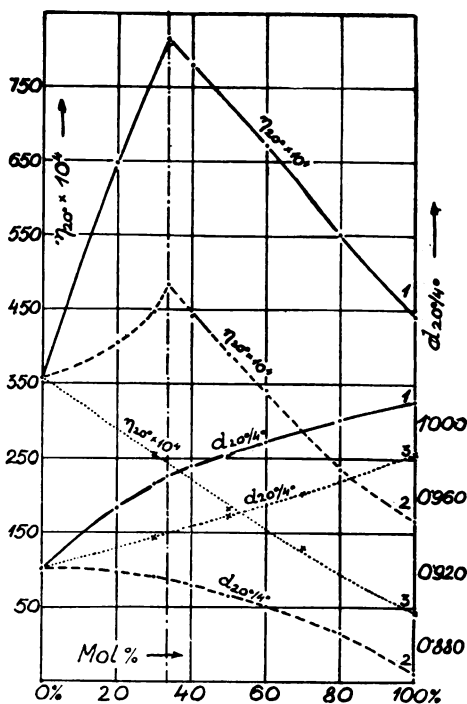
25. 2,4-Dimetilpirol-nikotin (sl. 6. tabl. 27.). I u ovom sistemu η -krivulja ima šiljast maksimum, koji leži tačno kod 33,3 mol% nikotina. Krivulja je specifičnih težina izrazito konveksno

Tablica 26.

Mol% piperidina	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9203	0,03565
20	0,9180	0,04054
30	0,9178	0,04456
33,3	0,9150	0,04831
40	0,9108	0,04412
50	0,9067	0,03930
60	0,9008	0,03424
80	0,8870	0,02368
100	0,8650	0,01664

Tablica 27.

Mol% nikotina	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9203	0,03565
20	0,9537	0,06483
33,3	0,9704	0,08186
40	0,9769	0,07808
50	0,9805	0,07087
60	0,9896	0,06743
80	1,0012	0,05527
100	1,0103	0,04438



Sl. 6. — 2, 4 — Dimetilpirol i nikotin
(1), piperidin (2) odn. piridin
(3). Apsc.: Mol % baze.

savijena, što ukazuje na kontrakciju kapljevina. Kod miješanja komponenata zapaženo je znatno razvijanje topline. Na temelju toga možemo zaključiti, da je tu nastao spoj sastava 2 mol 2,4-dimetilpirol:1 mol nikotin.

26. Kriptopirrol (2,4-dimetil-3-etilpirol) — propionska kiselina (tabl. 28). U tom sistemu posjeduje η -krivulja promijenljiv smjer, koji tek neznatno odstupa od pravca (analogija sa 2,4-dimetilpirolom). Krivulja je specifičnih težina izrazito konkavno savijena. Kod miješanja komponenata nije primjećeno razvijanje topline.

27. Kriptopirrol—n-maslačna kiselina (tabl. 29). U tom je sistemu krivulja viskoziteta slabo konkavno savijena i malo otstupa od pravca. Krivulja je specifičnih težina naprotiv izrazito

Tablica 28.

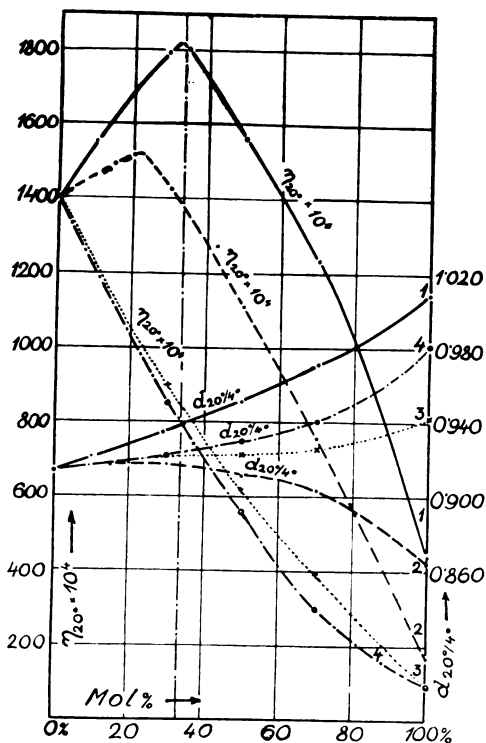
Mol% propionske kis.	D_4^{20}	$\eta_{20} \times 10^5$
0	0,9142	14050
30	0,9248	10210
50	0,9322	6952
70	0,9505	4449,6
100	0,9929	1107

Tablica 29.

Mol% maslačne kis.	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9142	0,1405
30	0,9188	0,0962
50	0,9247	0,0721
70	0,9353	0,0492
100	0,9577	0,0162

konkavna. Pri miješanju nije zapaženo stvaranje topline. Iz svega toga možemo zaključiti, da komponente ne stvaraju međusobno molekularne spojeve.

sl. 7.



Sl. 7. — Kriptopirrol i nikotin (1), piperidin (2), β -pikolin (3) odn. piridin (4). Apsc.: Mol % baze.

28. Kriptopirrol-piridin (sl. 7. tabl. 30.).

U tom je sistemu, kako iz slike 7. razabiremo, η -krivulja izrazito konkavno savijena, a isto je tako konkavna i krivulja specifičnih težina. Pri miješanju komponenata ne razvija se toplina. Vidi-mo dakle potpuno podudaranje sa sistemom: 2,4-dimetilpirrol-piridin.

29. Kriptopirrol —

β -pikolin (sl. 7. tabl. 31.). Ovaj se sistem potpuno podudara sa sistemom kriptopirrol-piridin, kako vidimo na slici 7. U oba ova sistema ne nastaju molekularni spojevi. Prema tome je i kriptopirrol slabije kiselih osebina od nesupstituiranog pirola.

Tablica 30.

Mol% piridina	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9142	0,1405
30	0,9232	0,0854
50	0,9319	0,0565
70	0,9400	0,0294
100	0,9826	0,0095

Tablica 31.

Mol% pikolina	D_4^{20}	$\eta_{20} \times 10^4$
0	0,9142	1405
30	0,9205	905
50	0,9216	620
70	0,9259	398,3
100	0,8418	89,3

30. Kriptopirrol-piperidin (sl. 7. tabl. 32.). Na slici 7. vidimo, da η -krivulja u sistemu kriptopirrol-piperidin ima izrazit maksimum, koji se nalazi kod nekih 23 mol% piperidina. Krivulja je specifičnih težina izrazito konveksna. Kapljevine se pri miješanju ugrijavaju. Tu je maksimum pomaknut na stranu viskoznije supstancije, pa možemo sa vjerojatnošću uzeti, da je tu nastao spoj sastava 2 kriptopirola : 1 piperidin.

31. Kriptopirrol-nikotin (sl. 7. tabl. 33.). U tom sistemu, kako se iz slike 7. razabire, posjeduje krivulja viskoziteta šiljast mak-

Tablica 32.

Mol% piperidina	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9142	0,1405
15	0,9161	0,1494
20	0,9188	0,1514
30	0,9175	0,1426
50	0,9118	0,1115
70	0,9049	0,0757
100	0,8650	0,0166

Tablica 33.

Mol% nikotina	D_4^{20}	η_{20}
0	0,9142	0,1405
10	0,9227	0,1552
29	0,9343	0,1799
33,3	0,9379	0,1809
50	0,9513	0,1563
70	0,9729	0,1238
100	1,0095	0,0440

simum, koji leži pri 32 mol% nikotina. I u tom sistemu nastaje toplina miješanjem komponenata. Odatle možemo zaključiti, da je tu došlo do stvaranja novog spoja, sastava 2 kriptopirola : 1 nikotin. Krivulja je specifične težine slabo konkavna.

Izvod.

U ovoj je radnji u 31 sistemu istraženo ponašanje nesupstituiranog pirola, 2,4-dimetilpirola i kriptopirola (2,4-dimetil-3-etilpirola) prema kiselim i bazičnim organskim supstancijama. Sve su uzete komponente bile kapljevite, a nastali spojevi također, zato smo za istraživanja primijenili viskozimetrijsku metodu. Iz

krivulja dobivenih mjerenjem viskoziteta i na osnovu razvijene topline pri mješanju, zaključili smo, da istražni pirola stvaraju molekularne spojeve samo sa bazičnim organskim tvarima, dok su se u prisustvu kiselih organskih tvari polimerizirali. Djelovanjem aldehida također dolazi do polagane polimerizacije uzetih pirola, što podsjeća na polimerizaciju fenola. Promjena pirola u prisustvu kiselina tumačena je tako, da kiseline djeluju katalitički u smjeru polimerizacije pirola, te pri tom dolazi i do strukturne promjene same piroleve jezgre.

Dobivanjem molekularnih spojeva između istražnih pirola i bazičnih organskih tvari, dokazana je njihova acidnost, šta je u skladu sa rezultatima mjerenja Raman-spektara pirola i nekih njegovih homologa.

Našli smo, da pirol stvara sa benzilaminom i piperidinom spojeve ekvimolekularnog sastava, dok sa piridinom i β -pikolinom stvara spojeve 2P:1B. U ostalim sistemima, možemo radi po-maka maksimuma samo pretpostaviti, da pirol stvara sa nikotinom spoj 1:1, a sa kinolinom i kinaldinom spojeve 1P:2B. Sastav je spojeva: 2,4-dimetilpirola sa piperidinom i nikotinom također 2P:1B. U sistemima 2,4-dimetilpirol + benzilamin, te kriptopirol + piperidin odn. nikotin, možemo sa vjerojatnošću ustvrditi, da je sastav spojeva 2P:1B, iako su maksima na η -krivulji nešto pomaknuta na stranu viskoznije komponente. O sastavu spojeva pirola sa dietilaminom i trietilaminom, ne možemo na temelju krivulja viskoziteta ništa zaključiti.

Naša nas istraživanja dovode do zaključka, da je pirol izrazito kiselih osobina i ako manje od fenola, dok su 2,4-dimetilpirol i kriptopirol još slabije acidni od nesupstituiranog pirola.

Zusammenfassung.

Über die Acidität des Pyrrols und einiger Homologen

von

M. Deželić und B. Belia

In dieser Arbeit wurde das Verhalten des unsubstituier-ten Pyrrols sowie des 2,4-Dimethylpyrrols und 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrols (Kryptopyrrol) gegen saure und basische organische Substanzen untersucht. Alle, in den hier veröffentlichten 31 Sy-

stehen genommenen Komponenten, waren flüssig, deshalb wurde als Untersuchungsmethode die Messung der inneren Reibung gewählt. Aus den erhaltenen Viskositätskurven und auf Grund der beobachteten positiven Wärmetönung beim Mischen, konnte der Schluss gezogen werden dass die hier untersuchten Pyrrole keine Neigung zur Bildung von Salzen oder Molekülverbindungen zeigen, dagegen mit den verschiedensten organischen Basen Verbindungen bilden. Die Veränderung des Pyrrols durch Einwirkung von Säuren wird als ein katalytischer Vorgang betrachtet, wobei Polymerisation auftritt, dabei kommt es auch zu Strukturveränderungen des Pyrrolkernes. Das polymerisierte Pyrrol wechselt mit seiner Konstitutionsänderung nicht nur seine physikalischen, sondern auch seine chemischen Eigenschaften, dabei wächst auch die Basizität des neuen polymeren Komplexes, so dass dieser nun fähig ist, mit Säuren Verbindungen einzugehen. Bekanntlich kann man aber aus solchen Verbindungen nicht wieder das einfache Pyrrol erhalten. Im Gegensatz zu den erwähnten Vorgängen mit Säuren bleiben die Mischungen der hier untersuchten Pyrrole mit Basen in der Regel hellgefärbt und die Zähigkeit bleibt auch nach längeren Stehen konstant. Auch das gilt uns wieder als Beweis, dass es sich hier um Entstehung von Molekülverbindungen handelt. Aus solchen Verbindungen kann man auch nach einigen Monaten das unveränderte Pyrrol regenerieren.

Durch Erhalt von Molekülverbindungen zwischen den untersuchten Pyrrolen und organischen Basen ist die Acidität der ersteren bewiesen. Unsere Untersuchungen führen zum Schluss, dass das Pyrrol ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt, wenn gleich diese schwächer ausgeprägt sind als beim Phenol. 2,4-Dimethylpyrrol und Kryptopyrrol sind noch weniger „sauer“ als das unsubstituierte Pyrrol. Dies stimmt auch gut mit den Messergebnissen der Raman-Spektren des Pyrrols und seiner Homologen überein. Die Pyrrole mit „aromatischer“ Konstitution sind fähig mit Basen salzartige Verbindungen einzugeben, haben also demnach saure Eigenschaften, während die mit einer „olefinischen“ Struktur (mit den C=C-Doppelbindungen), basisch sind. Die Steigerung der basischen Eigenschaften bei den Pyrrolderivaten hängt von den Substituenten ab.

Wir fanden, dass das Pyrrol mit Benzylamin und Piperidin äquimolekulare Verbindungen bildet, während es mit Pyridin und β -Picolin Verbindungen vom Typ 2 Pyrrol : 1 Base eingeht. In

den anderen Systemen mit Pyrrol kann man wegen Verschiebung des Maximums nur annehmen, dass das Pyrrol mit Nicotin eine 1:1-Verbindung eingeht, mit Chinolin und Chinaldin aber Molekülverbindungen vom Typ 1P:2B bildet. Die Zusammensetzung der Verbindungen 2,4-Dimethylpyrrol mit Piperidin und Nicotin ist ebenfalls 2P:1B. In den Systemen 2,4-Dimethylpyrrol+Benzylamin und Kryptopyrrol+Piperidin bzw. Nicotin kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Zusammensetzung der Verbindungen 2P:1B ist, obwohl die Maxima der η -Kurve etwas auf die Seite der zäheren Komponente verschoben sind. Über die Zusammensetzung der Verbindungen Pyrrol+Diäthylamin bzw. Triäthylamin kann man auf Grund der Viskositätskurven nichts Bestimmtes aussagen.

(Iz kemijskog ~~instituta~~ ~~stomatološkog fakulteta~~ u Zagrebu. Upravitelj prof. Dr. G. Flumiani).

Primljeno 20 oktobra 1938 g.

O metodici izolacije elemi kiseline

od
Miloša Mladenovića.

Pre izvesnog vremena objavili su K. H. Bauer i H. Moll¹⁾ jedan rad o metodici izolacije raznih kiselina iz smola, koja se znatno razlikuje od metode koja je dosada bila u upotrebi a koja uglavnom potiče od Tschirch-a. Ova se metodika Bauer-ova sastoji u tome da se smola otopi u apsolutnom eteru i u etersku otopinu uvađa suvi plin amonijak. Tim postupkom stvaraju se po Bauer-u u eteru netopive amonijeve soli iz kojih se onda dobiju jednostavnim otapanjem u raznim otapalima same kiseline koje se stvaraju iz amonijevih soli usled delovanja otapala na njih.

Ovu novu metodiku izolacije smolnih kiselina primenio je Bauer²⁾ prvi put prilikom izolacije oleanolske kiseline iz imele (*Viscum album*).

Uz Damar smolu i Olibanum (tamjan) primenio je Bauer tu metodiku i na Elemi smolu. Kod ove smole je mogao da konstatuje da se na ovaj način ne talože iz smole amonijeve soli kiselina. Sama pak elemi kiselina već jedanput izolirana i u eteru otopljena daje sa amonijakom netopivu amonijevu sol. Bauer i Moll drže da je tome uzrok taj, da se u samoj elemi smoli nalazi kiselina u takvoj formi da se pod tim uslovima ne taloži sol ili da taloženju soli smetaju drugi produkti koji se u toj smoli nalaze.

Pošto Bauer-u nije uspelo da primeni svoju metodiku na elemi smoli to sam pokušao da ispitam tu metodiku ponovo na ovoj smoli i menjajući uslove da dobijem rezultate na osnovu kojih bi se mogla ova metodika u nešto promenjenom obliku

¹⁾ Fette u. Seifen, 44 (1937) 187—188. ²⁾ Bauer u. Gerloff, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 274 (1936) 473.

da upotrebi kod ove smole. Kod ispitivanja ove metodike mogao sam da konstatujem da se uvođenjem suvog amonijaka u smolu otoplenu u apsolutnom eteru ne dobijaju nikakvi talozi od amonijevih soli, te sam tako u tom pogledu mogao da potvrdim navode Bauer-a i Moll-a. Moji se ali rezultati sa samom već izoliranom kiselinom ne slažu potpuno sa navodima Bauer-a i Moll-a. Dok oni dobijaju iz otopine elemi kiseline u apsolutnom eteru sa amonijakom taloge amonijevih soli, dotle ja dobijam samo minimalno taloga ili ga uopšte ne dobijam.

Menjajući uslove rada uspelo mi je da i kod elemi smole dobijem jak talog amonijevih soli. Ako se mesto apsolutnog etera uzme eter, koji je prethodno zasićen sa vodom, pa ako se uvađa amonijak u otopinu, onda se nakon nekog vremena počnu da javljaju kristali amonijeve soli koji se dužim stajanjem u velikoj množini izlučuju. Nakon stajanja se talog odfiltrira i sa eterom koji je zasićen sa amonijakom ispere. Dobijaju se beli sitni igličasti kristali, koji se kod zagrevanja raspadaju i tale se oko 215° . Ako se na isti način otopi u eteru čista elemolska kiselina i u nju uvađa amonijak, nastaje odmah talog amonijevih soli. Mesto amonijak-plina može se sa istim uspehom da upotrebljava i koncentrovana otopina amonijevog hidroksida.

Ovu sam metodiku pokušao i kod sviju elemi kiselina koje su dosada nađene u nativnoj smoli: sa α -elemonskom, β -elemonskom i γ -elemolskom kiselinom. Sve ove kiseline daju sa amonijakom netopive amonijeve soli. Kako ne postoje neke vidljive razlike u topivosti tih soli, to mi nije uspelo da ove soli odelim iz taloga i prema tome ne postoji mogućnost da se na ovaj način te kiseline iz native smole odele.

I po navodima Bauer ovim a i po mojim opažanjima ove su soli praktički netopive u eteru. Kraj sve te netopivosti ipak se ne može čitava količina kiselina da istaloži iz smole. U smoli preostaje uvek jedan dosta znatan deo kiselina koji se iz smole može tek na uobičajen način ekstrakcijom sa kalijevom lužinom da odeli. No jedanput izolirana sirova kiselina daje ponovo talog amonijeve soli ako ju se otopi u eteru i taloži sa amonijakom. Uzrok tom nepotpunom taloženju kiselina iz smole treba tražiti sigurno u tome da ostale supstance deluju tako da sprečavaju potpuno taloženje jer se amonijeve soli možda delomično otapaju u njima. Ovde treba da se naročito istakne uloga eteričnih ulja. Iz mojih eksperimenata mogao sam utvrditi da se iz smole

iz koje je uklonjeno destilacijom sa vodenim parama eterično ulje znatno brže talože amonijeve soli a taloženje je i nešto potpunije.

Bauer i Moll uzimali su kao otapalo i benzol i dioksan no rezultati sa tim otapalima nisu bili povoljni. I ja sam pokušao sa drugim otapalima (bezvodni aceton, alkohol, tetraklormetan, kloroform) pa od svih tih otapala dolazi još jedino kod elemi smole tetraklormetan u obzir iako je i on manje povoljan od etera. U toku su još ispitivanja sa ugljikovodičnim otapalima (petroleter, dekalin, benzol) koja bi eventualno dolazila naročito zbog svoje indiferentnosti kao pogodna otapala kod sviju smola.

Svakako je eter dosad najpovoljniji kod elemi smole, no treba da se istakne, da mora da bude zasićen sa vodom, jer inače se ne pojavljuje nikakav talog sa amonijakom. Kod drugih smola koje sam istraživao i gde sam ispitivao ovu metodiku (damar-smola, mastiks-smola) nemora eter da bude zasićen sa vodom a da ipak nastaje taloženje amonijevih soli sa suvim amonijakom.

Iz mojih dosadašnjih istraživanja vidi se da se metoda Bauer-a i Moll-a nešto modificirana dađe zgodno upotrebiti za izoliranje kiselina iz elemi smole. Metoda daje za vrlo kratko vreme vrlo veliki dobitak na kiselinama. Dobija se za nepuna 24 sata oko $\frac{2}{3}$ sveukupnih kiselina koje se u smoli nalaze. Te kiseline dobiju se za vrlo kratko vreme i u skoro potpuno čistom stanju, jer se amonijeve soli vrlo lako u čistoj formi dadu prirediti.

Ova metodika je dakle mnogo zgodnija od dosadašnje koja daje dosta nečisti produkt i koja mnogo duže traje. No ako se žele da izoliraju i drugi produkti a ne samo kiseline onda je potrebno da se eterična amonijakalna otopina smole čim brže dalje prerađuje i da se amonijak čim prije ukloni iz otopine, jer otopina smole inače postaje naskoro crvena smeđa i otežava u znatnoj meri izolaciju ostalih komponenata smole.

Eksperimentalni deo.

Izoliranje smolnih kiselina iz elemi smole.

Oko 250 g elemi smole otopi se u ca. 500 ccm. etera, koji je prije toga zasićen sa vodom. U tu se otopinu uvađa

amonijak dok otopina ne postane zasićena amonijakom. Za vreme uvađanja amonijaka ne opaža se nikakva promena sa otopinom. Tek nakon nekog vremena počne otopina da se muti i da se pojavljuju kristali, koji sve više ispunjuju otopinu. Nakon 24 sata se praktički sva kiselina istaloži kao amonijeva sol. Kristalinični se talog odfiltrira na Büchnerovom ljevku i sa eterom koji je zasićen sa amonijakom toliko dugo ispire dok talog nije postao sasvim bezbojan. Talog se tada na zraku suši i kod toga se velikim delom amonijeva sol pretvara u kiselinu. Suvi produkt se nakon toga otapa u acetonu i acetonskoj otopini doda solne kiseline te se još preostala amonijeva sol pretvori u kiselinu. Iz ukoncentrovane acetonske otopine kristalizira kiselina, koja se prekrystalizacijom još jedared pročisti.

Amonijakalna eterska otopina smole sadrži još oko 1/3 kiselina nakon što se istaložena amonijeva sol ukloni. To se vidi po tome što preostala smola kod određivanja kiselinskog broja daje takve vrednosti koje odgovaraju toj količini smolne kiseline. Određivanje kiselinskog broja može se kod elemi smole da upotrebi za kvantitativno određivanje kiselina jer su molekularne težine sviju dosada izoliranih elemi kiselina skoro iste i dovoljno poznate da se iz kiselinskog broja može zaključiti i na kvantitet kiselina. Ove kiseline koje su preostale u eterskoj otopini smole mogu se izolirati samo uobičajenom metodom ekstrakcije sa razređenom kalijevom lužinom i taloženjem lužnatog ekstrakta sa kiselinom. Istaloženi i osušeni produkt ako se otopi u eteru zasićenom sa vodom i uvađa amonijak ili doda koncentrovana otopina amonijevog hidroksida taloži se ponovo amonijeva sol kiselina.

Amonijeva sol elemi kiselina kristalizira u dugim, bezbojnim iglicama. Praktički se ne otapa u eteru koji je zasićen amonijakom. Kuvanjem ili dužim obrađivanjem sa raznim organskim otapalima otpušta amonijak i pretvara se u kiselinu. Zagrevana iznad 110° se raspada da se opet kod temperature od oko 155° ponovo skrutne te da se konačno tali kod ca. 215° .

Amonijeva sol α -elemolske kiseline.

0,5 g čiste α -elemolske kiseline otopi se u eteru koji je zasićen sa vodom. U tu se otopinu uvađa amonijak do zasićenja ili se doda koncentrovana otopina amonijevog hidroksida. Iz otopine se odmah talože kristali amonijeve soli α -elemolske kiseline u

formi bezbojnih, dugih iglica, koje se raspadaju kod ca. 115° , ponovo skrutnu kod 160° i opet rastale kod 222° . U eterskoj otopini ostaje samo minimalno ostatka što je znak da se amonijeva sol praktički ne topi u eteru zasićenom amonijakom. Amonijeva sol se inače u većini organskih otapala otapa uz razvijanje amonijaka i pretvara se u elemolsku kiselinu.

Amonijeva sol β -elemonske kiseline.

0,5 g čiste β -elemonske kiseline obrađuje se na isti način kao što je to kod α -elemolske kiseline spomenuto. Taloži se amonijeva sol ove kiseline skoro kvantitativno, jer jedva ostaje nešto ostatka u eternoj otopini. I ova sol kristalizira u dugim, bezbojnim iglicama a ponaša se sasvim isto kao i sol α -elemolske kiseline kako u pogledu topivosti tako i kod određivanja tališta.

Amonijeva sol γ -elemi kiseline.

0,3 g čiste γ -elemi kiseline obrađivano je na isti način kao i gore spomenute kiseline. Kod uvađanja amonijaka taloži se polako sol u formi dugih iglica dok se kod dodatka amonijeva hidroksida stvara nakon mućkanja želatinozna masa amonijeve soli γ -elemolske kiseline. I ova se sol praktički ne topi u eteru zasićenom amonijakom. Kristalizira u bezbojnim finim iglicama a kod otapanja u organskim otapalima se pretvara u kiselinu.

Izvod.

U radnji je prikazana jedna nova metodika izolacije elemi kiselina iz elemi smole koja se bazira na taloženju kiselina u formi amonijevih soli iz eterne otopine. Metodika koja potiče od Bauer-a i Moll-a a koja nije dala povoljne rezultate kod elemi smole modificirana je u toliko što je mesto apsolutnog etera uzet eter koji je prethodno zasićen sa vodom. U takovu otopinu smole uvađen je amonijak ili je dodavan koncentrovani amonijev hidroksid.

Metodika rada primenjena je i na čiste nativne kiseline iz elemi smole i to na α -elemolsku, β -elemonsku i γ -elemi kiselinu. Nastale amonijeve soli su praktički netopive u eteru zasićenom amonijakom, no kraj svega toga nije taloženje iz smole potpuno.

Dobija se oko 2/3 sveukupne količine kiselina. Metodika pruža znatne prednosti u pogledu izolacije kiseline, pred dosada upotrebljavanom metodikom, jer dovodi s jedne strane do brzog izoliranja većih količina kiseline a s druge strane daje skoro potpuno čisti materijal.

Odeljivanje pojedinih kiselina iz smese amonijevih soli pokazalo se kao neprovedivo, jer je topivost amonijevih soli elemi kiselina skoro sasvim ista.

Zusammenfassung

Über die Isolierungsmethodik der Elemiharzsäuren

von

Miloš Mladenović.

In der Arbeit wird über eine modifizierte Methodik der Isolierung der Elemiharzsäuren berichtet. Die Isolierungsmethode von Bauer und Moll die auf der Fällbarkeit der Harzsäuren mit Ammoniak aus absolut ätherischer Lösung bei Elemiharz nicht gelang, gelingt sehr gut, wenn man statt absolutem Äther, den Äther der mit Wasser gesättigt ist benützt. Statt Ammoniakgas, kann mit gleichem Erfolg konzentrierte Ammoniumhydroxydlösung verwendet werden. Von verschiedenen Lösungsmitteln (Chloroform, Tetrachlormethan, Aceton) ist Äther am besten.

Die Methodik wurde auch auf reine Säuren angewendet. Es konnte festgestellt werden dass alle nativen Elemiharzsäuren praktisch quantitativ gefällt werden. Es gelingt nicht wegen der gleichen Unlöslichkeit aller Ammoniumsalze die Trennung der verschiedenen Säuren über ihre Ammoniumsalze durchzuführen.

Trotzt praktischer Unlöslichkeit gelang es nicht alle Säuren aus dem Harz selbst zu isolieren, da andere Stoffe des Harzes sicher lösend wirken.

Die Methode zeichnet sich von der bisherigen Tschirschenschen Methodik durch die Schnelligkeit und die Gewinnung viel reinerer Produkte aus. Wenn man aber ausser Säuren auch andere Produkte isolieren will so muss Ammoniak rasch entfernt werden da die Lösung rasch dunkel-rot wird und verschmiert.

Iz kemijskog Instituta filozofskog fakulteta u Zagrebu. Upravnik Prof. Dr. G. Flumiani.

Primljeno 14 aprila 1939 god.

Kvantitativno odredjivanje kobaltiheksacijanida od **L. Guzelj-a.**

Kobaltove soli stvaraju sa alkali-cijanidima pored drugih i dvojne cijanide, koji sadrže kompleksni kobaltiheksacijanid-jon. Prema analogno sastavljenim kompleksnim spojevima mangana, hroma i železa, kobaltiheksacijanid se odlikuje svojom izvanrednom stabilnošću.

Sa većinom jonova teških metala daje kobaltiheksacijanid-jon teže rastvorljive taloge. Zato je pokušano tešku rastvorljivost Ag-, Hg- i Cu-soli da se upotrebi za kvantitativno određivanje kobaltiheksacijanid-jona, kao i za kvantitativno određivanje kobalta u tome obliku.

C. D. Braun¹⁾ navodi argentometrijsku metodu za titraciju kobaltiheksacijanid-jona po Fr. Mohr-u, Czaporowski i Wiercinski²⁾ koji su proučavali potencijometrijsku titraciju sa srebra- i merkuro-solima i obratno. R. Uzel i B. Ježek³⁾ sravnjuju rezultate argentometrijske titracije po Braun-u sa elektrometrijskom titracijom. Po njihovim su proučavanjima rezultati vizuelne argentometrijske titracije po Braun-u pravilniji nego elektrometrijska indikacija, koja daje preniske rezultate. Zbog delimične adsorpcije kobaltiheksacijanid-jona dostiže potencijalna kriva najveću strminu već pred ekvivalentnom tačkom. Pored argentometrijske titracije oni su pokušali još i potencijometrijsku titraciju kobaltiheksacijanid-jona sa merkuro-, merkuri- i bakrovim solima. Po tim metodama postignuti rezultati nisu bili zadovoljavajući. Na podlozi argentometrijske titracije kobaltiheksacijanid-jona po Braun-u, pomenuti autori su izradili volumetrijsku

¹⁾ Ztschr. f. Chem., 11 (1866) 283. ²⁾ Roczniki Chemji 11, 95 (1931).
³⁾ Collection, 7, 497 (1935).

sku metodu za određivanje kobalta u rastvorima samih kobaltovih soli, kao i u prisustvu drugih metala.

U sledećim eksperimentalnim proučavanjima mi smo pokušali odrediti kobalti-heksacijanid-jon na gravimetrijski i na volumetrijski način. Studirali smo upliv razredjenja rastvora na argentometrijsko određivanje po Braun-u, kao i upliv različitih soli na tu titraciju. Pored elektrometrijske indikacije, mi smo ispitali upotrebljivost metode do nastupa koagulacije, to jest do bistrice tačke za indiciranje ekvivalentne tačke titracije.

Eksperimentalni deo.

Za oglede smo upotrebljavali kalijum- odnosno natrijum-kobaltiheksacijanid, koji smo pripremili po C. Zwenger-ovoj¹⁾ metodi, modifikovanoj po H. Benedetti-Pichler-u²⁾. Iz filtrisanog rastvora kobaltovog hlorida (Kahlbaum, Kobaltchlorür, reinst, nickelfrei) taložili smo kobalto-cijanid sa proračunatom količinom kalijum- odnosno natrijum-cijanida. Filtrisani i sa destilisanom vodom temeljito isprani sluzasti ljubičasti talog zatim smo, još vlažan, rastvorili u koncentrovanom rastvoru proračunate količine kalijum- odnosno natrijum-cijanida. Najpre zelenkasti rastvor kobalto-heksacijanida postaje mrko-crven i prelazi polako u svetlo-žut. Oksidacija pak na zraku nepostojanog kobalto-heksacijanid-jona u kobalti-heksacijanid-jon nije direktna, nego ide preko intermedijarnog pentacijano-jedinjenja.

Po E. Müller-u i H. Lauterbach-u³⁾, odnosno E. Müller-u i W. Schluttig-u⁴⁾ stvara kobalto-jon najpre kompleksni anion $(\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{H}_2\text{O})^{\text{III}}$ kobalto-pentacijano-aqua-jedinjenja. E. Rupp i F. Pfennig⁵⁾ pak tvrde, da se iz prvobitnog kompleksnog $(\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6)^{\text{III}}$ kobalto-heksacijano-jedinjenja stvara oksidacijom najpre kobalti-pentacijano-hidroksi-jedinjenje $(\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{OH})^{\text{III}}$, koje zagrevanjem prelazi u kobalti-heksacijano-jedinjenje. R. Uzel i B. Ježek⁶⁾ pridružuju se tome mišljenju, jer je egzistencija kobalto-kompleksa zbog izvanredne reduktivne sposobnosti toga jedinjenja

¹⁾ Ann. d. Chem. **62**, 163 (1847). ²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. **70**, 258, (1927). ³⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. **62**, 23 (1923). ⁴⁾ Ztschr. anorg. Chem. **134**, 333 (1924). ⁵⁾ Chem. Ztg. **34**, 322 (1910). ⁶⁾ l. c.

malo verovatna. Crveno-smede jedinjenje pak, koje se stvara reakcijom kobaltove soli sa alkali-cijanidom, ne redukuje srebrov so, te prema tome imamo tu svakako kobalti-pentacijano-kompleks. Moguće je dabome i da zauzima šesto koordinacijsko mesto kobalta namesto $(OH)^-(H_2O)$ -grupa, dakle mogućnost stvaranja kobalti-pentacijano-aqua-kompleksa $(Co^{III}(CN)_5H_2O)^{III}$, koga su opisali H. Basset i A. S. Corbet¹⁾. Crveno-smed rastvor, koji ne sadrži suvišnoga alkali-cijanida, daljim kuvanjem izgubi boju i izlučuje crni talog kobalti-hidroksida. Nastala jaka alkalnost, prvobitno u prisustvu fenolftaleina neutralisanog rastvora, dokaz je po Uzel-u i Ježek-u za egzistenciju kompleksnog jedinjenja $(Co^{III}(CN)_5OH)^{III}$ koje se stvara intermedijarno pri nastajanju kobalti-heksacijanida.

Iz vrućeg, svetlo-žutog rastvora daljim kuvanjem izlučuju se kristali natrijum- odnosno kalijum-kobalti-heksacijanida. Prvobitno iz ohlađenog zasićenog rastvora iskristalizovana so ne rastvara se sasvim bistro u vodi. Reakcija rastvora je alkalna. Sirovi produkt rastvorimo u malo vrele vode i filtriramo po dodatku na vrh noža košćanog uglja. Tu operaciju ponovimo tri puta. Izlučenu fino kristaliničnu so filtriramo zatim kroz Büchner-ov levak vlažne kristale polijemo sa malo 96%-nog etilalkohola, koji zatim dobro isisamo. Vlažni produkt sušimo kraće vreme na zraku, da nestane miris alkohola. Zatim ga stavimo u eksikator, gde ga sušimo nad koncentrisanom sumpornom kiselinom do konstantne težine.

Osušeni natrijum- odnosno kalijum-kobalti-heksacijanid je kristalinična materija slabo žute boje. U vodi se obadva preparata rastvaraju sasvim bistro, sa neutralnom reakcijom. Čistotu obadve soli smo kontrolisali analizom.

a) Na-so: N = 24,81%, Co = 17,46%, Na = 20,41%.

So sasvim odgovara sastavu $Na_3(Co(CN)_6) \cdot 3H_2O$ i sadrži 84,01% bezvodnog Na-kobalti-heksacijanida.

b) K-so: N = 35,25%, Co = 17,73%, K = 25,29%.

So odgovara sastavu $K_3(Co(CN)_6)$.

Odredjivanje $/Co(CN)_6^-$ -jona u obliku $Ag_3/Co(CN)_6/$.

Između teško rastvorljivih taloga koje stvara kobalti-heksacijanid-jon sa teškim metalima, jedan među najmanje ras-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 125 164 (1924).

tvorljivim je Ag-so. Zbog toga smo ovo jedinjenje upotreбили za gravimetrijsko kao i volumetrijsko određivanje kobalti-heksacijanida. O rastvorljivosti $\text{Ag}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$, odnosno jonskoga produkta toga jedinjenja u vodi, nismo naišli u literaturi, koja nam je bila na raspoloženju, nikakvih podataka. Ipak možemo zaključiti, dabogme samo približno, iz jednake osetljivosti Cl-odnosno $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona prema Ag-jonu, da se rastvorljivost Ag-kobalti-heksacijanida više ili manje približuje rastvorljivosti AgCl. To potvrđuju i dole navedena eksperimentalna proučavanja.

A. Odredjivanje rastvorljivosti Ag-kobalti-heksacijanida.

Kao pretežni deo svih taloga kobalti-heksacijanid-jona i $\text{Ag}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$ je izrazito koloidne prirode. Zbog izvanrednih absorpcijskih pojava, koje su u vezi sa tim svojstvom taloga, skopčano je pripravljanje sasvim čistog Ag-jedinjenja sa priličnim teškoćama. Za određivanje rastvorljivosti $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ upotreбили smo zato elektrometrijsku metodu, koja u tom slučaju najviše dolazi u obzir. Pokušali smo istina odrediti rastvorljivost Ag-jedinjenja na podlozi njegove rastvorljivosti u amonijaku. Ali smo tu metodu morali napustiti zbog peptizacije $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ u amonijakalnom rastvoru, te zbog teškoća koje su se pojavile pri filtraciji koloidnog rastvora.

Za određivanje rastvorljivosti, potrebni Ag-kobalti-heksacijanid smo pripravili na sledeći način:

50 ccm 0,1 norm. rastvora K-soli smo dolili polako uz neprestano mešanje 50 ccm 0,1 norm. AgNO_3 . Istaloženi beli pahuljičasti $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ najpre smo dvaput dekantirali sa ca. 150 ccm destilisane vode i zatim isprali još deset puta sa 100 ccm destilisane vode posle svakog centrifugiranja u vodi suspendiranog i dobro promešanog taloga. Deo tako ispranog i odcentrifugiranog Ag-kobalti-heksacijanida zatim smo stavili u bočicu sa ubrušenim zapašaćem, dolili oko 100 ccm destilisane vode i zatim pustili talog ca. 6 časova u dodiru sa rastvorom, međuvremeno stresajući više puta bočicu. Zasićeni rastvor, pomešan delimice sa talogom, ulili smo zatim u elektrodu za merenje, te izmerili njen Ag-potencial. Za relacijsku elektrodu smo upotreabili normalnu kalomel-elektrodu, a za indikator-elektrodu je služila spirala od 1 mm debele žice najčistijeg srebra. Za vezu obadve elektrode bio je upotrebljen

zasićen rastvor KNO_3 . Potencijalnu diferencu smo izmerili po kompenzacijskoj metodi sa specijalnim potencijometrom direktno u milivoltima. Za nulti instrument je služio kapilarni elektrometar.

Zbog koloidne prirode $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ moglo se očekivati, uprkos temeljitom ispiranju taloga s vodom, da zasićen rastvor ne pokaže pravilni Ag-potencijal zbog prisutnosti adsorbiranih $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona, koji se tek polako izlužuju iz taloga. Zbog toga smo merili i Ag-potencijal koji pokazuje zasićen rastvor taloga u 0,1 norm. rastvoru $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$. Svi su potencijali bili mereni pri sobnoj temperaturi. Tabela I nam pokazuje srednju vrednost triju uzastopnih merenja u razmacima po 10 minuta.

TABELA I.

Talog suspendiran u	Potenc. diferencija m V	Konc. Ag-jona	Jonski produkt	Rastvorljivost	
				mol/lit.	mg/lit.
Destilis. vodi	208	$3,29 \cdot 10^{-6}$	$3,93 \cdot 10^{-23}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	0,587
0,1 norm. $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	105	$5,52 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-23}$	$0,89 \cdot 10^{-6}$	0,480

Iz gornje tabele sleduje, da je rastvorljivost srebrovoga kobalti-cijanida pri sobnoj temperaturi okruglo $1 \cdot 10^{-6}$ mola na litar, te leži nekako na sredini između rastvorljivosti srebrovoga hlorida i srebrovoga rodanida.

B. Gravimetrijsko određivanje $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona.

1. U obliku $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$.

Tešku rastvorljivost srebrovoga kobalti-heksacijanida pokušali smo upotrebiti za gravimetrijsko određivanje kobalticijanid-jona. Neutralnom hladnom rastvoru K- odnosno Na-kobalticijanida dolili smo rastvor AgNO_3 u malom suvišku. Beli pahuljičasti talog, koji se oštro luči od tečnosti, filtrisali smo kroz porcelanski lončić sa filtarnim dnom, te ga potom isprali više puta sa destilisanom vodom. Isprani talog smo zatim sušili 3 časa na 120° .

Kao što se vidi iz tabele II rezultati su u nekoliko previ-
soki. Uzrok tome je verovatno nepotpuno ispiranje taloga,
koji tvrdokorno adsorbira naročito Ag-jone, koje je teško pot-
puno odstraniti iz taloga. Pri predugom ispiranju taloga sa
destilisanom vodom ova poslednja delimice peptizira i daje
mutan filtrat.

TABELA II.

Br.	So	g	volu- men ccm	$\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ g	$\text{Co}(\text{CN})_6$		Difer. %
					odred. g	izračun. g	
1	$\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	0,1130	150	0,1842	0,0735	0,0718	+2,4
2	"	0,2261	100	0,3688	0,1472	0,1438	+2,4
3	"	0,2056	100	0,3321	0,1325	0,1307	+1,4
4	"	0,1275	100	0,2061	0,0822	0,0811	+1,4
5	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	0,1962	100	0,3228	0,1289	0,1270	+1,3
6	"	0,1244	100	0,2048	0,0817	0,0805	+1,5
7	"	0,1445	100	0,2381	0,0950	0,0935	+1,6

U tabeli III su dati pokusi obaranja $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona u azot-
no-kiselom rastvoru. Rastvor sadrži 1—2 ccm konc. HNO_3 (1,4).
Srebrov kobalti-cijanid se obara iz kiselog rastvora u gušćem
obliku, koji se lakše filtrirše i ispira. Zbog prisutnosti H-jona
mogla se očekivati manja adsorpcija Ag-jona i zato pravilniji

TABELA III.

Br.	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	volu- men ccm	HNO_3 konc. ccm	$\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ g	$\text{Co}(\text{CN})_6$		Difer. %
					odred. g	izračun. g	
8	0,6179	160	2	1,0019	0,3939	0,3997	+0,05
9	0,1778	150	1	0,2887	0,1152	0,1150	+0,17
10	0,2596	60	1	0,4228	0,1687	0,1679	+0,48
11	0,2598	160	2	0,4214	0,1682	0,1681	+0,06
12	0,3025	110	2	0,4895	0,1953	0,1957	-0,20
13	0,0878	200	2	0,1427	0,0569	0,0568	+0,17

rezultati. Iz tabele vidimo, da su rezultati povoljniji, jer po-
greška ne premaša 0,2%. Jedini izuzetak čini pokus br. 10. Kod
toga pokusa je volumen rastvora bio samo 60 ccm, te smo mu
dolili 10 ccm 0,5 norm. AgNO_3 u jednom mlazu. Količina AgNO_3

bila je u tome slučaju za 100% veća nego što je bila potrebna za kvantitativno obaranje kobalti-cijanida. Veću pozitivnu pogrešku pri tome pokusu zato treba pripisati adsorpciji Ag-jona.

Na rezultat ne utiču znatno izvesne varijacije u metodici. Tako na primer isti rezultat daje i odmah izvršena filtracija izlučenog taloga, ili pak ako filtriramo talog tek posle 12 časova. Isto tako ne utiče na rezultat temperatura pri taloženju. Vrelo kao i hladno taloženje rastvora daje isti rezultat.

2. U obliku AgJ.

Gravimetrijsko određivanje Co(CN)_6 -jona u obliku $\text{Ag}_3\text{Co(CN)}_6$ daje, kao što smo videli, sasvim zadovoljavajući rezultat. Jedini nedostatak te metode je dugotrajno filtrisanje i ispiranje, što je vrlo dangubno naročito kod većih količina taloga. Sluzav talog ubrzo zapuši filterni lončić, tako da zatim zahteva filtracija i ispiranje po 6 i više časova.

Naprotiv pak je moguće filtrisati i ispirati sasvim normalno kroz papirni filter. I veće količine srebrovoga kobalti-cijanida je moguće filtrisati i ispirati u srazmerno vrlo kratkom vremenu. Zato smo pokušali odrediti Co(CN)_6 -jon na sledeći način:

Azotno-kiseli rastvor kobalticijanida taložili smo dodajući kap po kap 0,5 norm. rastvor srebrovog nitrata, koji smo dokapavali neprestano mešajući toliko vremena, da se talog sasvim oštro odluči od tečnosti, koja mora biti potpuno bistra. To dokazuje kvantitativnost taloženja. Talog filtriramo kroz papirni filter, te ga zatim više puta isperemo sa destilisanom vodom zakišljenom sa nekoliko kapljica konc. HNO_3 . Isprani talog speremo potom pažljivo sa destilisanom vodom sa filtra u čašu, a preostale deliće taloga na filteru polijemo sa konc. NH_3 da i taj isteče u čašu za talog. Filter više puta polijemo sa konc. amonijakom, da bi tako sigurno bio rastvoren sav srebrov kobalticijanid, te ga potom još nekoliko puta isperemo sa destilisanom vodom. Zatim dolijemo taloga u čašu još toliko konc. amonijaka, da se talog sasvim rastvori. Amonijakalni rastvor srebrovog kobalticijanida potom taložimo sa kalijum-jodidom u malom suvišku. Nato dolijemo još toliko konc. sirćetne kiseline, da nestane miris amonijaka, dobro promešamo i posle kraćeg vremena filtriramo iztaloženi AgJ. Talog filtriramo kroz filterni lončić, isperemo ga nekoliko puta sa destilisanom vodom zakišljenom azotnom kiselinom i osušimo na

TABELA IV.

Br.	$K_3Co(CN)_6$ g	Volumen ccm	HNO_3 konc. ccm	AgJ g	$Co(CN)_6$		Difer. %
					odred. g	izračun. g	
14	0,3822	150	2	0,8100	0,2473	0,2473	+ 0
15	0,2932	150	2	0,6191	0,1891	0,1897	—0,32
16	0,5073	150	2	1,0714	0,3272	0,3282	—0,26
17	0,2615	150	2	0,5527	0,1688	0,1691	—0,18
18	0,1206	50	1	0,2555	0,0780	0,0780	+ 0
19	0,0992	50	1	0,2095	0,0640	0,0641	—0,16
20	0,8493	250	4	1,7967	0,5487	0,5494	—0,13
21	0,0244	30	0,5	0,0517	0,0158	0,0158	+ 0

120—130° do konstantne težine. Filtrisanje, ispiranje i rastvaranje srebrovog kobalticijanida, te taloženje i filtrisanje AgJ ne traje niti kod većih količina kobalticijanida više od jednog i po do dva časa. Tabela IV nam pokazuje rezultate te metode. Rezultati su sasvim zadovoljavajući. Mala negativna greška je prouzrokovana verovatno pripajanjem taloga na staklo čaše, zbog čega ga kod nekih pokusa nije bilo moguće sasvim kvantitativno smestiti u filtarni lončić.

C. Argentometrijsko odredjivanje $Co(CN)_6$ -jona.

1. Titracija do bistrе таčke.

Pri taloženju kobalticijanid-jona sa srebrovim nitratom opazili smo, da se talog toliko vremena ne luči iz tečnosti, dok se u rastvoru nalaze još neistaloženi $Co(CN)_6$ -joni. Međutim, već sasvim mali suvišak Ag-jona je dovoljan, da iz mlečno-belog rastvora trenutno koagulira talog, koji se oštro luči od sasvim bistrе tečnosti nad njime. Tačku pak koagulacije odnosno razbistrenje tečnosti je moguće vrlo oštro opaziti. Zato smo je pokušali upotrebiti za indicaciju ekvivalentne таčke pri argentometrijskoj titraciji kobalticijanid-jona. Sličnu indicaciju sa titracijom na bistrу таčku su upotrebili A. Lottermoser, W. Seifert i W. Forstmann¹⁾, te J. M. Kolthoff²⁾ za argentometrijsko određivanje jodid-jona.

Rastvoru kalijum-kobalticijanida, koji je bio u uskoj i visokoj čaši, dolivali smo polako iz mikrobirete 0,1 n $AgNO_3$. Tečnost u čaši smo za vreme dodavanja titarnog rastvora in-

¹⁾ Kolloid-Ztschr. **36**, 230 (1925). ²⁾ Ztschr. f. anal. Chem. **70**, 385 (1927).

tenzivno mešali sa motornom mešalicom. Posle prvoga dodatka srebrovoga nitrata tečnost je sasvim providna i bistra. Posle daljeg dolivanja titarne tečnosti pak ona postaje prozračno opalescentna i konačno mlečno bela, neprovidna, ali se talog ipak još ne izlučuje. U neposrednoj pak blizini ekvivalentne tačke prouzrokuje kapljica srebrovog nitrata odjednom koagulaciju taloga. Tečnost nad talogom je najpre još u nekoliko mutna. Ali nakon dodatka jedne ili dve kapljice srebrovog nitrata i dobrog mešanja postaje tečnost nad talogom sasvim bistra.

U tabeli V navedeni pokusi nam pokazuju početak koagulacije taloga i tačku kada se tečnost nad talogom sasvim raz-

TABELA V.

10 ccm = 0,1101 g $K_2Co(CN)_6$ 0,1 n $AgNO_3$, $f = 1,0182$

Br.	ccm	Volumen ccm	Ostali dodatci	Početak koag. ccm	Bistra tačka ccm	Teoret. potrošnja ccm	Difer. %
22	10	50	—	9,75	9,78	9,77	+0,10
23	10	100	—	9,86	9,88	9,77	+1,13
24	10	150	—	9,95	9,98	9,77	+2,15
25	10	200	—	10,00	10,08	9,77	+3,17
26	10	350	—	10,52	10,55	9,77	+7,99
27	10	200	0,4 g KNO_3	9,82	9,84	9,77	+0,72
28	10	200	0,32 g NH_4NO_3	9,82	9,84	9,77	+0,72
29	10	200	0,005 g $Ba(NO_3)_2$	9,82	9,92	9,77	+1,54

bistri. Iz tabele se vidi, da bistra tačka titracije zavisi od koncentracije rastvora kao i od prisutnosti drugih elektrolita. Kod 0,1 do približno 0,01 n rastvora kobalticijanida bistra se tačka nalazi u neposrednoj blizini ekvivalentne tačke. Kao što se vidi iz tabele VI moguće je u takvom slučaju upotrebiti bistru tačku za indicaciju titracije, jer u tom slučaju pogreška ne premaša 1,2%. U više razredjenim rastvorima rezultati su manje povoljni, kao na pr. pri 0,003 n rastvoru, gde je pogreška oko 8%, pa je zato rezultat neupotrebljiv. Na položaj bistre tačke znatno utiču prisutni elektroliti. Rezultati su u tome slučaju u nekoliko povoljniji pa ipak je mnogo teže odrediti tačku potpunog razbistrenja tečnosti nego li kod čistih rastvora kobalticijanida. Tu ne nastupa koagulacija taloga tek pred bistrom tačkom, nego već mnogo ranije. Bistra tačka je tu znatno manje oštra nego li kod rastvora koji ne sadrže elektrolite.

TABELA VI.

Volumen = 50 ccm

AgNO₃ f = 1,0043

Br.	So	g	0,1 n AgNO ₃ ccm	Co(CN) ₆		Difer. %
				odred. g	izračun. g	
30	Na ₃ Co(CN) ₆	0,2014	17,80	0,1281	0,1281	+0
31	.	0,2522	22,30	0,1605	0,1604	+0,06
32	.	0,3057	27,08	0,1949	0,1945	+0,20
33	.	0,0528	4,73	0,0340	0,0336	+1,19
34	K ₃ Co(CN) ₆	0,1006	9,07	0,0653	0,0651	+0,31
35	.	0,1965	17,71	0,1275	0,1271	+0,31
36	.	0,0560	5,04	0,0363	0,0363	+0
37	.	0,3066	27,58	0,1985	0,1984	+0,05

Kod izvanrednih koloidnih svojstava srebrovoga kobalticijanida moglo se očekivati, da bi za argentometrijsku titraciju bili upotrebljivi naročito adsorpcijski indikatori. Dotični pokusi su pak pokazali, da su ti indikatori — u skladu sa opažanjima A. Uzel-a i B. Ježek-a¹⁾ — praktično neupotrebljivi. Jedini indikator, koji bi prema našim istraživanjima možda došao u obzir, jeste Eosin-Na. Pomoću savršenijeg rastvora te titracije na istu nijansu boje, moguće je postići tačnost do 0,2%, ali ta metoda nema praktične vrednosti.

2. Titracija po Mohr-u.

Argentometrijsku titraciju Co(CN)₆-jona s upotrebom K₂CrO₄ kao indikatora, opisao je, kao što je već spomenuto, C. D. Braun²⁾. Prema R. Uzel-u i B. Ježek-u titracija kobalticijanid-jona po Mohr-u daje najpouzdanije rezultate. Spomenuti autori upotrebljavali su pri svojim ispitivanjima 0,1 norm. rastvor kobalticijanida, koji su titrisali sa 0,1 norm. AgNO₃. Zbog malih volumena sa kojima su operisali, indikatorska pogreška bila je tako mala, da su je mogli zanemariti. Pitanje je sada: kako se ponašaju vrlo razređeni rastvori kobalticijanida? Kao što je poznato, titrirna greška, prouzrokovana indikatorom, raste sa rastućim volumenom rastvora, koji titrišemo. Prema J. M. Kolthoff-u³⁾ i drugim autorima najbolji je dodatak 1—2 ccm 5%-nog rastvora kalijum-hromata na 100 ccm rastvora. Rastvor je prema tome 5.10⁻⁸ molaran s obzirom na hromat. Pošto je produkt rastvorljivosti srebrovoga

¹⁾ l. c. ²⁾ l. c. ³⁾ J. M. Kolthoff, Die Massanalyse. 2. Teil, str. 203.

hromata na sobnoj temperaturi 2.10^{-12} , rezultira teoretska osetljivost takvog rastvora prema srebrovome jonu oko 2.10^{-5} norm., što odgovara 0,02 ccm 0,1 norm. AgNO_3 . Praktično je pak moguće opaziti prekoračenje produkta rastvorljivosti i s time spojenu prvu promenu indikatora kod nekih viših Ag-koncentracija. Kolthoff navodi za to vrednost $3-4.10^{-5}$, koja odgovara 0,03—0,04 ccm 0,1 norm. AgNO_3 rastvora.

Kod naših pokusa, koje smo izvršili pri dnevnoj svetlosti i pri intenzivnom mešanju sa motornom mešalicom, bilo je moguće opaziti prvu promenu indikatora nakon dodatka sledećih količina 0,1 norm. AgNO_3 navedenih u tabeli VII.

TABELA VII.

Dodatak indikatora: 1 ccm 5%-nog rastvora K_2CrO_4 na 100 ccm.

Volumen rastvora	50	100	150	200	350
Potrošnja AgNO_3 ccm	0,03	0,04	0,05	0,06	0,09

Iz toga se vidi, da indikatorska greška kod većih volumena postaje osetna, te je zato potrebno uzeti u obzir primernu korekturu.

U sledećim pokusima tabele VIII istraživali smo upliv volumena rastvora na tačnost titracije. U tu svrhu smo se poslu-

TABELA VIII.

0,1 n AgNO_3 $F=1,0182$

Br.	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$		Volumen ccm	0,1 n AgNO_3 ccm	$\text{Co}(\text{CN})_6$		Difer. %
	ccm	g			odred. *) g	izračun. g	
43	10	0,1101	50	9,83	0,0715	0,0712	+0,42
44	10	0,1101	100	9,88	0,0718	0,0712	+0,84
45	10	0,1101	150	9,90	0,0719	0,0712	+0,98
46	10	0,1101	200	9,93	0,0720	0,0712	+1,12
47	10	0,1101	350	10,03	0,0725	0,0712	+1,83
48	10	0,0701	50	6,27	0,0455	0,0453	+0,44
49	10	0,0701	100	6,30	0,0457	0,0453	+0,89
50	10	0,0701	150	6,33	0,0458	0,0453	+1,10
51	10	0,0701	200	6,35	0,0460	0,0453	+1,54

*) Korektura za indikator je uzeta u obzir.

žili 0,1 n odnosno oko 0,05 n rastvorom kalijum-kobalticijanida, koji smo nakon razrjeđenja na različite volumene titrisali sa 0,1 n AgNO_3 . Rastvor, koji se je nalazio u uskoj i visokoj čaši, nakon dodatka kalijum-hromata (1 ccm 5%-nog rastvora na 100 ccm tečnosti), titrisali smo sa 0,1 n AgNO_3 , koji smo dolivali pomoću mikrobirete. Tokom dolivanja titarne tečnosti intenzivno smo mešali motornom mešalicom i posmatrali prvu promenu boje tečnosti prema istome volumenu destilisane vode sa istom količinom indikatora. Prelaz boje je vrlo oštar, te ga je moguće odrediti sa tačnošću jedne kapljice (oko 0,02 ccm).

Kao što se vidi iz tabele VIII rezultati su u svim primerima u nekoliko viši od teorijske vrednosti. Nadalje se može opaziti, da se greška povećava sa rastućim volumenom rastvora. Pa ipak je moguće titrisati i 0,003 n rastvora kobalticijanida s tačnošću oko 2%.

U tabeli IX su navedeni rezultati titracije kalijum- odnosno natrijum-kobalticijanida po M o h r-u. Odmerena količina soli, koja se nalazi u malom Erlenmeyeru rastvori se u toliko dest. vode, da je rastvor oko 0,1 n. Nakon dodatka 1 ccm indikatora, uz neprestano mešanje, titriše se sa 0,1 n AgNO_3 do prve vidljive promene žute boje. Kao što ukazuju brojevi tabele, rezultati su vrlo dobri, jer greške ne prelaze 0,30%.

TABELA IX.

0,1 n AgNO_3 , $f = 1,0043$

Br.	So	g	Volumen ccm	0,1 n AgNO_3 ccm	Co(CN)_6		Difer. %
					odred. g	izračun. g	
52	$\text{K}_3\text{Co(CN)}_6$	0,0983	10	8,86	0,0637	0,0636	+0,16
53	"	0,2278	20	20,44	0,1471	0,1474	-0,20
54	"	0,2993	30	26,87	0,1934	0,1936	-0,10
55	"	0,1491	15	13,42	0,0966	0,0965	+0,10
56	"	0,2592	25	23,33	0,1679	0,1679	+0
57	$\text{Na}_3\text{Co(CN)}_6$	0,3195	30	28,28	0,2035	0,2032	+0,15
58	"	0,1574	15	13,90	0,1001	0,1001	+0
59	"	0,1942	20	17,15	0,1234	0,1235	-0,08
60	"	0,2511	25	22,13	0,1593	0,1597	-0,25

Kao što je poznato, argentometrijsko određivanje halogenida prema M o h r-u je u kiselim rastvorima neizvodljivo, zbog rastvorljivosti srebrovog hromata. K o l t h o f f preporučuje u

takvim slučajevima neutralizaciju kiseline sa kalijum- ili natrijum-bikarbonatom a potom titraciju po Mohr-u.

Ispitali smo zato uticaj količine bikarbonata na tačnost titracije kobalticijanida. Pokazalo se je, da natrijum-bikarbonat u količinama do 1 g na 100 ccm rastvora ne utiče na rezultat. Kod većih količina pak postaje prelaz indikatora nejasan, te time i rezultati netačni.

3. Elektrometrijska titracija.

Prema A. Uzel-u i Ježek-u¹⁾ rezultati potencijometrijske titracije kobalticijanida sa AgNO_3 u nekoliko su niži od teoriske vrednosti. Oni tumače tu činjenicu adsorpcijom Co(CN)_6 -jona na srebrovom kobalticijanidu. Zbog toga nastaje najveća strmina potencijalne krive nešto pred ekvivalentnom tačkom. Naime, oni su dokazali, da talog — koji se stvara pri taloženju kalijum-kobalticijanida sa onoliko AgNO_3 - rastvora da nastaje maksimum strmine potencijalne krive — sadrži više kobalta nego što to odgovara odnosu $\text{Ag}:\text{Co}$ u čistom $\text{Ag}_3\text{Co(CN)}_6$. Ta je razlika prouzrokovana adsorpcijom Co(CN)_6 -jona na talogu. Konstatovali su, da je razlika prema teorijskoj potrošnji AgNO_3 rastvora oko — 2,3%. Te razlike su se pokazale kod titracije oko 0,1 n rastvora kobalticijanida sa 0,1 n AgNO_3 .

Zanimljivo bi pak bilo posmatrati ponašanje vrlo razredjenih rastvora kobalticijanida. Moglo bi se očekivati, da će greške, prouzrokovane adsorpcijom, biti manje zbog veće razredjenosti.

U tu svrhu smo izvršili seriju potencijometrijskih titracija različito razredjenih rastvora $\text{K}_3\text{Co(CN)}_6$ sa 0,1 n AgNO_3 . Titraciju smo vršili po metodi Behrend i Böttger²⁾. Za relacijsku elektrodu smo upotrebljavali zasićenu kalomel-elektrodu, a za indikator-elektrodu parče srebrnog lima. (Kahlbaum pro analysi). Za vezu je služio elektrolitski ključ napunjen zasićenim rastvorom K_2SO_4 . Potencijalnu diferenciju smo merili kompenzacijskom metodom sa aparaturom po A. Trénel-u (Acidimeter) direktno u milivoltima. Tokom dolivanja titarne tečnosti mešali smo intenzivno motornom mešalicom. Poten-

¹⁾ l. c. ²⁾ Prema E. Müller, Die elektrometrische Massanalyse, 5. Aufl. 1932, str. 73.

cijale smo čitali posle dva minuta nakon dodataka. Tačku najveće strmine odredili smo po metodi Hahn—Frommer¹⁾.

TABELA X

AgNO ₃ 0,1 norm. cc m	Volumen							
	50 ccm	100 ccm	200 ccm	350 ccm	700 ccm	1000ccm	1200ccm	
	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV	$\frac{\Delta P}{\Delta c}$ mV
6,00	203	207	217	221	225	239	249	
6,10	208	215	224	226	226	244	255	
6,15	14 215	12 221	10 229	4 230	2 227	12 250	10 260	
6,20	34 232	26 234	18 238	10 235	8 231	14 257	10 265	
6,25	96 280	80 274	72 274	26 248	28 245	40 277	36 283	
6,30	62 311	74 311	84 316	72 284	42 266	46 300	44 305	
6,35	68 345	46 334	42 337	56 312	28 280	16 308	28 319	
6,40	40 365	30 349	14 344	34 329	34 297	18 317	18 328	
6,45	376	360	354	339	306	324	337	
Tačka najveće strmine ccm	6,23	6,25	6,26	6,29	6,28	6,26	6,27	
Ekviv. tačka ccm	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	
Difer. %	— 2,20	— 1,88	— 1,73	— 1,25	— 1,41	— 1,73	— 1,57	

Kao što se vidi iz tabele X nastaje najveća strmina potencijalne krive u svima slučajevima pred ekvivalentnom tačkom, no ipak se može opaziti kod veće razrednosti nekoliko manjih grešaka, koje još uvek zaostaju za 1,30% od teorijske vrednosti. I pored u nekoliko blažih nagiba potencijalne krive, čak i kod vrlo razredjenih rastvora (0,0004 n) potencijalni skok je izrazit i oštar.

Uticaj pak različitih elektrolita na tok potencijalne krive biće predmet sledećih naših istraživanja, čije ćemo rezultate uskoro objaviti.

¹⁾ Ztschr. phys. Chem. A. **127**, 1 (1927).

Izvod.

U ovim našim eksperimentalnim istraživanjima mi smo studirali upotrebljivost teško rastvorljivoga $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ za kvantitativno određivanje $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona. Za rastvorljivost $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ na sobnoj temperaturi konstatovali smo vrednost oko $1 \cdot 10^{-6}$ mol/litar.

Gravimetrijsko određivanje $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona u obliku srebrovog jedinjenja sušenog na 105° , daje dobre rezultate ako se taloži u slabo azotno-kiselom rastvoru sa malim viškom Ag-nitrata. Filtrisanje i ispiranje pak većih količina više ili manje sluzavog taloga je pri upotrebi filtarnih lončića vrlo dugo-trajno. Opisali smo metodu po kojoj je moguće uspešno odrediti i veće količine kobalticijanida u obliku AgJ i to u srazmerno vrlo kratkom vremenu.

Izrazito koloidna svojstva, koja pokazuje srebrov talog, pokušali smo upotrebiti za argentometrijsko određivanje $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona, titracijom do bistre tačke. Konstatovali smo uslove pod kojima taj način titracije daje upotrebljive rezultate.

Dalje smo studirali argentometrijsku titraciju kobalticijanida prema Braun-u. Konstatovali smo, da su rezultati titracije 0,1 n rastvora $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona vrlo pouzdani, što je u skladu sa istraživanjima A. Uzel-a i B. Ježek-a. Kod jače razređenih rastvora oštrina titracije je manja i pored u obzir uzete indikatorske greške.

Potencijometrijska titracija kobalticijanida u kalijevoj soli daje preniske rezultate, što je isto u skladu sa opažanjima imenovanih autora. Mi smo konstatovali, da se ta greška, koja je prouzrokovana adsorpcijom $\text{Co}(\text{CN})_6$ -jona na srebrovom talogu, kod jače razređenih rastvora u nekoliko smanji, no ipak i titracija 0,0004 n rastvora kalijum-kobalticijanida daje rezultat, koji je još uvek u nekoliko niži od teorijske vrednosti.

Zusammenfassung.

Die quantitative Bestimmung des Kobaltihexacyanids

von
L. Guzelj.

In der vorliegenden experimentellen Arbeit wurde die Verwendbarkeit des schwerlöslichen $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ für die quantitative Bestimmung des $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Ions geprüft. Die Löslichkeit des Silberkobaltihexacyanids bei Zimmertemperatur wurde zu rund $1.10 \cdot 10^{-6}$ Mol/l gefunden.

Die gravimetrische Bestimmung des Kobalticyanids in Form von bei 105° getrockneten Silbersalzes gibt gute Resultate, falls aus schwach sapterischer Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitrat gefällt wird. Die Bestimmung von grösseren Mengen Kobalticyanids ist, wegen der gallertigen Beschaffenheit des Silberniederschlags, mit grossem Zeitverlust verbunden, wenn zur Filtration Filtertiegel verwendet werden. Weiterhin wurde eine gravimetrische Methode beschrieben, bei der auch grössere Mengen Kobalticyanids mit gutem Erfolg in verhältnissmässig kurzer Zeit bestimmt werden konnten.

Die kolloiden Eigenschaften, welche das Silberkobalticyanid zeigt, versuchten wir für eine argentometrische Bestimmung — durch Titration bis zum Klarpunkt — zu verwenden. Die Bedingungen, bei welchen diese Methode richtige Resultate liefert, wurden bestimmt.

Die argentometrische Titration des Kobalticyanids nach Braun wurde untersucht. Im Einklang mit den Untersuchungen von A. Uzel und B. Ježek fanden wir, dass die Resultate bei der Titration von 0,1 n Lösungen sehr zuverlässig sind. Bei stärker verdünnten Lösungen wird die Titration, trotz Beachtung des Indikatorfehlers, unscharf.

Die potentiometrische Titration des Kaliumkobalticyanids mit Silbernitrat gibt nach A. Uzel und B. Ježek zu niedrige Resultate, was bestätigt werden konnte. Der durch die Adsorption von $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Ionen verursachte Fehler vermindern sich etwas bei grösseren Verdünnungen; doch findet man auch bei der Titration von 0,0004 n Lösungen noch immer etwas von den theoretischen abweichende Werte.

Kemijski institut Univerziteta Kralja Aleksandra I u Ljubljani.

Примљено 3 октобра 1938 год.

Kemijska analiza Marijinog vrela u Gaberniku

od

Stanka Miholića

Marijino vrelo spada u grupu kiselica, koja se sjevero-zapadno od Rogaške Slatine prostire na područjima općina Gabernika i Kostrivnice, a leži na $40^{\circ}16'18''$ sjev. širine i $15^{\circ}34'37''$ ist. dužine od Greenwicha (Cf. specijalnu kartu 1:75.000 br. 5455). Visina nad morem mjerena kompenziranim aneroid-hipsometrom iznaša 296 m.

Vrelo otkriveno je g. 1836. Iste je godine izgrađen okrugao bunar dubok 3.90 m, promjera 1.50 m, a nad bunarom podignuta zidana okrugla zgrada. G. 1847. sagrađena je kuća, u kojoj su se boce punile i spojena hodnikom sa zgradom nad bunarom. Ni kuća, ni kaptaža vrela nisu se od tog vremena bitno izmijenili, ali je zato vrelo nekoliko puta promijenilo svoje ime. Prvi mu je vlasnik grof Antun Attems dao ime „Gornje-rogaška kiselica“. Kad je vrelo prešlo u svojinu kneza Alfreda Windischgrätz-a, dobilo je ime „Windischgrätz-ova kiselica“. G. 1915. dao mu je tadanji vlasnik Keller ime „Vrelo cara Franje Josipa“, dok konačno nije vrelo g. 1920. dobilo svoje sadanje ime „Marijino vrelo“. Prvu analizu izveo je g. 1847. Ragsky¹⁾, drugu g. 1904. C. kr. opći zavod za ispitivanje životnih namirnica u Grazu²⁾, a treću g. 1929. S. Miholić³⁾.

Temperatura vode mjerena je 8. augusta 1936. Istoga dana određen je i slobodan ugljikov dvokis, dok je uzorak za analizu uzet 19. aprila 1936. Voda je bistra, bez boje i mirisa, ukusa

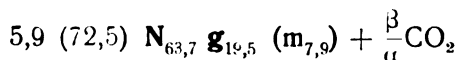
¹⁾ Dr. Raspe, Heilquellenanalysen. 1885, str. 391. ²⁾ Österreichisches Bäderbuch, 1914, str. 270. ³⁾ Гласн. хем. друштва Југ. 2, 47 (1931). U analizi na str. 47. ispala je kod štampanja vrijednost za slobodan ugljikov dvokis (CO₂), koja je tada iznašala 1,477 g u kg.

lužnato slana, reakcije alkalične (lakmus). Iz vode dižu se mjehurići ugljikovog dvokisa.

Metode upotrebljene kod analize opisane su na drugom mjestu⁴⁾. Kod određivanja olova međutim otopljen je talog olovnog sulfata po J. P. Marble-u⁵⁾ u 2 n otopini amonijeva acetata, otopina filtrirana, isparena u staklenoj zdjelici najprije sa dušičnom, a zatim sa sumpornom kiselinom, zdjelica zagrijevana na pješčanoj kupelji, dok se nisu počele dizati teške bijele pare od sumporne kiseline, tekućina zatim prelijeta u odvagnuti lončić od platine, isparena do suha i lončić žaren u električnoj peći kod 450°C do konstantne težine. To je učinjeno zato, što se pokazalo, da je talog olovnog sulfata često onečišćen malim količinama kremičnog oksida.

Kemijski sastav vode prikazuje analiza na str. 203.

Po svom kemijskom sastavu voda ide u red alkalično-saliničnih kiselica. Prema internacionalnoj klasifikaciji vođu karakterizuje sastav: **natrij, sulfat, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija $N/1000 = 150$, Na 47,9, HCO_3 53,9, SO_4 20,6. Reakcija alkalična. Po Kennett-ovoj klasifikaciji spada voda među natronove vode tipa



Usporedimo li ovu analizu sa ranijim analizama: Ragškog iz g. 1847., C. kr. općeg zavoda za ispitivanje životnih namirnica u Grazu iz g. 1904. i S. Miholića iz g. 1929., vidi se, da je kemijski sastav vode kroz posljednjih devedeset godina ostao potpuno konstantan.

Od teških metala javlja se u dominantnoj količini cinak kao i u svim ostalim dosada istraženim vodama pohorskog područja, dok se od drugih metala ističe sadržaj na bakru (0,0000111 g u kg vode), koji se javlja i u drugim vodama jugozapadne grupe pohorskih mineralnih voda⁶⁾. U vezi sa tim nalazom interesantno je istaći, da je R. Drasche⁷⁾ našao u jednom jako raspadnutom andezitu kod Zagaja na južnom obronku Boča halkopirit.

⁴⁾ VPS, 2, 89, 191, 231 (1936) i Apotek. Vjesnik, 19, 589, 629 (1937).

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc., 58, 435 (1936). ⁶⁾ Гласник хем. друшт. Југ., 8, 190 (1937). ⁷⁾ Mitteilungen d. naturw. Ver. f. Steiermark, 17, 35 (1880).

Analiza Marijinog vrela u Gaberniku

Spec. težina: 1.00483 (kod 0°/0°C); Temperatura: 12.6°C				
1 kg vode sadrži:				Preračunano u postotcima krute tvari:
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				
Natrija (Na ⁺)	1.102	47.91	47.91	Na 26.00
Kalija (K ⁺)	0.01226	0.3136	0.3136	K 0.2893
Litija (Li ⁺)	0.000250	0.0360	0.0360	Li 0.0059
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.2941	7.339	14.68	Ca 6.940
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0.1470	6.045	12.09	Mg 3.469
Stroncija (Sr ⁺⁺)	0.006797	0.0774	0.1548	Sr 0.1604
Barija (Ba ⁺⁺)	0.0000058			Ba 0.0001
Mangana (Mn ⁺⁺)	0.0003116	0.0057	0.0114	Mn 0.0074
Cinka (Zn ⁺⁺)	0.0000514	0.0008	0.0016	Zn 0.0013
Olova (Pb ⁺⁺)	0.0000183	0.0001	0.0002	Pb 0.0004
Kositra (Sn ⁺⁺)	0.0000140	0.0001	0.0002	Sn 0.0003
Bakra (Cu ⁺⁺)	0.0000111	0.0002	0.0004	Cu 0.0003
			75.20	Cl 0.5491
				Br 0.0118
				I 0.0002
Aniona:				
Hlora (Cl ⁻)	0.02327	0.6563	0.6563	SO ₄ 23.36
Broma (Br ⁻)	0.000499	0.0062	0.0062	CO ₂ 38.16
Joda (I ⁻)	0.0000077	0.0001	0.0001	SiO ₂ 0.7603
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0.9900	10.31	20.62	TiO ₂ 0.0010
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	3.289	53.92	53.92	Al ₂ O ₃ 0.0297
			75.20	Fe ₂ O ₃ 0.2487
Koloidalno otopljenih oksida:				100.00
Kretničnog oksida (SiO ₂)	0.03222	0.5343		
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.0000409	0.0005		
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.001260	0.0124		
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.01054	0.0660		
Ukupno:	5.910	127.2		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	4.238			Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Isparni preostatak:	2.241			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	5.218			
Nađeno analizom:	5.183			4.238
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	2.125			

Zusammenfassung

Chemische Analyse der Marienquelle in Gabernik

von

Stanko Miholić

Das Wasser der Marienquelle (früher Ober-Rohitscher Sauerbrunn oder Windischgrätz-Sauerbrunn genannt) in Gabernik, welches von Ragsky im Jahre 1847, von der k. k. allgem. Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Graz im Jahre 1904 und von S. Miholić im Jahre 1929 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, Jodide, Sulfate, Hydrokarbonate, Kieselsäure, Titansäure, Aluminium- und Eisenoxyd. Die neue Analyse stimmt vollkommen mit den früheren überein. Der Vererzung nach entspricht das Wasser dem älteren alpinen Typus an (Vorherrschen von Zn).

Hemljski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

Primljeno 21 februara 1939.

Упоредна испитивања оксидиметричних метода за одређивање хумуса у земљишту

од

О. Љ. Штокера.

Оксидиметричке методе за одређивање хумуса увек су имале велики значај, нарочито у оним случајевима, када је за сразмерно кратко време потребно извршити већи број анализа и када се не тражи тачност које дају методе са сагоревањем (Либиг-ова или Денштет-ова). Све оксидиметричке методе за одређивање хумуса које се данас у лабораторијској пракси употребљавају делимо на две групе: на перманганатне и на хроматне методе. Прва метода употребљава калијум-перманганат а друга калијум-бихромат (или пак смешу калијум-бихромата и концентроване сумпорне киселине). И једне и друге методе прошле су кроз неколико модификација док су добиле данашњи облик.

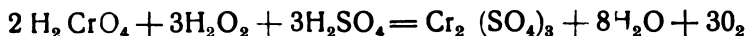
Брзу методу за апроксимативно одређивање хумуса помоћу хромне киселине предложио је у најновије доба S. J. Schoellenberger¹⁾ Калијум-бихромат у смеси са конц. сумпорном киселином служи за оксидацију, а за одређивање утрошене хромне киселине употребљава се 0,2 п раствор Морове соли у присуству дифелин-амина као индикатора.

Schoellenberger-ову методу модификовао је Дегтјарев²⁾. Он место калијум-бихромата употребљава мешавину хром-триоксида (Cr_2O_3) и конц. сумпорне киселине. За титрацију исто тако употребљава 0,2п раствор Морове соли са дифенил-амином као индикатором.

Degtjareff је затим предложио једну замимљиву модификацију те методе т.ј. да се оксидација обавља са том

¹⁾ C. J. Schoellenberger: Soil Science 24 (1927), 65. ²⁾ V. H. Degtjareff: Soil. Science 29. (1930), 239.

смешом хромне киселине у присуству водоник-пероксида према једначини:



За контролу т.ј. да се зна колико је кубних сантиметра бихромата утрошено за водоник-пероксид, служи се са празном пробом (без земљишта). На тај начин разлика, између утрошених кубних сантиметра хромне киселине код празне и код пуне пробе, даје број утрошених кубних сантиметра хромне киселине за оксидацију органске материје у земљишту.

Ова метода која траје само неколико минута била је подвргнута испитивањима Walkley-а и Black-а³⁾, који су установили да метода не одговара захтевима, јер реакције са пробом не одговарају у потпуности теоријској формули Дегтјарева. Исти аутори су предложили једну другу модификацију ове методе. Оксидација по тој модификацији се врши са бихроматом (нормални раствор) на следећи начин:

10 ccm нормалног калијум-бихромата помеша се са земљишном пробом и са 20 ccm конц. сумпорне киселине, затим се смеша греје један минут. После тога надопуни се са дестилованом водом до 150 ccm затим дода се 5 гр. натријум-флуорида у прашку ради заострења титрације и 1 ccm 0.5% дифенил-аминa као индикатора. Титрира се са 0.5n раствором Морове соли до наступа мрке боје. Аутори сматрају да утрошени 1 ccm бихромата одговара 2 mgr. угљеника.

У Чехословачкој Walkley-Black-ову методу испитивао је Смолик⁴⁾, упоредивши са резултатима које даје елементарна анализа по методи сагоревања (Денштет). Резултати су били задовољавајући, само што промена боје код завршетка титрације није била довољна оштра. Због тога су Пелишек и Новак⁵⁾ предложили да се Морова со додаје у вишку и то у таквом, да се добија отворена зелена боја, па затим да се титрира до затворене плаве боје. Они су ову модификацију упоредили са резултатима, што даје Кноп-ова метода у 80 разних земљишта и добивени резултати били су сасвим задовољавајући.

³⁾ A. Walkley A. Black: Soil Sc. 37. (1934), 29. ⁴⁾ L. Smolik Sbornik Česk. Slov. Akad. Zemled. 3, (1933), стр. 26. ⁵⁾ Pelišek-Novak: Sbornik Česk. Akad. Zemled. 1, 57 (1938).

У другу групу метода за одређивање хумуса спадају методе са калијум-перманганатом. То је у првом реду Ишчерек ов-љева метода која се и код нас употребљава. Ишчерек ов-љева метода је такође била подвргнута разним испитивањима а као најважнији услов захтева пажљиво кување не мање од једног сата. Дужина кувања веома утиче на резултате. За илустрацију тога је следећа серија проба које смо кували различито време.:

Мин. кувања: 15'	Хумус у% 1,93	Мин. кувања: 60'	Хумус у % 2,89
30'	2,19	80'	2,98
45'	2,35	100'	2,99

Дакле свакако а циљу веће експедитивности ове методе, потребно је било смањивање време кувања. У том циљу у будимпештанском Педолошком заводу била је од асистента тог завода г. др. Коцман-а разрађена једна метода код које се време кувања смањи на 15 минута Ова је метода била употребљена први пут замо за одређивање хумуса у алкалним екстрактима али је после проширена и на земљишне пробе. Као мерило за просуђивање тачности описаних метода извршена су упоредна одређивања хумуса по овим методама у земљишним пробама у којима је хумус био одређен елементарним анализама. Пробе су добијене љубазношћу проф. др. Жигмонд а⁶⁾ (Будимпешта).

Т а б л и ц а б р . 1.
Резултати елементарних анализа:⁷⁾

Институт	Метода	Бр. проба	Проценти органског угљеника у пробама:								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
Washington	Liebig		0,58	3,02	0,77	17,04	2,77	2,79	2,35	1,95	2,16
Leningrad	Liebig		0,53	3,04	0,70	17,84	2,67	2,70	2,41	1,89	2,06
Ohio	Liebig		0,49	2,72	0,79	18,03	2,65	2,77	2,37	1,92	2,05
Copenhagen	Liebig		0,58	2,85	0,88	17,89	2,75	2,63	1,98	1,80	2,07
Waite	Liebig		0,52	2,94	0,79	17,88	2,76	2,77	2,32	1,90	2,07
Medemblik	Ter Meulen		0,53	2,77	0,77	17,94	2,73	2,69	2,34	1,85	2,04
Groningen	Ter Meulen		0,49	2,86	0,77	17,77	2,61	2,73	2,30	1,75	2,03
Amani	Worsley		0,53	3,17	0,92	18,00	2,77	2,82	2,50	1,92	2,10
Copenhagen	Bombe		0,58	2,98	0,95	17,95	2,74	2,66	(1,62)	1,79	2,05
Waite	Dennstedt		0,52	2,92	0,74	17,79	2,74	2,78	2,31	1,89	2,07
Rothamsted	Ter Meulen		0,53	2,86	0,75	17,88	2,73	2,84	2,32	1,86	2,05
Budapest	Dennstedt		0,48	2,90	0,76	17,92	2,76	2,77	2,36	1,89	2,05
Средња вредн. свих резултата			0,53	2,91	0,80	17,83	2,72	2,74	2,36	1,96	2,07

⁶⁾ Господину проф. др. Жигмонд-у као и г. др. Коцман-у сам веома захваљан за дате пробе као и за стручне савете приликом анализа ⁷⁾ Подаци су узети из: First Report of the organic Carbon Comittee Oxford, 1935.

Пробе су биле узете са следећих места:

Бр. и име проб	Место	Тип земљишта
1. Barmera	Аустралија	Горњи слој јако заслањеног земљишта
2. Roseworthy	"	Аустралијско пустињско земљиште
3. Medemblik	Холандија	Песк. земљиште са остацима љуштура
4. Ohio	Сев. Америка	Горњи слој шумског земљишта
5. Mnyusi	Африка	Тропско земљиште под жбуњем
6. Mađarska	Мађарска	Мађарски чернозем
7. Hortobágy	"	Мађарска слатина
8. Iowa	Америка	Прериско земљиште
9. Ohehe	Африка	Тропско земљиште.

У овим пробама одређен је поново хумус по методи др. Коцман-а, поред првобитног одређивања самога др. Коцман-а из 1935 г. а затим и по методи Walkley-Black са модификацијом Пелишек-Новак-а. Поступак при одређивању био је следећи:

1. Walkley-ова метода. Проби од 0,2 гр. земљишта додато је биретом 10 ссм. норм. калијум-бихромата и 20 ссм. конц. сумпорне киселине (спец. теж. 1,86). Настало је јако самозагревање и проба је остављена један сат ради што боље оксидације. (Према подацима Новак-а дуже стајање од једног сата нема утицаја на резултат). Затим је додавана дест. вода и то до 300 ссм. т.ј. 270 ссм; 5,0 гр. натријум-флуорида у праху и 25 ссм 0,4 н Морове соли и најзад 0,5 ссм. раствора дифенил амина. (0,5 гр. дифенил-амина у 100 ссм. конц. сумпорне киселине и то опрезно сипати у 20 ссм. хладне дестиловане воде).

Раствор добија отворено зелену боју са нешто плаве нијансе. После се приступи титрацији са нормалним бихроматом до прелаза зелене боје у затворено плаву. Број утрошених ссм. бихромата за титрацију помножен са 3 даје садржај угљеника у милиграмима а тај број множен 1,72 даје садржај у хумусу.

2. Коцман-ова перманганатна метода. Проби од 0,2 гр. земљишта додаје се смеша од 20 ссм. сумп. киселине 1:3 и 50 ссм. децинормалног калијум перманганата. Смеша се прави на следећи начин: прво се земљишту додаје толико воде да концентрација раствора буде $n/40$; треба до-

дати 130 ссм. дест. воде. Затим се помоћу бирета додаје сумпорна киселина и најзад калијум-перманганат. После се боца покрије левком и кува при слабом кључању на пламену 15 минута. После кувања остатак перманганата третира се са децинормалном оксалном киселином до губитка боје и титрише на топло поново натраг са перманганатом. Према испитивањима др. Котцман-а 1 ссм. децинормалног перманганата оксидише 0,514 милиграма угљеника. Према томе формула за израчунавање хумуса односно орг. угљеника је:

$$C = \frac{V \cdot 0.000,514 \cdot 100}{P},$$

где је V број утрошених ссм перманганата а P је тежина пробе. Осим тога хумус је одређен у поменутих пробама још и по методи Ишчерек-ов-а према прописима по којима се ради на Пољопривредно-шумарском факултету у Земуну и то на следећи начин: Проба је 0,2 грама, сумпорна киселина је била 1:5, перманганат је било 50 ссм. а дестил. вода 150 ссм. Кување је трајало 80 минута. Резултати ових анализа су изнети у табlici бр. 2.

Таблица бр. 2.

Резултати упоредних анализа:

Бр. пробе	1 Просек из табл. 1.	2 Denstedt	3 Walkley-Black K ₂ Cr ₂ O ₇	4 Kotzman KMnO ₄	5 Iščerekov KMnO ₄
Органски угљеник у процентима:					
1	0,53	0,48	0,53	0,56	—
2	2,91	2,90	2,94	2,95	—
3	0,80	0,76	0,73	0,91	0,85
4	17,83	17,92	17,71	17,50	17,68
5	2,72	2,76	2,71	2,70	—
6	2,74	2,77	2,70	2,63	—
7	2,36	2,36	2,42	2,35	2,40
8	1,86	1,89	2,04	2,12	2,10
9	2,07	2,05	1,87	1,98	2,08

Примедбе:

Стубац 1. Просек из свих резултата елементарних анализа.

Стубац 2. Анализа по Денштету (Котцман 1935 год.).

Ступци 3 и 5. Анализе инж. Штокера (по две паралелне пробе)

1938 год.

Стубац 4. Анализа инж. Штокера (по 4 паралелне пробе) 1938 год.

Приликом анализа примећене су следеће појединости:

1. Воклеј-ова метода је згодна, што она не тражи никакво грејање и пробе се могу оставити за тај сат без надзора док код Коцман-ове методе кување потребује надзор. Али Воклеј-ова метода у погледу оштрине титрације заостаје иза перманганатске методе, пре свега тамно плава боја не појављује се тако брзо и није тако уочљива као губитка боје код перманганата односно појава ружичасте боје. Осим титрисање са дифенил-амином као индикатором није реверзибилно, тако ако смо са титрисањем претерали, онда тешко је натраг титрисати. Значи титрисање треба вршити много опрезније него код перманганата који можемо натраг титрисати колико пута то желимо без утицаја на тачност резултата,

2. Тачност Воклеј-ове методе осетљивија је и у погледу количине утрошеног бихромата при титрацији. То се види из овога: ако претпоставимо да титришемо са бихроматом на оштрину од 0.1 ссм, што значи да плус или минус једне десетине кубног сантиметра бихромата за резултат значи промену од 0,3 милиграма угљеника а то код пробе од 0,2 гр. претставља грешку од око 1%; код перманганата један цео кубни сантиметар значи промену од 0,514 милиграма а то је грешка од око 0,3%. Према томе код бихромате употреба микро-бирете апсолутно је обавезна, што је опет губитак у времену. Ако би се за оксидацију узимао бихромат слабијег нормалитета место нормалног могло би се десити да оксидација не би била толико потпуна као сада.

3. Титар Морове соли је много нестабилнији него титар оксалне киселине јер из испитивања Ва с и љ е в а⁸⁾ се види да се титар једног 0,2 п феро-амонијум-сулфата променио за 12 дана за 0,0022 п, док према Тreadwell-у⁹⁾, ако се на литар оксалне киселине дода 50 ссм. конц. сумпорне киселине титар и после 3 месеци је доста стабилан. Слабу стабилност титра Морове соли и Новак признаје јер наводи да само толико треба спремити колико ће се потрошити за два до три дана, а то значи скоро свакодневно спремање раствора, што је код масовних анализа скоро немогуће.

⁸⁾ К вопросу об общих методах определения гумуса в почве. Почвоведение, 4, 34 (1931). ⁹⁾ F. P. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 1923. стр. 514.

4. Код перманганатне методе одређивање само онда даје довољно тачне резултате ако је за оксидацију потрошено мање од половине перманганата. У противном случају одређивање се понови са већом количином перманганата.

ИЗВОД.

1. Walkley-ова бихроматна и K o t z m a n n-ова перманганатна метода за оксидиметричко одређивање хумуса у земљишту у погледу саме аналитичке тачности имају подједнаке вредности (Таблица 2).

2. И једна и друга метода ако се ради са најмање две паралелне пробе достижу тачност елементарних метода са сагоревањем (Liebig или Dennstädt). (Таблица 1.)

3. У погледу брзине и економичности као и једноставности перманганатна метода има предност пред Воклејевом методом.

Zusammenfassung.

Untersuchungen über die Walkley-Black's Bichromat-Methode und Kotzmanns Permanganatmethode für die oxydimetrische Humusbestimmung im Boden.

von

O. Lj. Š t o k e r.

Die angeführten Methoden sind mit den Elementar-Methoden (:Liebig, Dennstädt :) für Humusbestimmung im Boden verglichen worden. Die Methoden bestehen im Folgenden:

1) Walkley-Black's Bichromatmethode.

Der Probe von 0,2 Gr. wird 10 ccm n Bichromat und 20 ccm cc. Schwefelsäure zugegeben, eine Stunde zur Oxydation stehen gelassen. Nacher wird 270 ccm. Aq. dest. und 5,00 gr. Natriumfluorid, wie auch 0,5 ccm, Dipfenilamin zugegeben. Ausserdem wird noch dazu Mohrsalz 0,2 n im Überschuss hinzugegeben und mit Bichromat zurücktitriert.

1 ccm n Bichromat = 3 miligramm C.

2) Kotzmann's Permanganat-Methode.

Der Probe von 0,2 gr. wird 20 ccm. Schwefelsäure (1:3) 130 ccm. Aq. Dest. 50 ccm. 0,1 n Permanganat zugegeben. 15 Minuten Kochen dann mit 0,1 n Oxalsäure titriert.

1 ccm. 0,1 n Permanganat = 0,514 Miligramm C.

Anlässlich der Analysis sind folgende Einzelheiten bemerkt worden.

Die Werte der beiden Methoden hinsichtlich der analytischen Genauigkeit sind gleich. Wenn wir sie in mehrerer Parallelproben verwenden, erreichen dieselben die Genauigkeit der Elementar-Methoden (Liebig - Dennstädt).

Mit Rücksicht auf die Billigkeit, Einfachkeit und Raschheit hat die Kotzmanns - Methode den Vorteil.

Из Педагошког института пољопривредно-шумарског факултета Универзитета у Београду.

Примљено 4 октобра 1938 год.

Из Хемиског друштва Кр. Југославије.

10-годишњица од смрти д-ра Александра Зега

бив. председника Хемиског друштва.

Поводом 10-годишњице од смрти др. Александра Зега дугогодишњег секретара и председника нашега друштва, одржана је комеморативна седница Хемиског друштва Кр. Југославије, Београд, на дан 12 априла 1938 год. у свечаној сали Техничког факултета. Свечаној седници присуствовало је око 180 чланова друштва и поштоваоца пок. др. А. Зега.

Седницу је отворио председник београдске секције г. проф. Душан Томић и пре преласка на дневни ред прочитао поздравне телеграме другова и поштоваоца пок. др. А. Зега упућене Хемиском друштву, који спречени нису могли лично да присуствују комеморацији. Телеграми гласе: „Са дубоким поштовањем према нашем неумрлом великом хемичару доктору Зеги, инкарнацији добра и честитости, придружују се комеморацији“ Бијелић, Пашкован хемичари царинарнице — Љубљана; „Слава, вечна успомена Александру Зеги“ конзул Петровић — Женева; „Жалећи што не могу лично присуствовати комеморацији свога драгог тридесетогодишњег друга, пријатеља, кума и ревносног радника у Државној хемиској лабораторији, др. Зега, учествујем у сећању на минуле дане“ др. Кнезмилојковић — Алексинац.

У својој уводној речи, топлим изразима је г. проф. Томић изнео најважније моменте из биографије пок. др. Зега *) и завршио свој говор следећим речима:

„Својим радом др. Зега је стекао леп глас у земљи и иностранству, и многи његови радови још увек су једина грађа за многобројне анализе животних намирница које се обделавају код нас.

О Зеги као другу, колеги, пријатељу могу се написати књиге. О томе ће говорити други. Ја ћу само рећи да нисам никада у животу срео човека код кога није било ни атома себичности, увек пријатељ, искрен пријатељ, свакоме да помогне, свакоме да учини, па макар он сам оскудевао.

Ово велико присуство пријатеља и другова и после 10 година од смрти, доказ је какав је био наш добри чича.

Нека му је слава и хвала“.

*) Детаљна биографија д-ра А. Зега је штампана у Архиву за целокупну хемију и фармацију, књ. 2, св. I (1928).

Затим узима реч др. **Станко Михолић** који је у свом реферату приказао научни рад др. А. Зега:

Научни рад др. А. Зега могли би да поделимо у четири групе: 1. Радови из органске хемије, 2. Анализе животних намирница, 3. Анализе минералних вода и 4. Радови из аналитичке хемије. Готово сви радови изишли су на немачком језику у „Chemiker Zeitung-y“.

Прва група и временски долази на прво место. Органска се хемија баш у то време нарочито у Немачкој и Швајцарској интензивно обрађивала, па није никакво чудо, да су многи Срби, који су седамдесетих и осамдесетих година студирали хемију у Немачкој и Швајцарској (С. М. Лозанић, М. Т. Лекс и др.) своју научну каријеру почињали радовима из органске хемије. Као ђак на кантоналном универзитету у Цириху израдио је Зега у лабораторију проф. V. M e r z-a своју дисертацију, која се састоји из два дела: „Ueber die Einwirkung des p-Toluidins auf Resorcin und Hydrochinon“¹⁾ и „Ueber die Einwirkung des Anilins auf Orcin“²⁾. Рад је синтетичког карактера. Зега је загревао п-толуидин за ресорцином или хидрохиноном у затопљеној стакленој цеви у присуству неког дехидратационог средства (безводни калцијум- или цинк-хлорид) до 260° С. Уз губитак воде дошло је до синтезе и Зега је добио м-оксифенил-п-толиламин, односно п-оксифенил-п-толиламин уз нешто ди-п-толил-м-фенилендиамин, односно ди-п-толил-п-фенилендиамин. Из тих продуката добио је даље деривате вежући базу било са хлороводоничном, мрављом или сирћетном киселином, било опет са разним органским групама. Загревајући на једнаки начин орцин (симетрични диокситолуол) са анилином добио је фенил-м-окситолиламин и дифенил-м-толуилендиамин. И из њих приредио је разне деривате.

Кад је г. 1891 Зега дошао у Београд као општински хемичар и почео да ради у Државној хемиској лабораторији, прилике које је тамо нашао нису биле погодне за теоретски научни рад, па се тако попут својих старијих другова бацио на практичан аналитички рад.

Као општински хемичар нашао се Зега пред једним новим и тешким проблемом. Његов најглавнији задатак била је контрола животних намирница, али да би ту контролу могао савесно да изврши, било је потребно, да има при руци анализе нормалних и исправних животних намирница. Такав приручник је баш некако у то време био издао J. K ö n i g³⁾ и у њему су биле сакупљене анализе свих животних намирница, које су се тада у средњој и западној Европи употребљавале. Потешкоћа је међутим била та, што су се у Србији употребљавале животне намирнице, које су у средњој Европи биле непознате, па према томе од њих нису ни постојале анализе. И Зега се одмах дао на рад, да тај мањак уклони. Колико је то огроман посао био, види се најбоље по томе, што ми ни данас после толиких година и крај многобројних института, који се специјално баве

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie, 33 (1886). ²⁾ Ibid. ³⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

анализама животних намирница, немамо свој „Codex alimentarius“. А Зега је у оно време био у Србији сам!

Од радова из ове групе треба споменути на првом месту студије млечних производа, од којих већина тада у средњој Европи уопште није била позната: „Српски сир“⁴⁾, „Српски посни сир“⁵⁾, „Качкавал“⁶⁾, „Манур“⁷⁾ и „Кајмак“⁸⁾. Даље долази испитивање хлеба, који се у Београду употребљавао⁹⁾ и врло опсежан рад о саставу кукуруза, којим се Зега дотакао и подручја агрикултурне хемије и од кога је само један мали део објављен¹⁰⁾, док је највећи део остао у рукопису. Опсежна су и испитивања поврха: „Пасуљ“ (заједно са др. Кнез-Милојковићем¹¹⁾), „Модри патлиџан (*Solanum melongea* L.“¹²⁾, „Бамња (*Hibiscus esculentus* L.“¹³⁾, „Грашак (*Trappanans* L.“ (заједно са др. Кнез-Милојковићем¹⁴⁾), „Паприка (*Capsicum annuum* L.“¹⁵⁾ и разних гљива (*Agaricus campestris* L.¹⁶⁾, те *A. esculentus* L., *A. arvensis* L., *Lactarius piperatus*, *Coprinus comatus* L.¹⁷⁾. Коначно је Зега испитао и пића: „Водњика“¹⁸⁾ (нека врста кваса са 0,83% алкохола) и „Анисонка“¹⁹⁾ (заједно са Р. Мајсторовићем).

Док је у испитивању животних намирница Зега нашао потпуно ново и необрађено поље, кретао се његов рад на подручју испитивања минералних вода донекле утртом стазом, јер су српске минералне воде пре њега већ испитивали С. М. Лозанић и М. Т. Леко. Тај део рада који је Зега извршио делом сам, а делом у сарадњи са М. Николићем само је мањим делом посебице објављен²⁰⁾, док су већи део тек г. 1922 објавили М. Т. Леко, А. Шчербаков и Х. М. Јоксимовић²¹⁾. Зега је извршио сам врло детаљну анализу минералне воде у Младеновцу (г. 1900), док је у заједници са М. Николићем анализирао следеће минералне воде: Александровац (г. 1904), Брђани (г. 1904), Буџи (г. 1905), Врањска Бања (г. 1900), Врбница Велика (г. 1905), Врњачка Бања (г. 1900), Бака (г. 1905), Жарево (г. 1905), Ивањица (г. 1904), Луково (г. 1905), Милутиновац (г. 1905), Рибарска Бања (г. 1899) и Трепчанска Бања (г. 1904).

Зегин научни рад на подручју аналитичке хемије ишао је у првом реду затим, да нађе методе за испитивање животних намирница, које се могу изводити са једноставним помагалима, али које би у исто време биле и довољно тачне, да могу потпуно да задовоље својој сврси. Да надомести компликовану методику за одређивање Reichert—Meisl-овог броја, он је израдио сличну, али много једностав-

⁴⁾ Chem. Zeitung, 22, № 18 (1898). ⁵⁾ Ibid., 27, № 2 (1903). ⁶⁾ Ibid., 19, № 85 (1895). ⁷⁾ Ibid., 24, № 25 (1900). ⁸⁾ Ibid., 21, № 6 (1897). ⁹⁾ Ibid., 25, № 51 (1901). ¹⁰⁾ Ibid., 23, № 51 (1899). ¹¹⁾ Ibid., 25, № 37 (1901). ¹²⁾ Ibid., 22, № 92 (1898). ¹³⁾ Ibid., 24, № 81 (1900). ¹⁴⁾ Ibid., 25, № 5 (1901). ¹⁵⁾ Ibid., 35, № 6 (1911). ¹⁶⁾ Ibid., 24, № 27 (1900). ¹⁷⁾ Ibid., 26, № 1 (1902). ¹⁸⁾ Ibid., 22, № 76 (1898). ¹⁹⁾ Ibid., 23, № 75 (1899). ²⁰⁾ Споменик Српске Кр. Акад. XL (1902). ²¹⁾ М. Т. Леко, А. Шчербаков, Х. М. Јоксимовић, Лековите воде у Кр. СХС, 1922.

нију методу²²). Да избегне употребу рефрактометра, описао је микро-методу, којом се могу разне врсте масти (маслац, свињска маст, лој, маргарин) да распознају према разним кристалним формама, које се излучују, кад растопљену маст охладимо смешом етра, алкохола и сирћетне киселине (100%)²³). Уобичајену методу одређивања једног броја подвргао је критици и показао је, да се једни број стајањем умањује²⁴). Са К. Н. Тодоровићем дао је модификацију Baudoin-ове реакције за доказивање сезамовог уља у маслиновом уљу²⁵). Кад је пак за време аустријске окупације г. 1916 у импровизираном лабораторију морао да врши анализе млека без потребне апаратуре, израдио је заједно са Л. Зегом једноставну методу за одређивање масти у млеку без употребе центрифуге²⁶). Осим тога описао је методу за испитивање ракије²⁷), за колориметријско одређивање жељеза²⁸) и за одређивање потрошње калијум-перманганата у водама за пиће²⁹), те методу за одређивање вискозитета код минералних уља³⁰). Како је Зега уз хемиске анализе вршио и бактериолошка испитивања, имамо од њега и два рада са тога подручја: „Апарат за узимање проба воде ради бактериолошког испитивања“³¹) и „Једна хромогена бактерија“³²).

Најплодније раздобље Зеговог рада у доба његовог бављења у Државној хемиској лабораторији (1891—1906 и поново 1916—1922), за које је време написао или објавио 38 радова. Из Царинске лабораторије (1906—1909 и поново 1922—1925) потичу два рада („Прилог познавању чистог маслиновог уља, које показује Baudoin-ову реакцију“ и „Прилог одређивању масти у млеку“, које је уједно и његов последњи рад), а из Општинске лабораторије (1909—1914) један („О лаприци“).

О раду др. А. Зеге у Српском хемиском друштву, чији је ревносан члан био од дана његовог оснивања па све до своје смрти говорио је г. проф. Милоје Стојиљковић:

При оснивању С.Х.Д., на збору наших хемичара у Београду од 15.9.1897 год., Зега је имао врло активног учешћа, као врло марљив члан и стручан радник поглавито на Аналитичној хемији. Његови многобројни радови објављени су и запажени код нас (у „Наставнику“, „Просветном Гласнику“, „Тежаку“) и на страни (у „Chemiker Zeitung-у“ Цирих). Он је у томе друштву провео на раду 30 година, као редовни члан (до 1907), претседник (до 1912) и претседник (до 1927). У току тих 30 година Зега је био хемичар царинарнице и Министарства народног здравља.

На редовним седницама С.Х.Д. Зега је саопштио 22 своја стручна и научна рада, од којих су већина физичко-хемиске анализе животних намирница. Резултати његових испитивања детаљно су на-

²²) Chemiker Zeitung. 19, № 23 (1895). ²³) Ibid., 23, № 29 (1899).
²⁴) Ibid., 23, № 57 (1899). ²⁵) Ibid., 32, № 12 (1909). ²⁶) Ibid., 47, № 58 (1922).
²⁷) Ibid., 25, № 75 (1901). ²⁸) Ibid., 17, № 85 (1893). ²⁹) Ibid., 18, № 1 (1894).
³⁰) Ibid., 26, (1902). ³¹) Ibid., 18, № 59 (1894). ³²) Ibid., 27, (1903).

ведени у „Архиву за целокупну хемију и фармацију“ књ. 2, св. 1 (1928).

Из ових испитивања види се како је др. Зега добар и марљив испитивач, поглавито животних намирница, човек солидног знања и велике делатности. Он излаже тачно и критички своје аналитичке радове, поредећи своје резултате са другима код сличних страних анализа. Поред анализа наших животних намирница, он наводи народна јела и пића, која се од њих праве, као и начин њиховог добивања.

Живот и дела племенитог Зеге, као плодног радника и омиљеног човека у нашем друштву, оставиће у нама трајну и врло пријатну успомену.

Дугогодишња сарадница пок. др. А. Зеге, г-ца Даница Бајић, хемичар општинске лабораторије, приказала је рад др. Зеге у тадашњој Општинској хемиској лабораторији:

Да бих дала што вернију слику о раду мога првога шефа и учитеља својим млађим колегама, а освежила успомене његовим старијим колегама и сарадницима, ја сам замолила докторову кћер, г-цу Зегу за податке о докторовим ранијим радовима и она је била љубазна да ми стави на расположење докторову личну архиву из које дајем важније моменте његовога огромнога рада од дана ступања на дужност као општинског хемичара, а то је било 1 маја 1891 г.

Доктор је дошао из Цириха, где је већ 3 године радио као асистент на пољопривредној станици и поред тога замењивао управника општ. лабораторије др. Вертингера, као и др. Волфа проф. универзитета на техн. факултету.

Доктор је дакле дошао са стеченим не само знањем већ и искуством, које није било незнатно што се види из његове умешности при радовима још тих првих година.

Др. Зега био је постављен за општ. хемичара, али да ради у Држ. хем. лабораторији, пошто општина није имала своје лабораторије.

Управник Држ. лабораторије био је др. Марко Леко, који је био и одборник општински, и др. А. Зега је поред дужности општ. хемичара вршио и дужност помоћника држ. хемичара, и радио и друге послове које му је Управник додељивао.

Држ. лабораторија била је још тада веома пространа и врло добро уређена, те се посао развијао сваког дана све више и више.

Један мали протокол од септембра 1891 до јуна 1893 садржи око 1862 анализе, које је др. Зега сам својом руком заводио и резултате исписивао.

Интересантно је видети колико је још тада пристизало разноврсног материјала за анализу. Ту је било млека, обичних и минералних вода, вина, брашна, млечних производа, сирћета, ракије, бонбона, бозе, кокица, меда, све врсте зачина, уља за јело, машинских уља, хартије за цигарете, лажног новца, свећа, сапуна и др.

Међу анализама из 1893 год. налази се велики број анализа вина, код којих је одређивао алкохол, екстракт, пепео, хлор, фосфор-

ну киселину, ацидитет, танин, шећер, сахарни, и по неки пут и глицерин.

У фебруару 1893 год. nailазимо на 13 овако лепо изведених анализа, поред 15 других ситних и две комплетне анализе пијаћих вода.

Ови подаци извађени су из протокола Општ. хемичара, пошто је Држ. лабораторија имала засебан протокол.

И кроз тај протокол провејава Докторова духовитост.

У рубрици од кога је предмет, стоји на једном месту: „А Бог ће га знати или од мене или од неке непознате госпе“.

У Држ. лабораторији вршиле су се анализе за све држ. установе, које нису имале своје лабораторије, за Управу монопола, за Мин. пољопривреде, за Царинарницу и др.

Много се пажње обраћало на контролу млека, које је одмах, ако би било неисправно, просипано на улицу пред лабораторијом.

Један веома значајан период његовог рада у то време био је рад на Белим водама, на Макишу. Он би по читаве дане проводио са стручњацима и радницима на терену око резервоара, бунара и филтрова, коригујући све техничке и хемиске недостатке. Вршио је експерименте на самом терену, узимао пробе из бунара, са филтрова, из шахтова, доносио у лабораторију и ту вршио хемиске и бактериолошке анализе. Излазио би врло често на Макиш и по лепом и по ружном времену, и лети и зими, а није тада било лако радити. Уместо угодних затворених аутомобила и асфалтираних путева, доктор је добијао отворен фијакер са неким замореним општинским коњем.

Осим ових анализа из Макиша др. Зега је анализирао и многобројне бунарске воде. У оно време још је много бунара било у употреби. Вршио је увек обично хигијенску и бактериолошку анализу, а целокупну хемиску анализу с времена на време.

Поред свакодневног посла, који никад није био незнатан др. Зега би увек налазио времена да ради и испитује оно што га је нарочито интересовало. Око 35 радова одштампаних и објављених у нашим и страним часописима доказ је једног плодног рада као и безброј мањих и већих реферата сваковрсних анализа на седницама Хемиског друштва.

Говорећи о раду др. Зега вредно је напоменути какав је био при раду. Увек је носио радничку кецељу (ону праву обућарску), мантил никада није волео нити га је носио. Др. Зега је имао златне руке. Чега год би се прихватио било је спретно и елегантно. Велика је реткост била да др. Зега ма што разбије. Био је у стању да са најмањом количином пробе изведе анализу и са најмање прибора и апарата. У том погледу био је прави виртуоз. Тако је једном приликом када је добио свега 50 см³ машинског уља а потребно је било одредити вискозитет, он је сам себи конструисао мали вискозиметар од старих бирета. Помоћу овог вискозиметра добијао је сасвим поуздане резултате. Исто тако конструисао је један спретан апарат за вађење пробе вода из бунара за бактериолошка испитивања пошто се често дешавало да се боце дотле уобичајених апарата разбијале

о зидове бунара. Био је вешт да сам направи по потреби мале Сокслетове апарате од епрувета, мале фракционе колбене и савршено је дувао стакло. Било је право уживање радити са њиме или га пак посматрати у раду.

Поред др. Зега морало се радити, не зато што је он то као шеф захтевао, јер он и није био шеф у смислу какви су то други шефови, него зато што је он увек стварао интерес и вољу за рад. И када видите како он увек нешто ради, дође вас стид да седнете, а камо ли да не радите.

Пуних 15 година др. Зега је провео на раду у Држ. лабораторији као хемичар Општине. Овај први период његовога рада и живота био је најтежи по њега. Притиснут породичним бригама и борбом за живот, он ипак никада није клонуо и увек је још друге помагао. Ко би њему дошао, па био то црни циганин, он му је био вредан као човек.

1906 год. буде ангажован за хонорарног управника хемиске лабораторије Гл. царинарнице на Сави, где је исто тако обављао послове за општину. У овој лабораторији радио је све до 1908 год.

Тек 1909 год. видео је др. Зега остварен свој идеал — подизање општинске лабораторије до које је дошло после много и много мука, при чему је много помагао тадањи шеф санитета г. др. Гојевац. Како је до тога дошло видимо из једне забелешке др. Зега која гласи: „1906 год. одобрен је кредит од мислим 6.000.— дин. да се набави прибор за једну лабораторију. Ја будем послат од своје трошку у Лајпциг и одвојим сав потребни материјал у фабрици Хугерсхофа. Ствари приспеше у 8—10 сандука, ну како се није могао наћи локал, то су те ствари лежале 2 год. у општ. дворишту иза нужника“.

1908 год. испразни се зграда школе код саборне цркве, и одмах се приступа инсталирању. У јесен 1909 год. лабораторија одпочиње свој редован рад. Лабораторија је располагала са два лепа пространа и видна одељења за рад, једном собом за смештај аналитичких вага и микроскопа и једним одељењем у коме је био смештен гасни апарат, апарат за дестилацију воде и пралиште.

Са колико је љубави он подизао ту лабораторију знају само они који су то гледали. Желео је да буде све добро израђено а да што мање кошта. Од сандука за паковање правио је врата на орманима, сам са лаборантом **фарбао, само да новац достигне** јер кредит није био велики а увек нам говорио: „штедите децо, штедите, све се може кад се хоће“.

У тој лабораторији сматрао је др. Зега као први задатак да створи један кадар добрих контролора за животне намирнице и организује један курс. За ту сврху почео је припремати један учебник за кандидате али га је рат у томе омео и није га завршио.

Много би се урадило у тој лабораторији да није дошао рат. Али прве гранате упућене Београду 1914 год. погодиле су њу и потпуно уништиле и др. Зега остаје опет без лабораторије.

За време рата т.ј. од дана објаве рата др. Зега буде додељен на војну дужност да ради у војној болници у епидемиолошкој лабора-

торији на испитивању животнох намирница како за војну болницу тако и за целу дунавску дивизију.

Своју породицу др. Зега је отпратио августа месеца у Алекси-нац а он је остао сам на војној дужности и ишао је на посао редовно док су преко Београда летели шрапнели и гранате. За време прве инвазије аустријске војске 1914 год. др. Зега није могао да напусти дужност и буде узет од стране аустријских војних власти као таоц за град Београд а вршио је дужност одборника општине у времену тих 13 дана окупације.

За време епидемије тифуса 1915 год. др. Зеги је наређено да прегледа све бунаре у Београду и тада је он наредио да затворе 15 бунара као неисправне и сумњиве.

1915 год. када је избила велика офанзива др. Зега се са породицом склони у Ћуприју и ту је 21 новембра сачекао први одред немачких улана и са још неколико угледних грађана Ћуприје предао град непријатељу (јер је он једини знао добро немачки). И ту је др. Зега узет по други пут као таоц.

Из једне белешке, пошто се вратио из бежаније, нашли смо ове занимљиве податке:

„Почетком јануара 1916 год. вратио сам се у Београд после тромесечног бављења у Ћуприји. Пошто сам нашао кров и занимање, прва брига ми је била да обиђем лабораторије и потражим за мене радионицу. Општинску и Царинску лабораторију нашао сам разрушене и опљачкане до голих зидова. У истом стању била је и лабораторија Управе монопола. Универзитетске биле су под непријатељском стражом и за мене неприступачне. Рударска лабораторија била је реквирирана за К. К. Рударски одсек. У Државној лабораторији затекао сам један одред мађарских ветеринара који се спремао да сав намештај изнесе из лабораторије да би претворили у завод за израду плавог камена. Благодарени мојим преставкама и увиђавности др. Мате Пехмилера, успео сам да ту катастрофу за Држ. лабораторију отклоним и да примим од тадање окружне команде као завод за испитивање животнох намирница града Београда“.

Сама лабораторија била је веома оскудно снабдевена, јер је готово све било однето за време рата у Ниш, а велики део беше и опљачкан од непријатеља. У то време др. Зега је пронашао методу помоћу које је могао брзо и тачно одредити маст у млеку без Герберовог апарата.

Његова велика заслуга је била што је сачувао лабораторију и 1918 год. предао г. др. Марку Леко не само очувану већ и снабдевену новим материјалом који су аустријске власти за време окупације на-бављале из Беча.

По ослобођењу ова је била једина очувана лабораторија у Београду (сем универзитетске и рударске), и сви хемичари који су се враћали у своју домовину, и стари и млади, пристизали су један по један у ову лабораторију, где су имали среће да наиђу на др. Зегу који их је примио као своју децу и пружио им све своје огромно знање и искуство. Он је давао од себе све и никада за то није осиромашио

а био је изван сваке људске зависти и нискости и никада није одступио од онога што је он сматрао као право.

По ослобођењу остаје још 2 године у Држ. хем. лабораторији као хонорарни хемичар Мин. нар. здравља а 1920 год. решењем г. Мин. фин. од 26 новембра буде постављен за хонорарног хемичара при царинарници у хем. лабораторијуму на Сави. Као услов за даљи рад ставио је да му се одобри да врши све општинске анализе у истој.

Као што смо видели из ових последњих забележака и царинска лабораторија није остала непоштеђена од рата, те је др. Зега одмах по свом постављењу послат у Немачку заједно са г. Дреновцем тадањим царинским хемичаром да набаве потребан материјал за све царинске лабораторије. Услед наглог развитка и пораста целог привредног живота у земљи после рата, показала се велика потреба за царинским лабораторијама и хемичарима. И када су се радови око инсталисања довршавали и материјал пристизао, пристизали су и млади хемичари са свих страна. Свако од ових младих људи др. Зега је пријатељски и очински примио, и трудио се да својим примером развије у њима ону праву љубав за рад и хемију. Сваки је од њега мога много, врло много да научи само ако је и мало хтео.

Ја сам у то време заједно са др. Зегом радила у тој лабораторији и свршавала наше ствари за општину док се он више бавио царинским предметима. Исто тако развијали су се и послови за општинску хемиску лабораторију. Највећи број анализа био је за општинске набавке, бензин за возни парк, угаљ за електричну централу, машинска уља, чоје за особље централе а поред тога било је нешто и животних намирница. Млеко је рађено на пијацама. Доктор је и ту увек био на послу већ око 8 у јутру. Отвори врата, певушећи назове нам „добро јутро децо, шта има ново?“ И као да нас огреју сунчеви зраци кад га видимо. Не бринемо како ће се радити. Знамо да мора бити добро, ту је наш Доктор. Он је сваком ко би га замолио увек био расположен да пријатељским саветом помогне. Он је знао све факторе, молекулске и атомске тежине, стране у књигама где се одмах што нам треба, може наћи. Управо он је био наш мозак, јер се помоћу њега све брзо и најбоље свршавало. Време је у раду брзо пролазило а др. Зега га је својим звиждукањем и пријатним чинио. Кад сам га гледала како ради чинило ми се да ништа није компликовано, да све иде лако, да тако мора да се ради и никако друкчије.

1922 почиње изградња Савског водовода. И овде је др. Зега уложио много труда. Питање хлорисања Савске воде није било тако просто. Изискивало је много испитивања и рада док се дошло до доброг резултата. Али мисао и жеља да опет дође до своје лабораторије није га напуштала. Само сада после рата није било лако извојевати од Општине кредит за нову лабораторију. Послу дуге борбе и перипетија др. Зега најзад добија од Општине кредит за нову лабораторију и то у сутерену Управе водовода где се и данас налази.

И са тим просторијама др. Зега је био срећан и задовољан, и сваког дана је одлазио тамо да са мајсторима ради око инсталације и уређаја лабораторије. Сам је израдио врло лепе скице за столове,

ормане, тезге, капеле, конзоле, све то да буде што практичније и да се добије што већа и боља површина за рад. Он је на то много полагао да се створе што бољи услови за пријатан рад.

Али услед тешке болести др. Зега је морао прекинути започети посао и предати млађим колегама да доврше.

Новембра 1926 год. др. Зега буде пензионисан код Општине, и преведен у државну службу за шефа Хем. лабораторије на Савској царинарници, пошто су му признате све године проведене у Општини.

Ово признање др. Зега је потпуно заслужио јер је пуних 30 година радио на корист и Општине и Државе.

Марта 1927 буде и овде пензионисан а већ годину дана доцније њега смо изгубили.

Значајна је по др. Зегу 1921 год. када је наше Хемиско друштво на свечан начин прославило 30-годишњицу његовог рада. Прослава је била на Универзитету. Била је то једна врло симпатична и искрено припремљена прослава од свију тадањих чланова.

На предлог Претседника нашег друштва професора Душана Томића, чланови су му за успомену и благодарност поклонили портрет, који је израдио по докторовој жељи наш уважени академик г. Урош Предић. То је ова слика пред нама, која нашег др. Зегу тако живо и верно приказује. Изгледа као да је заиста пред нама, посматра нас, насмејан својим топлим и благим погледом. Том приликом др Зега је био одликован од Мин. просвете орденом Св. Саве III степена а од Општине добио је сребрну табакеру.

Хтела бих још да напоменем да је при крају свога службовања тек 1924 год. др. Зега први пут тражио месец дана одсуства, да се одмори.

И тада је са својом г-ђом и ћерком први пут у свом животу заиста отишао на летовање на Бохињско језеро да ужива у лепој природи, и да ништа не ради. Али то је био рђав знак, његово тако челично здравље било је већ поколебано. Он никад није боловао, али кад се једном разболео, више се није подигао.

Општина београдска може се заиста поносити овим својим талентованим радником а др. Зега сећаће се не само хемичари, који су захваљујући његовој доброти много од њега научили; већ и сви други који су га познавали.

Др. Зега много је оставио иза себе. Поред стручних радова оставио је нешто што ми се чини ако смем речи да је исто толико као и његови радови.

Оставио је једну успомену на себе не само код нас који смо с њиме радили, већ и код свију својих пријатеља, и код оних чак који су га само једном или два пута видели. То је био један тако дубок утисак да се није могао заборавити. Др. Зега је прошао кроз живот као сјајан метеор, остављајући нас да му се дивимо и уживамо гледајући његов пут.

Нека му је слава и хвала од свију нас за све што нам је оставио.

Рад др. А. Зега у Царинско-хемиској лабораторији приказао је г. Светолик Дреновац:

Половином последње деценије прошлога века Србија уводи у живот нову царинску тарифу, израђену на модерним основама, за чију је примену била потребна стручна сарадња хемичара и технолога. Дотадашња царинско-хемиска лабораторија добија потпуно нови значај због великог утицаја на целокупно схватање о роби, њеном квалитетовању и њеном разврставању по разним групама царинске тарифе. За тако деликатан и тежак посао ангажовали су се млади људи, одлично школовани на страни. На њима је лежала тешка дужност увођења тарифе у живот и правична заштита интереса како државе тако и приватника. Од резултата њиховог испитивања и закључака донетих на основу добивених података био је у зависности сав доцнији рад на царинењу робе. Чести случајеви неслагања пријављеног и нађеног квалитета робе, доводили су до тешких последица казnenих одредаба веома строгог царинског законодавства. За тако велику и одговорну службу био је недовољан број стручњака запослен. Стога је под таквим околностима потражена и сарадња Александра Зега, коју је он радо пружио. Од тога времена био је непрекидно у царинској служби као хонорарни хемичар, а нешто пред смрт постао је редовни по своме пристанку.

Стање које је затекао у Царинско-хемиској лабораторији почело је добијати физиономију лепо уређеног завода савременог европског схватања о улози стручних испитивања.

Велики редовни посао требало је савлађивати на експедитиван начин применом поузданих и брзих метода. Посведневна појава тешких проблема захтевала је читаве студије за најкраће време. Природа посла на царинарницама захтевала је брзо решавање свих послова, повезаних међусобно у току царинских манипулација. У томе ланцу рада стручно испитивање робе било је један од најважнијих делова. За ту врсту посла биле су драгоцене услуге потпуно готових радних снага. У Александру Зеги нађено је најподесније лице — стручњак и радник какав се ретко јавља. Делатност његова на примењеној аналитичкој хемији дошла је у овој лабораторији до потпуног израза. Изванредна обавештеност о свима методама рада, највећим делом критички проверених, омогућиле су му да буде суверени господар у извођењу планског рада у току испитивања најкомпликованијих предмета. Његово солидно познавање хемије и многих сродних наука, повезано чврсто у целину огромном праксом, допуштало је оваквом раднику безбројне комбинације да што пре дође до потребних резултата, избегавајући примену гломазних и скупих метода или оних метода за чију се примену у даном тренутку није располагало свим средствима. Обдарен великом интуицијом за аналитичке радове он је, за најкраће време и у најтежим случајевима могао поставити сигурну дијагнозу, и ток анализа упутити правцем којим се долази до најбржих решења.

Срећно извршеном комбинацијом радника у то време, постављени су солидни темељи, на којима институција хемиских лаборато-

рија данас стабилно стоји. Александар Зега имао је у свему овоме врло великих заслуга.

Од првих дана уласка у царинску лабораторију прима на себе велики терет са готовошћу и с пуним поуздањем да ће га изнети. Са задовољством је прихватао сваки посао и сређивао га је на најбољи начин, тако да му је цело пословање носило обележје изванредне сигурности. Као јасно обојени конач провлачила се урођена особина да сав свој рад сведе на једну одређену линију; тиме је потпомогао у лабораторији почетак завођења система како у раду тако и у одабирању метода рада.

Нагло јачање привредног живота Србије почетком овога века изазвало је повећану потребу за радницима у лабораториској служби. Оскудна листа старијих хемичара са праксом није могла при оваквој ситуацији бити разматрана са надом да ће се потребе задовољити. Морало се прибећи ангажовању младих људи који су студирали хемију и желели да им њена примена буде главни позив у животу. Такви људи су се већ почели јављати, али их је требало прво увести у посао и оспособити за службу, пошто су махом били без икакве праксе. Улога Александра Зега у овоме правцу била је унапред одређена. Означен од младих људи као централна личност око које се има извршити скуп, осећао је дужност да то и постане. Срећан што је дочекао време да се у напредној Србији послови на примењеној хемији разгранавају и умноже, поставио се као стожер на који се сваки млади и неискусни хемичар могао ослоњити и придржати. Увек ведар, тих, благ, поверљив, бескрајно увиђаван, искрен и добар прихватио је нас, из прве генерације подмлатка, колегијално и са пуно очинске љубави. Свима нам се ставио на потпуно расположење и није се од нас одвајао. Из његовог ведрога и чедног лица зрачила је атмосфера честитости и поузданог пријатељства. Осећали смо да нам га је провиђење даровало да нас он уведе, проведе и изведе из огромног лабиринта примењене аналитичке хемије. Искрено се радовао сваком нашем успеху као своме сопственом и не мислећи да је то у ствари његова заслуга. Све што смо од њега затражили, давао нам је без икакве резерве тихо и нечујно, без амбиције да ма коме импонује. Масивне наслаге његовог искуства биле су неисцрпне. Више генерација долазило је на то складиште да узима оно што им је било потребно. Како се чинило, складиште се није умањивало, него је напротив расло.

Брига Александра Зега није престајала тиме, ако се млади колега само уведе у посао. Знао је он добро да то није било довољно и зато је био увек спреман, да у случају потребе, притече у помоћ и саветима и личним радом.

Рад у друштву са Александром Зегом или поред њега стварао је широке концепције код подмлатка, до каквих би ретко који појединац могао сам доћи.

Из овога је резултовало уверење да је савестан рад, строго подвргнут личној критици, рад за који би се могла дати сва потребна и оправдана обавештења, једино користан.

Није волео да говори о организацијама и дисциплини у лабораторијама, али је сваки посматрач морао увидети изванредан утврђен ред у целокупном његовом послу. Сви његови назови у том погледу прихваћени су и од њих је израђен усмени статут, по коме се управљају царинско-хемиске лабораторије.

Схватајући коректно значај царинско-хемиских испитивања, за Александру Зегу биле су од највеће важности две чињенице: дати потребну анализу за најкраће време, и да иста буде тачна. Ово до душе звучи мало парадоксално, али је ипак тачно. У времену увођења царинске тарифе у живот наилазило се на мноштво појмова која је требало рашчишћавати. Честа неподударност између тарифског и техничког схватања о роби уносило је још више тешкоћа. Сва ова питања морала су добити своја решења у лабораторији. Аналитичком раду морало се приступити врло обазриво, одабирајући, пре свега, методе према природи робе и њеној употреби. Такав посао био је обиман по многобројности случајева, а врло тежак по условима које је требало задовољити. На свима овим пословима био је Александар Зега један од главних радника.

Својим радовима у овом правцу допринео је много да се заснују и утврде одређена гледишта на однос робе према царинској тарифи. По његовим назовима испробане и одабране методе рада, показале су се као непрекорне, па и у многим случајевима за које се покаткада заинтересовало и иностранство. Та околност не само да је поштедила нашу администрацију приговора, него је створила уверење да је она лојалан извршилац закључених трговинских уговора. Под утицајем схватања Александра Зега развијале су се царинско-хемиске лабораторије, добиле своју потпуно одређену физиономију, а по општем признању, и изванредан углед.

Александар Зега био је изразити лабораториски радник. Ни под којим околностима и ни у којој фази његовог живота није се појавила мисао да свој позив промени. Ишао је одабраним путем сигурно и непоколебиво, радећи апостолски на примењеној хемији у нашој средини. Радник оваквог формата са ванредно лепо изграђеном етичком структуром могао је окупити око себе младе људе и од неколико генерација основати сталеш, који ће продужити његов рад. Још за његова живота благодарни ученици одредили су најпристојније место своме учитељу. Успомена коју гајимо према лепој фигури тога човека, испуњена је великим поштовањем, љубављу, безграничном захвалношћу и осећањем среће што смо се могли назвати његовим сарадницима.

Слава му! Нека му је вечито светла успомена у нашој средини!

Колико је делатност пок. др. А. Зега била свестрана и ван оквира његове струке, види се из предавања г. Душана Шијачког, који је у свом говору истакао рад др. А. Зега на културно-физичком васпитању омладине:

Пријатељи и поштоваоци др. Александра Зега и његовог научног рада желели су да овај свечани час посвете свестраном дело-

вању знаменитог покојника. Тако је и мени пала у део част да осветлим са неколико речи и његов дугогодишњи и истрајан рад на пољу витешког и културно-васпитног образовања наше омладине, рад који је био врло важан и врло користан и који је не мало допринео подизању витешких врлина и патриотских осећаја наше предратне омладине, која је у ратним данима осветлала образ и себи и својим васпитачима.

Спорт и ширење витешког духа у редовима наше нарочито грађанске омладине за др. Зега није била „дангуба“, како се то у оно време могло чути, но животна потреба нације, коју је др. Зега осећао у дубини своје душе као своју личну потребу. Част тадашњој београдској чаршији, која је у том погледу показала и разумевање рада др. Зега и његових другова и право схватање и истинску вредност тога њиховог пожртвованог настојавања. Они старији из чаршије први су указали и моралну и материјалну помоћ новом подухвату младих интелектуалаца из значајног покрета „*Душана Силног*“, пружајући том покрету свесрдну подршку. Млада чаршија, поред студената и ђака Богословије и Учитељске школе, чинила је највећи део збијених редова „*Душановачке*“ омладине и они су били и најревноснији и најпреданији и најбољи ученици ове школе, дела чисто приватне иницијативе. Многи из тих редова чине част данашњој чаршији као њени први претставници, а многи од тадашњих ученика др. Зега и његових другова из тих редова посејали су своје кости по небројеним крвавим разбојиштима као сјајни резервни официри и Обилићу равни јунаци. Томе су их учили њихови учитељи претходећи им увек и сами лепим примером.

Др. Зега, као младић, студент у Цириху посвећивао се колико школи у науци толико и спорту и витештву. У спортски ванредно развијеној земљи, као што је Швајцарска, др. Зега је убрзо после свога доласка на студије био један од најистакнутијих спортских радника, један од најбољих гимнастичара. Све му то као даровитом и вредном младом човеку није сметало да у исто време буде не само одличан спортиста но и увек одличан ђак. Поред сјајног знања из своје струке, о чему сте чули сведочанство уважених предговорника, најпозванијих за оцену трајне вредности његове стручне спреме и његова научна рада, др. Зега је као млад човек донео из Цириха многе награде и одликовања швајцарског гимнастичког савеза, којима се он у свој својој познатој скромности у истини поносио и којима се често у свечаним приликама и Душановачким манифестацијама једино китио. Њему који је волео и науку и спорт није ни мало сметало да у Цириху буде у исто време и одличан ђак и истакнути спортиста, а у Београду и одличан стручни радник и научник и одличан службеник и неуморан радник на спортском пољу, на код нас дотле запартеном пољу ширења свих витешких спортова и у исто време грађанских врлина.

У редовима наших предратних спортиста др. Зега зрачио је ретком сугестивном моћи међу омладином, која га је неизмерно волела због његова љубазна опхођења и приступачности и према оним

најмањим, због његове неисказано велике скромности, оданости младости и љубави његове за њу, коју је на сваком кораку издашно показивао, због његовог одушевљеног рада на снажењу те омладине, подизању њених моралних вредности и снажењу њеног витешког духа, да је спремну затеку велики догађаји, који су били на видiku.

Др. Зега био је неуморни спортски радник. Крај све своје велике стручне и службене запослености он је имао и душевну потребу и душевну насладу да сваки дан сврати у вежбаонице Душана Силног. То је ревностно чинио чак и онда када је васпитао себи заменике и млађе заступнике одлично увео у посао, јер је једнако вођен идејом велике неопходности, да преко телесног васпитања морално и етички подижемо нашу омладину, нарочито ону изваншколских редова, и кроз дисциплину тела да им бодри дух, да буде потпуно спремна и духом и телом када дође „ора која доћи мора“.

Сав предан са великом љубављу и изванредном истрајношћу, што је била карактеристична одлика његова, васпитању омладине окупљене у овој витешкој организацији, он син старог родољуба и борца за народно ослобођење и уједињење, живо је настојавао да Душановачка омладина у свему буде свима за углед, да буде боља од других, да служи за пример другима чистим животом, уредношћу, тачношћу, пажњом према старијим и лепим опхођењем према млађим.

Његови другови и сарадници, као и његови ученици, сматрали су и сматрају и данас др. Зегу као једног од зачетника ширења савременог спорта у нас, управо као Претечу у смислу данашњег страниг настојавања на физичком васпитању народа, коме се данас тако озбиљно посвећује и држава са својим апаратом и обиљем материјалних сретстава, док је у доба рада др. Зега и његових помагача тај необично важан и тежак посао био остављен приватној иницијативи људи као што је био честити скромни национални радник др. Зега и његова тадашња ваљана дружина. А тежак је то посао био у његово доба као што је тежак сваки велики почетак из кога се рађају крупне ствари и који припремају велике догађаје стварајући вредности од људи. Тешкоћа је било али оне нису моге застрашити његову снажну вољу нити је било могуће код др. Зега да га моментане неприлике омету и задрже на путу којим је он гредео, у дубоком уверењу да добро чини и паметно ради. Он је један од најистакнутијих и најзаслужнијих међу онима који су радећи, несебично и са пожртвовањем, на телесном васпитању и духовном подизању предратне омладине пробијао лед стварајући, под тешким околностима, распаљујући одушевљење омладине за велика дела, припремајући их за Куманово и друга поља јуначких подвига нашег народа на којима су се његови ученици славно одужили своје народу и својим учитељима дали пуну сатисфакцију за њихов рад.

Др. Зега деловао је на спортском пољу у Отаџбини од 1892 када су га увели у Душановачке редове тадашње вође овог витешког покрета пок. Јова Стојановић, адвокат, и још и данас живи уважена старина професор Таса Поповић. У редовима „Душана Силног“ др. Зега, као мудри саветодавац оснивачима, као учитељ вежбачке ве-

лике војске, као активни радник од првих дана постојања друштва до његовог сједињења са „Соколом“ у соколско друштво „Душан Силни“. То сједињење имало је пред рат велики политички и национални значај и др. Зега има много заслуга што је оно спроведено на супрот жељи већине чланова који нису могли бити обавештени о дубини разлога, који су руководили меридавне да то у очи рата изведу. До пред рат др. Зега остао је у редовима својих „Душановаца“ увек у својој скромној улози не тражећи части и положаје, а увек једна од највећих стварних вредности друштва.

И ако доктор, висок чиновник и већ истакнути научни радник др. Зега се није устручавао да на јавним часовима лично учествује као обичан вежбач у редовима радника гимнастичара и да јавно покаже своје гимнастичке способности и вештину на разбоју и вратилу. Он је оспособио читаву генерацију истакнутих наших гимнастичара и помогао највише да се оспособи прво коло наших дипломираних учитеља гимнастике, који су по угледу на свога учитеља ширили по целој земљи витешке идеје и спортске вештине.

Својом иницијативом др. Зега од почетка уноси снагу живота у Душановачки покрет ширећи и друге спортове поред гимнастике. И на томе пољу рада постигао је сјајне успехе по којима ће историја нашег спорта, до његова повратка из Швајцарске, у првим зачецима, записати златним словима на првим својим страницама, као човека који је био пун љубави за све спортове, имао разумевања за њих, знао користи од њих и за то радио ретким одушевљењем на њихову ширењу. Ненадкриљив гимнастичар, коме није било равна, био је он као човек атлетске развијености сјајан атлета, волео је јахање и велосипед, био је одличан стрелац као прави ђак отаџбине Виљема Тела, а нарочито се истицао као прави мајстор на сабљи и флорету, да му је у том погледу код нас тешко било наћи такмаца. Волео је све врсте спортова и за све се истом љубављу заузимао, све их ширио и све их помагао и саветом, и делом, личном сарадњом, и материјалном потпором — и ако је и сам целог свог живота био сиромаш, можда баш због тога што је имао сувише човечанских осећаја за потребе и не воље ближњих. Велики филантроп волео је људе, волео друштво.

Такав је он био неуморни делатник. Уз помоћ свога друга по струци др. Кнез-Милојковића и популарног „Чиче“ инжењера пок. Емериха Штајнлехнера основао је др. Зега **Борачки клуб** Душана Силног, који се ванредно развијао и давао сјајне резултате и изванредне борце, који су показали велики успех нарочито на великој утакмици приликом освећења Душановачке заставе.

Са адвокатом Радом Мирковићем, Мишом Матићем и др. оснивач је **Велосипедског клуба**, који је имао велика успеха, као и **Клизачког клуба** за чије је оснивање дао иницијативу заједно са сјајним клизачем онога доба пок. Павлом Маринковићем.

Био је главни помагач пуковнику, онда капетану Љуби Недељковићу при оснивању **Стрељачког клуба**, а његовом иницијативом створен је **Јахачки клуб** као и **Атлетско-хрвачки клуб**, који је располагао са сјајним материјалом.

Његов рад на спортском пољу, као што видите био је много-стручан и на свима тим пољима био је не само главни подстрекач но до краја и први помагач.

Као рођени витез, као прави спортиста др. Зега је био природно господствен у своме држању, прави центлмен, једно златно срце и душа од човека. Мали телом, као што је био изванредне телесне развијености, био је велики дух пун иницијативе и ванредно утицајне, готово сугестивне моћи на своју околину у којој је уживао неподељене симпатије као човек који се никад ником није умео замерити и никог није одбио ко му се обратио.

„За част и верност“ било је његово гесло у животу и раду. За успехе у раду на физичком и моралном васпитању омладине одликован је највишим витешким одликовањем, лентом „За част и верност“, златном медаљом „Најбољем витезу“ и сребрном споменцом „Душана Силног“. Та видна признања имао је само мали број Душановаца, јер их је, и ако много, мало било равних по раду и заслугама др. Зеги.

Велики научник, незаборављени спортски радник, одлични службеник, изванредан родитељ, добар домаћин, он је био и диван друг, много вољен и особито драг, што сведочи и овај отмени састанак, толико година после његове физичке смрти. На свима пољима, на којима је с љубављу радио оставио је др. Зега светао спомен своме честитом имену и та узоритост за вазда ће светлити по својој вредности и далеким поколењима нашег народа.

Част племенитом родољубу. Хвала прегаоцу на опште корисном народном послу! Слава великом нашем научнику др. Зеги.

Најзад је г. проф. др. **Иван Ђаја** у свом говору дочарао личност др. А. Зега као човека и друга. Тиме је завршена листа предавача и уједно и комеморативна седница Хемиског друштва Кр. Југославије, која је одржана поводом 10-годишњице од смрти др. А. Зега.

Ретко племенитом и врлом члану нашега друштва нека је слава и хвала.

ИЗВЕШТАЈ

са XIII конференције интернационалне хемиске Уније.

Поводом X интернационалног конгреса хемије одржаног од 15—21 маја у Риму 1938 г. одржана је и XIII конференција интерн. хемиске Уније. Као члан Уније, Хемиско Друштво Кр. Југославије за савет ове XIII конференције делегирало је као своје представнике г.г. Душана Томића професора Университета из Београда, Милутина Вукадиновића шефа лабораторије Генералне Дирекције жељезница и Јелену Ђорић хемичара Држ. хем. лабораторије из Београда — као пуноправне чланове Уније.

При овој конференцији радиле су следеће комисије и поднеле извештаје пленуму, који су сви једногласно примљени.

1. Генерални секретар Уније г. Жан Жерар поднео је писмени извештај о раду интернационалног офиса за хемију. — Овај офис је створен, да би се координирала целокупна интернационална документација по хемиским питањима. Тим поводом г. Жерар каже: „Публикације у хемији су нарочито богате и обилне. Потреба добро организоване документације по свим питањима се осећала и раније, те је интересовање за ово било велико. Нарочито је циљ овога офиса, да све ове појединачне активности доведе у хармонију, остављајући свакој за себе потпуну аутономију. Активност офиса је упућена у општем интересу; она се састоји у томе да обелодани нове принципе које изискује документација и да студира методе и апаратуру које из ње произилазе. Овим начином офис може уштедити организмима хемиске документације многа лутања. Својим радовима офис се труди да установи једну мрежу интернационалне хемиске документације, која ће бити у сагласности са решењима усвојеним у другим дисциплинама, да би се могла укључити у скуп специјалних документација, које треба да чине универзалну документацију“.

Радови које офис предузима одговарају трима главним задацима, који се намећу и који се овако могу дефинисати:

I. Учинити приступачном свима интересантима већ постојећу документацију, која је прикупљена у разним центрима за документацију, депоима и колекцијама.

II. Каналисати документацију при публикацијама путевима који олакшавају њено регистровање, чување и њено умножавање помоћу метода оглашених као најбоље, и

III. Осигурати координацију између документације која се односи на хемију и других познатих наука на пољу универзалне документације.

За постизавање постављених циљева основан је тај интернационални офис у Паризу баш иницијативом г. Жерара, који га и данас води и жели да му да што већи значај и публицитет, како би се документацијом могли користити сви чланови хемиске Уније. У своме реферату г. Жерар је стручно изнео све методе, којима се документација може служити за постизавање одређеног задатка.

2. Интернационална комисија за атоме. — Присутни: г.г. F. Aston, O. Hahn и M. Jolliot заменик г. Urbain-a.

а) Ова комисија је одржала једну заједничку седницу са интернац. комисијом радио-активних константи; она је препоручила да атомске симболе хемиских елемената треба писати стављајући атомски број и број маса на лево, горе, на пр. $^{12}_6\text{C}$

б) Изотопна тежина ^{12}C је дискутована обзиром на њену велику важност у одређивању тачних маса атома виших изотопских тежина. Међутим пошто постоји неслагање међу већ публикованим вредностима, које се за сада још не може расчистити, одлучено је да се дефинитивне таблице ових вредности не публикују док се не дође до споразума. Одлучено је да се таблице о изотопима публикују као и раније.

3. **Комисија за радио-активне константе.** — Присутни: гг. O. Hahn и L. C. Lund.

а) Ова комисија предлаже да се на место умрле госпође Кири изабере проф. Ф. Жолио.

б) Комисија је стала на гледиште, да је опортуно израдити таблице константи вештачких радио-активних атома. Али, обзиром на стални и брзи напредак истраживања не би било zgodно усвојити дефинитивне таблице за сада.

4. **Стална комисија за термохемију.** — Присутни: гг. В. Рот председник, Л. Кефлер почасни секретар, В. Свјетославски, чланови Л. Хакспил, заменик г. Делепина и г. А. Силверман заменик г. Росиниа.

После конференције у Луцерну комисија је издала на три језика у дефинитивној форми свој други извештај под насловом „Аналитичка и критичка ревија органске термохемије“.

Извршни комитет ове комисије примио је на знање један рад г. Росиниа о рачуну грешака, које се односе на термохемиска мерења. С обзиром на сличне подухвате како ове комисије тако и комисије за физичко-хемиска дата, претседници ових обеју комисија замолили су г. Росинија да спреми редакцију једног предходног пројекта извештаја по овоме питању, који би се уопштио и протегао на сва физичко-хемиска мерења. Овај предходни пројект, пошто је био поднет на критику поменутих двома комисијама, г. Росини је преиначио у сарадњи са г. В. Ђ. Демингом у колико је у вези са теоријом вероватноће. Пошто до данас нови пројекат није приспео у секретаријате обеју комисија, то никаква дискусија није могла бити поведена по овоме на данашњој седници.

Чим овај извештај буде приспео, биће поднет на критику члановима сталне комисије за термохемију и за дата физичко-хемиска.

Пошто за протекле две године никаква нова мера није утицала на усвојену вредност (привремено у Луцерну) за топлоту сагоревања ћилибарне киселине ($\text{HO}^2\text{C}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$) и како је на против ова вредност поткрепљена скорањим одређивањима г. Хофмана, претседник предлаже да се ова привремена вредност сматра за дефинитивну. Ова вредност као и вредност раније усвојена за топлоту сагоревања примарног еталона, бензоеве киселине, од које она зависи, као и однос између ових двеју вредности, чиниће предмет додатка другом извештају комисије. Овај предлог је примљен једногласно од стране присутних чланова.

5. **Комисија за физичко-хемиске симболе.** — Присутни: гг. Коен претседник, г. Боденштајн, Ш. Мари, Х. К. Бенсон заменик г. Р. Б. Сосмана.

Комисија је једнодушно признала, да је за сада немогуће саставити листу физичко-хемиских симбола који би се могли интернационално примити.

Комисија препоручује националним организацијама да припреме и публикују листе, које би биле примљене у њиховим односним земљама. Доцније би се учинио покушај за унификацијом ових националних листа.

Ако би се овај предлог усвојио, комисија је спремна да прими ове листе и да испита могућност унификације ради израде једне интернационалне листе.

6. Комисија интернационалног бироа физичко-хемиских еталона. — Присутни: гг. Рот, В. Свјетославски чланови комисије, гг. Фокс, С. Линд, З. Караогланов заменици и Ј. Тимерманс секретар.

а) Комисија одлучује да се предложи Савету Уније да наименује као нове чланове сер Цилберт Моргана, директора националног хемиског лабораторија у Тедингтону и г. Фокса у Лондону и да предложи избор г. Свјетославског као претседника комисије.

б) Г. Свјетославски даје објашњење о важности која захтева, да се да име „ебулиометар“ а не „ебулиоскоп“ апаратима, које је он конструисао.

в) Одлучено је да биро посвети највећи део своје активности студији нових органских еталона и да повећа број одређених константа. Г. Ј. Тимерманс објављује, да ће ускоро моћи предузети мерење диелектричних константи, као и да се нада да ће моћи продужити квалитативну студију трагова нечистоће које садрже органски еталони по методама г. Gillo.

г) Г. Ј. Тимерманс обавештава комисију о пројекту публикација дела које је спремио у бироу, а које се односи на физичко-хемиске еталоне. Ово дело садржаваће у потпуности све познате резултате о тачним вредностима физичко-хемиских константи органских једињења.

Комисија одобрава услове публикације овога дела на основу преговора предузетих са издавачким друштвима из Лајпцига: Унијон и Академско издавачко друштво.

д) Комисија прима к знању рачуне бироа и тражи од Уније продужење субвенције од 300 долара за лабораторију бироа.

7. Комисија физичко-хемиских дата. — Присутни су: гг. Свјетославски претседник, Боденштајн, Ш. Мари чланови, Н. П. Бекедал, Е. Кoen и Војчеховски заменици и г. Ј. Тимерманс секретар.

а) Извештај г. Свјетославског „о потреби да се вода усвоји као еталон у ебулиометрији“ — дискутован је, па је комисија примила к знању и писмене примедбе г. Залуцког. Комисија сматра да за сада нема места да се прецизира начин пречишћавања воде која служи као еталон. Извештај је примљен с тим, да биро комисије спреми детаљна упуства за примену усвојених принципа.

б) Не предлог г. Боденштајна комисија изражава жељу, да биро за мерења предузме нова одређивања густина чисте воде у једном широком интервалу температура са свим финесама савремене технике.

Г. Боденштајн честита г. Свјетославском на плодном раду који је развио као претседник комисије. Комисија одлучује да упути Савету Уније на одобрење следеће две резолуције:

1-ва Резолуција:

Ова комисија прима у принципу класификацију физичко-хемиских мерења која сачињава две групе:

а) Компаративна мерења, т. ј. таква мерења где се физичко-хе-

миска особина мерене материје упоређује под истим условима (физичко-хемиским) са физичко-хемском особином материје-еталона.

б) Апсолутна мерења у којима је мерена особина изражена директно у апсолутним јединицама или у систему јединице усвојене за ову врсту мерења.

Комисија је мишљења да је веома пожељно, да апсолутна мерења основних константи, које карактеришу једну хемиску индивидуу добро пречишћену, буду вршена искључиво са супстанцама које су већ еталони или које могу постати физичко-хемиски примарни и секундарни еталони. За друге студије треба се служити методом компаративних мерења чак и у случају када се — у недостатку еталона — нађена вредност упоређује са вредношћу једне друге добро простудиране супстанце.

Затим, комисија сматра да је неопходно потребно, да аутори који врше било апсолутно или компаративно мерење означи увек корекције о којима су водили рачуна у срачунавању резултата.

2-га Резолуција:

Према поднетом извештају од стране г. Свјетославског примљена је вода као еталон примарни за ебулиометрију и тонометрију. Бројчана таблица и једначина за рачунање цитирани су у извештају г. Свјетославског: „о потреби да се усвоји вода као еталон за ебулиометрију и тонометрију“. Умножен овај је извештај раздељен свим члановима Савета Уније.

8. Комисија за реакције и нове аналитичке реактиве. — Извештај је поднео претседник комисије г. С. J. Van Nieuwenburg.

Од 1936 године комисија је показала велику активност тако, да је прелиминарни рад већ завршен. Први извештај комисије под насловом „Таблице реактива за минералну анализу“ на три језика су сада у штампи код издавачког друштва Академско издавачко друштво из Лајпцига и ускоро ће бити готов. Мада овај извештај има око 400 страна, комисија сматра да је ово тек почетак предузетог дела.

Комисија се нада да ће овај њен први извештај и њен будући рад бити од великог интереса не само за посебне проблеме које има аналитичар да решава, већ такође за утврђивање тачног одговора на општа питања, која су интимно везана за проблеме нових квалитативних реактива.

9. Комисија за реформу номенклатуре неорганске хемије. — Присутни: гг. В. П. Јорисен претседник, Х. Басет, А. Дамиенс, Ф. Фихтер и Х. Реми чланови.

Комисија је дискутовала предложена правила за номенклатуру аорганских једињења и испитала је текстове на разне језике, па им је дала дефинитивну форму.

У току предходних заседања било је могуће поставити принципе рационалне и јединствене номенклатуре.

Правила номенклатуре у дефинитивном облику биће публикована после XIII интернац. конференције хемиске Уније.

Овај извештај стоји на расположењу нашим члановима хемиског друштва на три језика: немачки, енглески и француски.

Циљ правила номенклатуре јесте да унифицира номенклатуру минералних једињења и да избаци застарела, погрешна имена. Нарочито се иде к томе, да се створи једна рационална анорганска номенклатура; у већини случајева било је могуће искористити изразе који су већ у употреби. Даље, потпуно је очевидно да једна упрошћена номенклатура минералних једињења представља велики интерес за систематску библиографију.

10. Комисија за реформу номенклатуре органске хемије. — Присутни: гг. П. Е. Веркаде претседник, Ф. Рихтер и Т. Bogert (заменик г. Патерсона), г. Бети и Р. Маркис.

У овој комисији третирана су најразноликија питања органско-хемиске номенклатуре, као на пример:

Утврђивање листе радикала, који је посао поверен г. Веркаду с тим да исти изради једну компромисну листу од две поднешене.

Номенклатура цијанина препуштена је г. Рихтеру, који ће спремити текст за комисијско решавање.

Дискусија о деноминацији и нумеротирању полицикличних једињења по принципу спајања. Одлучено је да се нумерисање рационалних имена полицикличних једињења може вршити и по принципу Бајлштајна као и по принципу А. М. Петерсона. Али, комисија сматра да што се тиче употребе рационалних имена, употреба правила А. М. Патерсона треба да буде ограничена на једињења класе В.

11. Комисија прима као интернационалне методе за 1938—1939 годину следеће већ унифициране методе:

— вода и материје које вода антренира	фасцикул 1аb	издање У.И.Х.		
— нечистоће	„ 2аb	„	„	
— киселост	„ 3	„	„	
— сапонификациони број	„ 5аb	„	„	
— специфична тежина	„ A 1—2	„	„	
— рефракциони број	„ B 1—2	„	„	

Текст методе за одређивање једног броја (Вијс) је измењен. Нова редакција биће саопштена Унији.

Материје које не сапонифицирају. — Методе са петролетром и са етил-оксидом за дозирање „несапонифицирајућих материја“ су усвојене као интернационалне методе.

Полибромидски број. — Метода коју предлаже гг. Вицерон и Гијо за доказ полибромидна усвојена је. Полибромидски број се изражава у процентима масне материје а не у процентима масних киселина.

Одређивање хидроксилног броја. — Комисија се слаже са текстом који предлаже немачка комисија, а која узима за основу методу са пиридином.

Дозе оксидираних киселина. — Метода коју предлаже г. Вуг даје задовољавајуће резултате. Она је и усвојена.

Дозе смоле у мешавинама масних киселина. — Одбачене су пондералне методе. Међу волуметријским методама Мак Михолова се сматра најбољом. Међутим, комисија одлучује да се простудира ме-

тода, која се састоји у томе, да се у методи Мак Михола нафталин-бета-сулфонска киселина замени сумпорном.

У погледу анализе сапуна. — Комисија ставља на студију употребе између дозажа хлорида:

- 1) Пењењем, 2) Таложењем сапуна помоћу калцијум-нитрата,
- 3) Разоравањем сапуна помоћу азотне киселине.

Дозаж масних киселина је предмет дискусије. Метода са етил-оксидом прихваћа се као арбитрална. Метода пак са колачићем воска је задржата као курантна метода.

Што се тиче слободних алкалија комисија констатује, да данас не постоји нека задовољавајућа метода која би дозволила, да се дозирају било слободне каустичне алкалије било слободне карбонатне алкалије. Питање остаје отворено и у студији водећи рачуна о сугестијама италијанске и немачке комисије. На супрот томе метода Визерон и Гио дозвољава да се целокупне слободне алкалије дозирају са тачношћу. Она је усвојена.

Следећи састанак комисије одржаће се у Берлину око 25 септ. 1939 г.

Пошто је г. претседнику Весели-у истекао мандат, г. Кауфман је изабран за претседника интернационалне комисије за две године.

12. Комисија за нормализацију чистоте хемиских једињења. — Присутни: г. Мерк претседник, гг. Буголт, Ј. Тимерманс директор бироа за физичко-хемиске еталоне, Van Nieuwenburg претседник комисије за реакције и нове реактиве, Банцелин заступник И.С.А. и један представник Норсели-а фабриканта хемиских производа.

Комисија једнодушно признаје потребу интернационалних дефиниција чистоте хемиских тела.

Чистоћа једног хемиског тела зависи од начина фабрикације и од сировина од којих је исто израђено. Установљено је као немогуће корисно дефинисати чистоћу једнога тела по количини нечистоће које оно садржи, јер једна нечистоћа без важности за једну употребу чини продукт неупотребљивим за другу примену. Немогуће је казати које су нечистоће штетљиве, а које су без важности.

После опште дискусије комисија предлаже Савету да именује једну комисију са задатком да простудира услове нормализације чистоте хемиских производа. Први ће посао комисије бити да се стави у везу са фабрикантима ради обавештења о могућностима фабрикације и да покуша да се с њима сложи о типовима које треба дефинисати.

13. Комисија за методе анализа такинских материја и коже. — Претседник проф. г. Меније (Meunier) подноси извештај да су после других студија израђене интернационалне методе о анализи коже и танинских материја, које ће се доцније објавити штампане.

14. Комисија одређена да испита извештај г. Ј. Бутолта о пројекту издања једног интернационалног хемиског годишњака. — Комисија одређена да испита опортунитет извештаја г. Буголта, члана Медицинске академије у Паризу, проф. факултета фармације у Паризу састала се у Риму на дан 16 маја 1938 г. под председништвом

г. В. П. Јорисена. Били су присутни гг. Е. Бартов, Ј. Буголт, Н. Т. Де-леану, О. Дони Хенолт и Л. Х. Лампит.

Комисија једногласно препоручује Унији да узме у разматрање предлог г. Буголта и моли Савет Уније да повери секретаријату припремне радове, који ће бити поднесени комисији коју биро Уније одреди за реализацију овога пројекта.

Заседали су и главни уредници периодичних часописа па су се сложили ради колаборације и правилне расподеле докумената, да интернационални офис хемије одреди комисију од 6—7 чланова који ће имати задатак, да изврше једну анкету кроз разне земље, да би одатле извукли директиве које би се могле интернационално примени-ти у редакцији часописа.

Сви ови извештаји изнети у резимеу примљени су без готово икаквих примедба од стране пленума савета Уније.

Затим је бирана управа Уније.

За претседника изабран је проф. др. Кун. Поред њега изабрано је и четири потпредседника, а један од ових је наш професор г. Душан Томић. За генералног секретара изабран је опет г. Жерар, те је и седиште Уније остало у Паризу.

Трудом уваженог г. проф. Душана Томића, Хемиско Друштво Кр. Југославије је у списку оних земаља чланица Уније, које су редовне и добре платише **котизације**. То се најбоље види из финансијског извештаја Уније који је поднео принц П. Ђинори Конти који гласи: „до 31 дец. 1937 г. следеће земље су платиле у потпуности своје **котизације**: Аустрија, Белгија, Данска, Француска, Велика Британија, Италија, Летонија, Норвешка, Холандија, Португалија, Швајцарска, Русија, Уругвај и Југославија. После овога датума Немачка, Пољска и Шведска су постале ажурне; Сједињене Америчке Државе су уплатиле **котизацију** за 1937 г., а Румунија је уплатила неке старе **котизације**“. Затим долази листа земаља дужница **котизације** почев од 1932 до 1937 г. Уз овај извештај иде и пројект буџета за 1938—1939 г. 843.000 франака.

Организација конгреса је била савршена и ако је посета била врло велика, преко 3.000 конгресиста.

Мил. Вукадиновић.

XIX КОНГРЕС ИНДУСТРИСКЕ ХЕМИЈЕ.

XIX конгрес индустриске хемије одржаће се од 24 септембра до 1 октобра 1939 године у Варшави.

Рад конгреса биће подељен у 15 секција.

После исцрпљене дебате, за време које ће се расправљати о извештајима стављеним на дневни ред, конгрес ће се продужити посетом главних индустријских центара и туристичким екскурзијама.

Библиографија

TABLES OF REAGENTS FOR INORGANIC ANALYSIS.
TABELLEN DER REAGENZIEN FÜR ANORGANISCHE ANALYSE.
TABLEAUX DES REACTIFS POUR L'ANALYSE MINÉRALE.
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. Leipzig, 1938. XXIV — 409 стр.
Пов. 36. — РМ. Непов. 34. — РМ. Вел. 8°.

Ова књига садржи прве извештаје „Међународне комисије за нове аналитичке реакције и реактиве“ Интернационалне уније за хемију. Комисији је била дужност, после конгреса за чисту и примењену хемију одржаног у Мадриду 1934 г., да повремено објави критичке извештаје о новооткривеним реакцијама.

Преведено на три језика, ово дело садржи низ радова који обухватају све катијоне и анијоне, поређане по алфаветском реду, са једном листом предложених реактива за сваки анијон. У различитим ступцима ових таблица, читалац ће наћи, претстављене са скраћеницама или симболичним знацима резултате који садрже аналитичку реакцију између јона који се жели испитати и предложеног реактива. Сем тога налазе се и број реактива, његово име, формула, појаве које даје при реакцији, осетљивост, примедбе и оцене практичне вредности тог реактива. Између осталог, после сваког реактива налази се важан библиографски део.

Ово дело претставља један изврстан каталог чија је појава изванредна, а које иде за тим да објасни до сада мало познате аналитичке методе.

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

ПРОИЗВОДИ:

Плави 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

ЗНАНСТВЕНИ ЗАВОД

Проф. Др. Бреслер Д. Д.

Загреб — Гундулићева ул. бр. 7



Испоручује најкулантније све лабораторијске потребе: кемикалије, јенску и обичну стакларију, све врсте апарата и остали прибор.



Изволите се увек — у властитом интересу — прије набавке на другој страни обратити вашим упитом и на нас.



Генерални заступник оптичких апарата и микроскопа фирме **ERNST LEITZ, Wetzlar.**

Пажња ауторима.

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

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *извод* на француском, немачком или енглеском језику.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су написани на машини, ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Цртежи морају бити пажљиво израђени на белој дебљој хартији и то око два пута већи од клишеа, који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 50 *посебних отисака* свога чланка. Аутори, који би хтели да добију већи број посебних отисака, нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 50 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 50 дин., до 1 табака — 75 дин.,
„ $1\frac{1}{2}$ табака — 100 дин., до 2 табака — 125 дин.

Pažnja autorima.

Redakcija Glasnika Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije moli gospodu autore da svoje rukopise šalju na adresu: prof. N. Pušin, Kr. Aleksandra ul. 73, Tehn. Fakul., Beograd.

Svaki članak mora imati na kraju 1) kratak *izvod* na domaćem jeziku (oko $\frac{1}{2}$ strane) i 2) *izvod* na francuskom, nemačkom, ili engleskom jeziku.

Rukopisi moraju biti potpuno gotovi za štampu. Najbolje je ako su napisani na mašini, ako je to nemoguće — onda čitkim rukopisom. Na rukopisu je potrebno naznačiti tačnu adresu pisca.

Crteži moraju biti pažljivo izradjeni na beloj debljoj hartiji i to oko dva puta veći od klišeja, koji treba da se izradi. Objašnjenja ispod crteža treba pisati samo olovkom.

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

Svaki 50 otisaka više staju:

članci do $\frac{1}{2}$ tabaka — 50 din., do 1 tabaka — 75 din.
„ $1\frac{1}{2}$ tabaka — 100 din., do 2 tabaka — 125 din.

ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

извештава г.г. хемичаре и индустријске лаборато-
рије да је отворила

**одељење за целокупан лабораториски и фото-
графски материјал.**

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

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим
језицима

Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

Engleska-Jugoslavenska

DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sirćetnu kiselinu jestivu i teh-
ničku, 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 одго-
ворни уредник проф. Н. Пушкин, Молерова 54.

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — ул. Адмирала Гепрата 103.