

---

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

Google™ books

<http://books.google.com>



**ГЛАСНИК**  
**ХЕМИСКОГ ДРУШТВА**

**Краљевине Југославије**

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

**Књига 10.**

**Година 1939.**

**БЕОГРАД**  
**1939**

**„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-Трбињца.**

**Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.**

**Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.**

**Секретар:  
инж. Љ. М. МИРКОВИЋ.**

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

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

**Rédacteur:  
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.**

**Secrétaire:  
Ing. Lj. M. MIRKOVIĆ.**

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

**Редакциони одбор:**

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

## САДРЖАЈ 10. КЊИГЕ.

### Свеска 1 и 2.

	Стр.
Девети извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију . . . . .	1
Четврти извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију . . . . .	12
<b>Н. А. Пушкин и Ђ. М. Димитријевић:</b> Бинарни систем фенилхидрацин—п-хлорфенол . . . . .	17
<b>П. Матавуљ:</b> Утицај асоцијације на индекс преламања течних смеша. Бинарни системи хинолина и органских киселина . . . . .	25
<b>П. Матавуљ:</b> Индекс преламања бинарних система амина и изобутерне киселине . . . . .	35
<b>П. Матавуљ и Ј. Хојман:</b> Утицај асоцијације на индекс преламања течних бинарних система пиридина са органским киселинама . . . . .	43
<b>П. Матавуљ и Ј. Хојман:</b> Индекс преламања течних бинарних система амина и изовалеријанске киселине . . . . .	51
<b>Д. Милосављевић и М. Јовановић:</b> Промена В. Мајерове методе за одређивање молекуларне тежине на ниском притиску . . . . .	57
<b>Дејан Делић:</b> Испитивање домаћих уљаних биљака и уља истих . . . . .	63
<b>Валерије Бискупски:</b> Апарат за брзо квантитативно одређивање арсена поред антимона . . . . .	75
<b>Олга Друецка:</b> Промене код нитроглицеринског барута приликом лагеревања под водом . . . . .	81
<b>Слободан Ристић:</b> Вентил сигурности против повратка воде у воденим шмрковима . . . . .	85
Из Хемиског друштва Краљевине Југославије . . . . .	87
Правила Хемиског друштва Краљевине Југославије . . . . .	97
Списак чланова Хемиског друштва Краљевине Југославије . . . . .	105

## Свеска 3 и 4.

	Стр.
† Инж. Станко Исaиловић . . . . .	109
<b>В. М. Мићовић:</b> О конституцији хиналдинских киселина . . . . .	111
<b>Р. Бесарић и И. Риковски:</b> Садржај витамина „С“ у шипцима и пекмезу од шипака . . . . .	121
<b>С. Љ. Јовановић и А. М. Пујић:</b> Адиција засићених угљоводоника на двогубу везу незасићених угљоводоника у присуству алуминијумхлорида. (Претходно саопштење) . . . . .	159
<b>Stanko Miholić:</b> Kemijska analiza termalne vode u Vrnjačkoj Banji . . . . .	163
<b>Властимир Ивковић:</b> Примена хидрометалуршке методе на живиној руди из села Мишића (Јужна Далмација) . . . . .	197
<b>Реферати:</b>	
Микроскопско одређивање тачке топљења . . . . .	203
Симултано одређивање елемената потенциометрском титрацијом . . . . .	205
О једном новом алкалоиду из макове биљке . . . . .	208
Dobivanje koksa iz raznih vrsta ugljena . . . . .	211

Поштарина плаћена у готову.

Књига 10.

1939.

Свеска 1 и 2.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

MAY 4 1954

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:  
инж. Љ. М. МИРКОВИЋ.

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

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

Rédacteur:  
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

Secrétaire:  
Ing. Lj. M. MIRKOVIĆ.

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

БЕОГРАД

1939

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

„Гласник“ излази тромесечно.

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

### С А Д Р Ж А Ј:

	Стр.
Девети извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију . . . . .	1
Четврти извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију . . . . .	12
<b>Н. А. Пушкин и Ђ. М. Димитријевић:</b> Бинарни систем фенилхидрацин—п-хлорфенол . . . . .	17
<b>П. Матавуљ:</b> Утицај асоцијације на индекс преламања течних смеша. Бинарни системи хинолина и органских киселина . . . . .	25
<b>П. Матавуљ:</b> Индекс преламања бинарних система амина и изобутерне киселине . . . . .	35
<b>П. Матавуљ и Ј. Хојман:</b> Утицај асоцијације на индекс преламања течних бинарних система пиридина са органским киселинама . . . . .	43
<b>П. Матавуљ и Ј. Хојман:</b> Индекс преламања течних бинарних система амина и изовалеријанске киселине . . . . .	51
<b>Д. Милосављевић и М. Јовановић:</b> Промена В. Мајерове методе за одређивање молекуларне тежине на ниском притиску . . . . .	57
<b>Дејан Делић:</b> Испитивање домаћих уљаних биљака и уља истих . . . . .	63
<b>Валерије Бискупски:</b> Апарат за брзо квантитативно одређивање арсена поред антимоана . . . . .	75
<b>Олга Друецка:</b> Промене код нитроглицеринског барута приликом лагерована под водом . . . . .	81
<b>Слободан Ристић:</b> Вентил сигурности против повратка воде у воденим шмрковима . . . . .	85
Из Хемиског друштва Краљевине Југославије . . . . .	87
Правила Хемиског друштва Краљевине Југославије . . . . .	97
Списак чланова Хемиског друштва Краљевине Југославије . . . . .	105

### Редакциони одбор:

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

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 10.

1939.

Свеска 1 и 2.

## Девети извештај Одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију.

G. P. Baxter (претседник), M. Guichard, O. Hönigschmid и R. Whytlaw-Gray.

Овај извештај обухвата период од дванајест месеци: од 30 септембра 1937 до 30 септембра 1938 године <sup>1)</sup>. У табели за атомске тежине извршена је само једна промена: атомска тежина фосфора промењена је од 31,02 на 30,98.

Угљеник. — Moles и Escrignano <sup>2)</sup> су наново одредили густине кисеоника и угљен-диоксида при различитим притисцима.

Кисеоник.		Угљен-диоксид.	
1 атм.	0,5 атм.	1 атм.	0,5 атм.
1.42900	1.42832	1.97690	1.97016
1.42894	1.42829	1.97695	1.97011
1.42896	1.42828	1.97694	1.97015
1.42892	1.42830	1.97694	1.97013
1.42895	1.42828	1.97695	1.97011
1.42891	1.42828	1.97693	1.97016
1.42892	1.42831	1.97694	1.97014
1.42894			
1.42895			
1.42894	1.42829	1.97693	1.97014

Екстраполацијом на притисак раван нули добијају се граничне густине 1,42764 и 1,96334. Према томе молекуларна

<sup>1)</sup> Умољавају се аутори састава по питањима атомских тежина да сепарате својих радова изволе што пре послати сваком поједином члану комисије на адресу: Prof. G. P. Baxter, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass. U.S.A.; Prof. M. Guichard, Faculté des Sciences, 1, Rue Victor-Cousin, Paris, France; Prof. O. Hönigschmid, Sophienstr. 9/II, München, 2. N. W. Deutschland; Prof. R. Whytlaw-Gray, University of Leeds, Leeds, England. <sup>2)</sup> C. R. Acad. Sc. 207, 66 (1938).



тежина угљен-диоксида је 44,007 а атомска тежина угљеника је 12,007.

**Азот.** — Moles и Roquero<sup>3)</sup> наново су одредили густине кисеоника и амонијака помоћу побољшане волу-метар-методе. Резултати се односе на  $g = 980,665$ .

#### Густина амонијака.

1 атм.

0.771422

0.771397

Средња вредност 0.771409

#### Густина кисеоника.

1 атм. 0,67 атм. 0,50 атм. 0,33 атм.

1.42895 1.42856 1.42829 1.42810

1.42898 1.42855 1.42829 1.42802

1.42895 1.42840 1.42828 1.42800

1.42894 1.42854 1.42830 1.42806

1.42892 1.42826

Средња вредност 1.42895 1.42851 1.42828 1.42805

По методи најмањих квадрата добија се  $L_p = 1,42760 + 0,001348 p$ .

Moles<sup>4)</sup> критички дискутује методе за одређивање молекуларних и атомских тежина које почивају на мерењу „граничних густина“ односно „граничних притиска“ и срачунао је из раније добијених резултата мерења атомске тежине за угљеник, азот и флуор:  $C = 12,007$ ;  $N = 14,008$ ;  $F = 18,995$ .

**Флуор.** — Moles и Toral<sup>5)</sup> наново су одредили густину силицијум-флуорида при различитим притисцима. Гас је добијен: а) термичким разлагањем баријум-силико-флуорида и б) по Gay-Lussac-овој методи. После одговарајућег третирања гаса ради уклањања и последњих трагова влаге и флуор-водоника, сублимисан је још неколико пута.

#### Густина силицијум-флуорида.

760 mm. 570 mm. 380 mm.

4.69041 4.67873 4.66708

4.69049 4.67885 4.66707

4.69053 4.67875 4.66704

4.69042 4.67867 4.66699

4.69054 4.67882 4.66706

4.69051 4.66708

Средња вредност 4.69049 4.67877 4.66705

<sup>3)</sup> Anales Soc. Espan. Fis. Quim. **35**, 263 (1937). <sup>4)</sup> Anales Soc. Espan. Fis. Quim. **35**, 134 (1937). <sup>5)</sup> Ztschr. anorg. allg. Chem. **236**, 225 (1938).

Екстраполацијом на притисак раван нули добија се вредност за граничну густину 4,64361. Према томе је молекуларна тежина силицијум-флуорида 104,085 одакле се, ако се узме за  $Si = 28,065$  (интернационална вредност) добија за  $F = 19,005$ ; или ако се узме 28,104 (средња вредност из одређивања О. Hönigschmid-a<sup>6</sup>) и Weatherill и Brundage-a<sup>7</sup>) добија за  $F = 18,995$ .

**Фосфор.** — Hönigschmid и Менн<sup>8</sup>) упоредили су фосфор-оксихлорид за сребром и сребра-хлоридом. Куповни оксихлорид загреван је са фосфор-пентоксидом ради уклањања пентахлорида и фракционо кристалисан ради уклањања трихлорида. Затим је подвргнут серији дестилација са колонама за фракционисање у једном потпуно евакуисаном стакленом апарату. У току сваке поједине дестилације узет је по један узорак почетне, средње и завршне фракције.

За анализу одређени узорци, који су били у стакленим ампулама затопљени, мерени су како на ваздуху тако и под водом а затим разбивени под амонијаком у затвореном колбну. Срча је сакупљена и одмерена, а раствор пошто је закишељен на уобичајени начин упоређен је са сребром и сребра-хлоридом.

#### Атомска тежина фосфора.

№ Амп.	Фракц.	Однос $POCl_3:3AgCl$ .							
		$POCl_3$	Ag	$POCl_3$ : 3Ag	Ат. теж. P	AgCl	$POCl_3$ : 3AgCl	Ат. теж. P	
1	16	средња	2.59943	5.48600	0.473830	30.979			
2	22	почетна	3.88813	8.20582	0.473826	30.978			
3	27	средња	2.61334	5.51549	0.473819	30.976			
4	30	„	3.05680	6.45125	0.473831	30.980			
5	32	почетна	4.13618	8.72923	0.473831	30.980			
6	33	средња	2.83672	5.98674	0.473834	30.981			
7	34	задња	2.89397	6.10734	0.473851	30.986	8.11469	0.356634	30.985
8	40	почетна	2.76953	5.84509	0.473822	30.977	7.76609	0.356618	30.979
9	41	средња	3.09822	6.53853	0.473840	30.983	8.68750	0.356630	30.984
10	42	задња	3.93788	8.31040	0.473850	30.986	11.04238	0.356615	30.977
11	43	почетна	3.91543				10.97914	0.356624	30.981
12	44	средња	2.50130				7.01398	0.356616	30.978
13	45	задња	1.97687	4.17195	0.473848	30.985	5.54346	0.356613	30.977
14	51	почетна	2.41931	5.10601	0.473816	30.975	6.78422	0.356609	30.975

<sup>6</sup>) Ztschr. anorg. allg. Chem. 141, 101 (1924). <sup>7</sup>) Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 3932 (1932). <sup>8</sup>) Ztschr. anorg. allg. Chem. 235, 129 (1937).

№	Амп.	Фракц.	POCl <sub>3</sub>	Ag	POCl <sub>3</sub> : Ат. теж.		AgCl	POCl <sub>3</sub> : Ат. теж.	
					3Ag	P		3AgCl	P
15	52	средња	2.25215	4.75296	0.473842	30.983	6.31508	0.356631	30.984
16	53	задња	3.70839	7.82625	0.473840	30.983	10.39849	0.356628	30.983
17	55	средња	1.90221	4.01461	0.473822	30.977	5.33387	0.356629	30.983
18	56	задња	3.72114				10.43428	0.356626	30.982
Средња вредност					0.473834	30.981		0.356623	30.981

Средња вредност почетних фракција је 30,978, средњих фракција 30,979. Задње фракције дају нешто више вредности које са продужењем фракционисања опадају. Аутори су мишљења да вредност 30,978 претставља најбољи резултат њихових испитивања. Ова вредност скоро се поклапа са оном коју је *Richie* (види извештај из 1930 г.) добио из густине фосфина. *Aston* даје величину за масени дефект фосфора —  $5 \times 10^{-4}$ . Под претпоставком да је фосфор чист елемент, израчуната је атомска тежина фосфора 30,976 помоћу фактора за прерачунавање 1,00027. Према томе сигурно изгледа да је интернационална вредност 31,02 сувише висока. Стога је атомска тежина фосфора у табели измењена на 30,98.

**Рубидијум.** — *Brewer*<sup>9)</sup> је одредио помоћу масеног спектроскопа однос  $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$  како се у природи јавља и то 2,61. Помоћу фактора за прерачунавање 1,00027 и величине за масени дефект 8,7 и 8,9 израчуната је атомска тежина рубидијума 85,456 која је нижа од интернационалне вредности 85,48.

**Рутенијум.** — *Gleu* и *Rehm*<sup>10)</sup> анализирали су пурпурео-рутенијум-хлорид  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  у циљу ревизије атомске тежине рутенијума, пошто је ова со постојана и не кристалише са водом. Одмерена количина соли, која је сушена на 110°, редукована је са водоником при белом усијању и добивени метал одмерен. Четири дана на 110° сушен пурпурео-хлорид је по податцима аутора изванредно сув и практично неразложен, и ако се на нешто вишој температури, н.пр. на 130° јасно може утврдити разлагање.

Аутори процењују несигурност око 0,01 — 0,02% од тежине соли која је условљена непотпуним сушењем и делимичним разлагањем соли.

<sup>9)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 60, 691 (1938). <sup>10)</sup> Zeitschr. anorg. allg. Chem. 235, 352 (1937).

## Атомска тежина рутенијума.

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$	Ru	$\text{Ru}:\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$	Ат. теж. Ru
0.71170	0.24581	0.34538	101.05
0.66212	0.22872	0.34543	101.08
0.52131	0.18014	0.34555	101.13
0.37477	0.12942	0.34533	101.03
0.74003	0.25567	0.34548	101.10
0.51860	0.17916	0.34547	101.09
0.55504	0.19189	0.34572	101.21
0.57077	0.19707	0.34527	101.00
0.52431	0.18107	0.34534	101.04
0.73077	0.25247	0.34548	101.10
0.67518	0.23317	0.34534	101.04
Средња вредност. .			0.34544 101.08

Могућа несигурност око 0,02% од одмереног пурпуреохлорида коју су дали аутори, одговара најмање 0,03 јединица од атомске тежине рутенијума. Сем тога аутори дају врло оскудне податке о добијању хексаминсулфата из кога су они добили пурпуреохлорид. Стога комисија сматра за целисходно и с обзиром на несигурност масено-спектроскопске вредности, да немења вредност у табели.

**Неодим.** — Hönigschmid и Wittner<sup>11)</sup> упоредили су суви неодим-хлорид са сребром и сребра-хлоридом, при чему су употребили два узорка неодим-материјала које је Feit<sup>12)</sup> пречистио. Рентгеноскопска испитивања које је извела I. Noddack, показала су, да никакве стране примесе (земље) не могу бити у већим количинама од 0,04%. Више пута поновљеним таложењем као оксалат из јако киселог раствора, уклоњено је нешто налазећих се трагова магнезијума и калцијума. Хлорид је добивен растварањем оксида у хлороводоничној киселини и таложењем са хлороводоником уз хлађење са ледом.

Пошто је на умереној температури у струји хлороводоника изведено сушење, со је или загревана до 450° или у појединим случајевима брзо стопљена.

Мерење хлорида са сребром изведено је на уобичајени начин. Мерења су коригована на безваздушни простор.

<sup>11)</sup> Zeitschr. anorg. allg. Chem. 235, 220 (1938). <sup>12)</sup> Zeitschr. anorg. allg. Chem. 43, 202 (1905).

## Атомска тежина неодима.

Однос  $\text{NdCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$ 

№	Препарат	$\text{NdCl}_3$	Ag	$\frac{\text{NdCl}_3}{3\text{Ag}}$	Ат. теж. Nd	AgCl	$\frac{\text{NdCl}_3}{3\text{AgCl}}$	Ат. теж. Nd
(NdCl <sub>3</sub> сушен на 450° у струји HCl).								
1	I.	2.27815	2.94163	0.77445	144.273	3.90844	0.58288	144.274
2	I.	2.49290	3.21892	0.77445	144.273	4.27688	0.58288	144.273
3	II.	3.18825	4.11686	0.77444	144.268	5.47000	0.58286	144.266
4	II.	3.59299	4.63933	0.77446	144.276	6.16424	0.58288	144.272
	Средња вредност . .			0.77445	144.272		0.58288	144.272
(NdCl <sub>3</sub> топљен у струји HCl).								
5	I.	3.63095	4.68846	0.77445	144.270	6.22951	0.58286	144.267
6	II.	4.31489	5.57154	0.77445	144.273	7.40277	0.58288	144.272
7	II.	5.95113	5.10171	0.77447	144.279	6.77862	0.58288	144.274
	Средња вредност . .			0.77446	144.274		0.58287	144.271
	Целокупна средња вредност.				144.273			144.271

Средња вредност свију одређивања поклапа се са оном коју су 1911 год. одредили Вахтер и Шарпн као и са интернационалном вредношћу у табели.

Aston<sup>13)</sup> је прорачунао из процентуалног односа неодим-изотопа вредност 143,5. У новије доба пронашли су још две изotope Dempster<sup>14)</sup> и Mattausch и Наск<sup>15)</sup>. Ови последњи аутори понова су одредили процентуални однос неодим-изотопа и прорачуном добили 144,29 за хемиску атомску тежину.

**Еуропијум.** — Вахтер и Туемлер<sup>16)</sup> објавили су даље појединости о анализи еуропијум-хлорида (види осми извештај ове комисије). Материјал који је King на основу спектроскопског испитивања назначио као чист, прекристалисан је као нитрат, таложен као оксалат и кристалисан као трихлорид. Трихлорид је сушењем и топљењем у водонику и хлороводонику преведен у дихлорид. После растварања и оксидације изведено је мерење са сребром. Ради прорачуна вакуум-коректуре одређена је специфична тежина дихлорида која износи 4,87.

<sup>13)</sup> Proc. Roy. Soc. A, 146, 46 (1934).    <sup>14)</sup> Phys. Rev. 51, 289 (1937).

<sup>15)</sup> Naturwiss. 25, 781 (1937).    <sup>16)</sup> Journ Amer. Chem. Soc. 60, 602 (1938).

## Атомска тежина еуропијума.

EuCl <sub>2</sub> , гр.	Ag, гр.	EuCl <sub>2</sub> :2Ag	Ат. теж. Eu.
2.37130	2.29561	1.032971	151.960
3.08194	2.98354	1.032981	151.962
2.81858	2.72847	1.033026	151.972
4.88934	4.73340	1.032945	151.954
4.71094	4.56053	1.032981	151.962
4.76278	4.61057	1.033013	151.969
4.18924	4.05537	1.033011	151.968
2.96223	2.86766	1.032978	151.961
Средња вредност. .		1.032988	151.963

Карфенбергер<sup>17)</sup> је такође анализирао еуропијум-хлорид. Из једне фракције ретких земаља, која се углавном састојала из самаријум- и гадолинијум-соли и око 1% еуропијума, помоћу електролизе таложен је као еуропијум-II-сулфат. Овај је процес све дотле понављан док рентгенспектроскопска испитивања која је извела I. Noddack нису показала да садржи још само 0,03—0,04% гадолинијума и 0,02—0,03% самаријума. Даље пречишћавање је изведено помоћу таложења као оксалат и кристализацијом трихлорида. У неколико огледа добивен је суви дихлорид лаганим загревањем трихлорида у смеси водоника и хлороводоника уз постепено повишавање температуре али да ова буде испод температуре топљења трихлорида; у другом низу огледа температура је повишена на температуру топљења соли а у истој смеси гасова. Анализа је извршена мерењем са сребром као што су Вахтер и Туемлер описали, само је Карфенбергер мерио још и сребра-хлорид. Мерења су коригована на безваздушни простор.

## Атомска тежина еуропијума.

EuCl <sub>2</sub> , гр.	Ag, гр.	EuCl <sub>2</sub> : 2Ag	Ат. теж. Eu	AgCl, гр.	EuCl <sub>2</sub> : 2AgCl	Ат. теж. Eu
1.60119	1.55044	1.032733	151.908	2.06015	0.777220	151.895
2.15842	2.09010	1.032687	151.899	2.77705	0.777235	151.900
2.59610	2.51389	1.032702	151.902	3.34016	0.777238	151.900
2.94429	2.85104	1.032707	151.903	3.78795	0.777278	151.911
2.52095	2.44115	1.032690	151.899	3.24349	0.777234	151.899
2.29944	2.22660	1.032713	151.904	2.95844	0.777251	151.904
Средња вредност. .		1.032705	151.902		0.777243	151.901

Разлика у резултатима оба испитивања која су извели Вахтер и Туемлер односно Карфенбергер, зна-

<sup>17)</sup> Zeitschr. anorg. allg. Chem. **238**, 273 (1938).

тно је већа од експерименталних грешака и могуће је евентуално објаснити нечистоћом једног или оба узорка материјала. Масено-спектроскопска вредност лежи очигледно између ових двеју вредности. Aston процењује процентуални однос оба еуропијум-изотопа са  $^{151}\text{Eu} = 50,6\%$ ,  $^{153}\text{Eu} = 49,4\%$ , а за масени дефект у најновије доба нашао је Dempter<sup>18)</sup> -  $4 \times 10^{-4}$ , према томе Aston-ова<sup>19)</sup> вредност за масени дефект еуропијума је већа за око  $2/10.000$ . Узимајући у обзир горњи процентуални однос, масени дефект -  $2 \times 10^{-4}$ , и фактор за прерачунавање  $1,00027$  израчунава се за еуропијум хемиска атомска тежина  $151,917$ . С обзиром на неслагања привремено се одустало од измене вредности у табели.

**Касиопеијум.** -- Помоћу анализе хлорида нашли су Hönigschmid и Wittner<sup>20)</sup> за атомску тежину једног касиопеијум-препарата (Auer von Welsbach)  $174,96$ . I. Noddack помоћу квантитативног рентгенспектроскопског испитивања није могла да утврди никакве стране земље сем  $1,18\%$  итербијума. Кориговано с обзиром на количину итербијума, израчунава се атомска тежина чистог касиопеијума са  $174,98$ . Масено-спектроскопска вредност за атомску тежину изгледа да је несигурна, јер док Aston налази да је касиопеијум чист елемент, Gollnow је утврдио да постоји  $1,5-2,5\%$  једног другог изотопа са масом  $173$  или  $177$ .

**Олово.** — Вахтер и Kelleу<sup>21)</sup> употребили су олово из Joachimsthal-ске пехбленде са оловом из церусита (Wallace, Idaho). Пречишћавање оба угледа састојало се из кристализације нитрата и хлорида као и дестилације овог последњег у хлороводонику. Мерење олова-хлорида је вршено са сребром на уобичајени начин. Мерења су коригована на безваздушни простор.

Атомска тежина олова.

PbCl <sub>2</sub> , гр.	Ag, гр.	PbCl <sub>2</sub> :2Ag	Ат. теж. Pb.
		Церусит.	
4.81912	3.73859	1.28902	207.205
2.45187	1.90209	1.28904	207.209
1.55822	1.20877	1.28910	207.222
Средња вредност . .		1.28905	207.212

<sup>18)</sup> Phys. Rev. **53**, 64 (1938). <sup>19)</sup> Nature, **141**, 1096 (1938). <sup>20)</sup> Naturwiss. **25**, 748 (1937). <sup>21)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 62 (1938).

## St. Joachimsthal.

1.59548	1.24121	1.28542	206.428
2.75039	2.13878	1.28596	206.545
3.77378	2.93499	1.28579	206.506
2.70109	2.10070	1.28580	206.510
4.40976	3.42962	1.28579	206.507
Средња вредност . . .			1.28575 206.500

Анализа изотопа олова из St. Joachimsthal-а коју је извео Nier дала је следеће резултате:  $^{204}\text{Pb} = 0,58\%$ ,  $^{206}\text{Pb} = 66,12\%$ ,  $^{207}\text{Pb} = 11,24\%$ ,  $^{208}\text{Pb} = 21,56\%$ . Са масеним дефектом -  $1,5 \times 10^{-4}$  ( $\text{Nier}^{22}$ ) и фактором за прерачунавање 1,00027 израчунава се атомска тежина за овај углед олова, која је скоро идентична са оном која је горе описана и експериментално одређеном вредношћу, наиме 207,51.

**Олово.** — Nier<sup>23</sup> је нашао на основу његових масено-спектроскопских анализа да састав изотопа обичног олова варира у прилично далеким границама, мада прорачуната хемиска атомска тежина из процентуалног односа изотопа само у једном од 10 случајева, знатно се разликује од интернационалне вредности, наиме за олово из Joplin-а (Mo. U. S. A.).

№	Оловна руда Место налаза	Геолошке г. старости $\times 10^6$	Процент. однос изотопа				Средњи број масе	Атом. теж.	
			204	206	207	208		физ.	хем.
1	Галенит Great Bear Lake	1300	1.000	15.93	15.30	35.3	207.243	207.218	207.206
2	Галенит Broken Hill, N. S. W.	950	1.000	16.07	15.40	35.5	207.242	207.217	
3	Церусит Broken Hill, N. S. W.	950	1.000	15.92	15.30	35.3	207.242	207.217	207.21
			1.000	15.93	15.28	35.2	207.241	207.216	
4	Галенит Yancey Co., N. C.	600	1.000	18.43	15.61	38.2	207.229	207.204	207.209
5	Галенит Nassau, Deutschl.	240	1.000	18.10	15.57	37.85	207.231	207.206	207.21
6	Церусит Eifel, Deutschl.	240	1.000	18.20	15.46	37.7	207.228	207.203	207.20
7	Галенит I. Joplin, Mo.	230	1.000	21.65	15.88	40.8	207.203	207.178	207.22

<sup>22)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 1571 (1938). <sup>23)</sup> I. c.



№	Оловна руда Место налаза	Геолошке г. старости $\times 10^6$	Процент. однос изотопа				Средња број масе	Атом. теж.	
			204	206	207	208		физ.	хем.
8	Галенит II.	230	1.000	21.60	15.73	40.3	207.200	207.175	
	Jorlin, Mo.		1.000	21.65	15.75	40.45	207.200	207.175	
9	Галенит Metalline Falls, Wash.	80	1.000	19.30	15.73	39.5	207.228	207.203	207.21
10	Церусит	80	1.000	15.98	15.08	35.07	207.239	207.214	207.21
	Wallace, Idaho		1.000	16.10	15.13	35.45	207.242	207.217	
11	Вулфенит и Ванадинит Tucson Mts., Ariz.	25	1.000	18.40	15.53	38.1	207.229	207.204	207.22
12	Галенит		1.000	17.34	15.47	37.45	207.240	207.215	
	Sachsen, Deutschl.		1.000	17.38	15.44	37.3	207.238	207.213	

Вредност 207,21 задржаће се за табелу, мада очигледно у будућности мораће се узети у обзир геолошко порекло олова ако је у питању његова атомска тежина.

## Атомске тежине 1939.

Сим-бол	Ред. бр.	Атом. теж.	Сим-бол	Ред. бр.	Атом. теж.
Азот . . . . .	N	7	Неодим . . . . .	Nd	60
Алуминијум . . . . .	Al	13	Неон . . . . .	Ne	10
Антимон . . . . .	Sb	51	Никал . . . . .	Ni	28
Аргон . . . . .	Ar	18	Ниобијум . . . . .	Nb	41
Арсен . . . . .	As	33	Олово . . . . .	Pb	82
Бакар . . . . .	Cu	29	Осмијум . . . . .	Os	76
Баријум . . . . .	Ba	56	Паладијум . . . . .	Pd	46
Берилијум . . . . .	Be	4	Платина . . . . .	Pt	78
Бизмут . . . . .	Bi	83	Празеодим . . . . .	Pr	59
Бор . . . . .	B	5	Протактинијум . . . . .	Pa	91
Бром . . . . .	Br	35	Радијум . . . . .	Ra	88
Ванадијум . . . . .	V	23	Радон . . . . .	Rn	86
Водоник . . . . .	H	1	Ренијум . . . . .	Re	75
Волфрам . . . . .	W	74	Родијум . . . . .	Rh	45
Гадолинијум . . . . .	Gd	64	Рубидијум . . . . .	Rb	37
Галијум . . . . .	Ga	31	Рутенијум . . . . .	Ru	44
Гвожђе . . . . .	Fe	26	Самаријум . . . . .	Sm	62
Германијум . . . . .	Ge	32	Селен . . . . .	Se	34
Диспрозијум . . . . .	Dy	66	Силицијум . . . . .	Si	14
Ербијум . . . . .	Er	68	Скандијум . . . . .	Sc	21
Еуропијум . . . . .	Eu	63	Сребро . . . . .	Ag	47
Жива . . . . .	Hg	80	Стронцијум . . . . .	Sr	38
Злато . . . . .	Au	79	Сумпор . . . . .	S	16
Индијум . . . . .	In	49	Талијум . . . . .	Tl	81
Иридијум . . . . .	Ir	77	Тантал . . . . .	Ta	73
Итербијум . . . . .	Yb	70	Телур . . . . .	Te	52
Итријум . . . . .	Y	39	Тербијум . . . . .	Tb	65
Јод . . . . .	J	53	Титан . . . . .	Ti	22
Кадмијум . . . . .	Cd	48	Торијум . . . . .	Th	90
Калај . . . . .	Sn	50	Тулијум . . . . .	Tm	69
Калијум . . . . .	K	19	Угљеник . . . . .	C	6
Калцијум . . . . .	Ca	20	Уран . . . . .	U	92
Каснопеијум . . . . .	Cp	71	Флуор . . . . .	F	9
Кисеоник . . . . .	O	8	Фосфор . . . . .	P	15
Кобалт . . . . .	Co	27	Хафнијум . . . . .	Hf	72
Криптон . . . . .	Kr	36	Хелијум . . . . .	He	2
Ксенон . . . . .	X	54	Хлор . . . . .	Cl	17
Лантан . . . . .	La	57	Холмијум . . . . .	Ho	67
Литијум . . . . .	Li	3	Хром . . . . .	Cr	24
Магнезијум . . . . .	Mg	12	Цезијум . . . . .	Cs	55
Манган . . . . .	Mn	25	Церијум . . . . .	Ce	58
Молибден . . . . .	Mo	42	Цинк . . . . .	Zn	30
Натријум . . . . .	Na	11	Цирконијум . . . . .	Zr	40

## Четврти извештај „атомске комисије“ интернационалне уније за хемију.

Претседник: F. W. Aston,

Чланови: N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins,  
R. S. Mulliken, M. L. Oliphant.

Предлажу се следеће промене у табели:

**Сумпор.** — Nier-ова<sup>1)</sup> испитивања тачно су одредила процентуални однос и указује на присуство једног новог врло ретког изотопа 36.

**Хлор.** — Прихваћена су електрична мерења о процентуалном односу<sup>2)</sup>.

**Калцијум, титан.** — Процентуални односи изотопа ових елемената слажу се према Nier-овим испитивањима. Сем тога код калцијума<sup>3)</sup> пронађена су још два нова изотопа 46 и 48.

**Цинк, стронцијум, кадмијум, баријум.** — Прихваћени су Nier-ови<sup>3)4)</sup> подаци. Већина промена су мале.

**Гадолинијум, диспрозијум, ербијум, итербијум.** — Dempster<sup>5)</sup> је код сваког од ових елемената пронашао нове ретке изотопе са нижим бројем масе и одредио њихов однос.

**Касиопеијум.** — Маса тешког изотопа<sup>6)</sup>, који је наслеђен из атомске тежине касиопеијума као и његовог оптичког спектра, сада је тачно одређена са 176.

**Талијум.** — Nier<sup>4)</sup> је наново одредио вредност 0,410 за релативни однос обеју изотопа, која је усвојена.

<sup>1)</sup> A. O. Nier, Phys. Rev. **53**, 282 (1938). <sup>2)</sup> A. O. Nier a. E. E. Hanson, Phys. Rev. **50**, 722 (1936). <sup>3)</sup> A. O. Nier, Phys. Rev. **50**, 1043 (1936). <sup>4)</sup> A. O. Nier, Phys. Rev. **54**, 275 (1938). <sup>5)</sup> A. J. Dempster, Phys. Rev. **53**, 727 (1938). <sup>6)</sup> J. Mattauch u. H. Lichtblau, Ztschr. f. Physik, **111**, 514 (1939).

**Интернационална табела стабилних изотопа за 1939 год.**

Курзивом писани бројеви представљају приближне или индиректним мерењем одређене вредности. Бројеви у заградама 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	S	16	32	95.1
D		2	0.02			33	0.74
He	2	4	100			34	4.2
Li	3	6	7.9	Cl	17	35	(0.016)
		7	92.1			37	75.4
Be	4	9	100	A	18	36	0.31
B	5	10	20			38	0.06
		11	80	K	19	40	99.63
C	6	12	99.3			41	0.01
		13	0.7			41	6.6
N	7	14	99.62	Ca	20	40	96.97
		15	0.38			42	0.64
O	8	16	99.76			43	0.145
		17	0.04			44	2.06
		18	0.20			46	0.0033
F	9	19	100	Sc	21	45	0.185
Ne	10	20	90.00			45	100
		21	0.27	Ti	22	46	7.94
		22	9.73			47	7.75
Na	11	23	100			48	73.45
Mg	12	24	77.4			49	5.52
		25	11.5			50	5.34
		26	11.1	V	23	51	100
Al	13	27	100	Cr	24	50	4.9
Si	14	28	89.6			52	81.6
		29	6.2			53	10.4
		30	4.2			54	3.1
P	15	31	100	Mn	25	55	100
				Fe	26	54	6.5
						56	90.2
						57	2.8
						58	0.5

\* ) Атомска тежина изотопа.

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос								
Co	27	57	0.2	Zr	40	90	48								
		59	99.8			91	11.5								
Ni	28	58	66.4	Nb	41	92	22								
		60	26.7			94	17								
		61	1.6			96	1.5								
		62	3.7			93	100								
Cu	29	63	68	Mo	42	92	14.2								
		65	32			94	10.0								
		Zn	30			64	50.9	95	15.5						
66	27.3			96	17.8										
67	3.9			97	9.6										
68	17.4			98	23.0										
Ga	31	70	0.5	Ru	44	100	9.8								
		71	38.8			96	5								
Ge	32	69	61.2	Rh	45	(98)									
		72	27.3			99	12								
		73	7.9			100	14								
		74	37.1			101	22								
As	33	75	100	Pd	46	102	30								
		Se	34			76	0.9	103	99.9						
77	8.3			104	0.8										
78	24.0			105	9.3										
80	48.0			106	22.6										
82	9.3			108	27.2										
Br	35			79	50.6	110	26.8								
		81	49.4	110	13.5										
Kr	35	78	0.35	Ag	47	107	52.5								
						109	47.5								
				Rb	37	85	72.8	Cd	48	106	1.4				
										87	27.2	108	1.0		
										Sr	38	82	11.53	110	12.8
												83	11.53	111	13.0
84	57.11	112	24.2												
86	17.47	113	12.3												
Y	39	89	100	In	49	114	28.0								
						116	7.3								
Sn	50	112	1.1	Sn	50	115	95.5								
		114	0.8			116	15.5								
		115	0.4			117	9.1								
		116	82.56			118	22.5								

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос
		119	9.8	Sm	62	144	3
		120	28.5			147	17
		122	5.5			148	14
		124	6.8			149	15
Sb	51	121	56			150	5
		123	44			152	26
						154	20
Te	52	120	сл.	Eu	63	151	50.6
		122	2.9			153	49.4
		123	1.6	Gd	64	152	0.2
		124	4.5			154	1.5
		125	6.0			155	21
		126	19.0			156	22
		128	32.8			157	17
		130	33.1			158	22
J	53	127	100			160	16
Xe	54	124	0.094	Tb	65	159	100
		126	0.888				
		128	1.90	Dy	66	158	0.1
		129	26.23			160	1.5
		130	4.07			161	22
		131	21.17			162	24
		132	26.96			163	24
		134	10.54			164	28
		136	8.95	Ho	67	165	100
Cs	55	133	100	Er	68	162	0.25
Ba	56	130	0.101			164	2
		132	0.097			166	35
		134	2.42			167	24
		135	6.6			168	29
		136	7.8			170	10
		137	11.3	Tm	69	169	100
		138	71.7				
La	57	139	100	Yb	70	168	0.06
Ce	58	136	сл.			170	2
		138	сл.			171	9
		140	89			172	23
		142	11			173	17
						174	37
Pr	59	141	100			176	12
Nd	60	142	25.95	Cp	71	175	97.5
		143	13.0			176	2.5
		144	22.6	Hf	72	176	5
		145	9.2			177	19
		146	16.5			178	28
		148	6.8			179	18
		150	5.95			180	30

Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос	Сим-бол	Редни број (Z)	Број масе (M)	Процентуални однос		
Ta	73	181	100	Au	79	197	100		
W	74	180	0.2	Hg	80	196	0.15		
		182	22.6			198	10.11		
		183	17.3			199	17.03		
		184	30.1			200	23.26		
		186	29.8			201	13.17		
Re	75	185	38.2			202	29.56		
		187	61.8			204	6.72		
		Os	76			184	0.018	Tl	81
186	1.58					205	70.9		
187	1.64					Pb	82	204	1.5
188	13.3			206	23.5				
189	16.2			207	22.7				
190	26.4			208	52.3				
192	40.9			Bi	83			209	100
Ir	77							191	38.5
				193	61.5				
Pt	78			192	0.8	U	92	235	< 1
		194	30.2	238	> 99				
		195	35.3						
		196	26.6						
		198	7.2						

## Бинарни систем фенилхидрацин—п-хлорфенол

од

Н. А. Пушина и Љ. М. Дмитријевића.

Бинарни систем фенилхидрацин—п-хлорфенол је стога од интереса, што може да служи као један класичан пример, на коме се да лако видети, како се из једне те исте смеше од две компоненте могу издвојити једињења различитог састава у зависности од врсте кристала узетих за пелцовање прехлађене смеше.

Фенилхидрацин ствара са п-хлорфенолом четири једињења:  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-ClC}_6H_4OH$ , еквимолекулско једињење  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot p\text{-ClC}_6H_4OH$ , једињење  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p\text{-ClC}_6H_4OH$  и четврто једињење, чији састав није тачно одређен. Сем тога је утврђено да п-хлорфенол постоји у две модификације  $\alpha$  и  $\beta$ . Ако се још узму у обзир кристали фенилхидрацина онда се у систему могу очекивати седам кристалних фаза. Показало се да се од тих седам фаза пет могу добити не само у стабилном већ и у метастабилном стању. У посебним случајевима, који су доле описани, успели смо да добијемо пелцовањем са одговарајућим кристалима из једне те исте смеше три па чак и четири кристалне фазе.

Наш препарат фенилхидрацина топио се на  $19^\circ$  а п-хлорфенола на  $43^\circ$ . Одређивање температуре топљења за сваку смешу понављано је најмање по два пута а на појединим нарочито важним местима дијаграма и по неколико пута. Пошто је фенилхидрацин осетљив према дејству ваздуха, то су испитиване смеше, и за време мешања, чуване од додира са ваздухом. Мешалица је била од стакла.

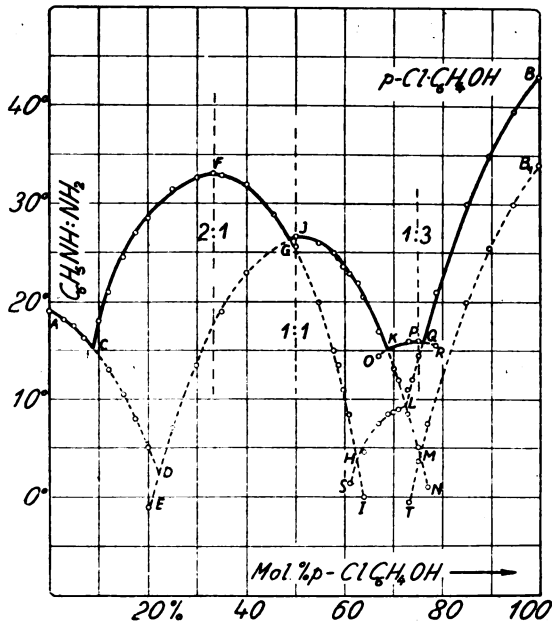
У таблицама 1—7 наведене су температуре потпуног топљења (т.ј. потпуног ишчезнућа кристала) различитих фаза на слици 1. дијаграм топљења. На дијаграму претставља



изломљена линија ACFGJKPQB температуре топљења стабилних фаза. Све остале линије леже у метастабилној области. На линији ACFGJKPQB опажа се:

1. максимум F при концентрацији 33,3 мол. % п-хлорфенола, који одговара једињењу  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-ClC}_6H_4OH$ , које се топи на  $33,2^\circ$ ;

2. максимум J при концентрацији 50 мол. % п-хлорфенола, који одговара еквимолекулском једињењу  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot p\text{-ClC}_6H_4OH$ , које се топи на  $26,7^\circ$ ;



Сл. 1

3. максимум P при концентрацији 75 мол. % п-хлорфенола, који одговара једињењу  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p\text{-ClC}_6H_4OH$ , које се топи на  $16^\circ$ .

Сем тога на овој кривој се опажају следеће еутектичке тачке:

1. C — између чистог фенолхидрацина и једињења  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-ClC}_6H_4OH$  код 8,5 мол. % п-хлорфенола и  $15^\circ$ ;

2. G — између једињења  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-ClC}_6H_4OH$  и еквимолекулског једињења, код 48,7 мол. % п-хлорфенола и  $26,7^\circ$ ;

3. K — између еквимолекулског једињења и једињења  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p-ClC_6H_4OH$  код 68,7 мол. % п-хлорфенола и 15°;

4. Q — између једињења  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p-ClC_6H_4OH$  и чистог п-хлорфенола, код 75,8 мол. % п-хлорфенола и 15,9°;

Таблица 1 (Крива ACD).

Мол. % п-хлорфенола	0	3	5	7	12	15	17,5	20
t°	19	18,2	17,5	16,2	13	10,5	8	5

На кривој ACD могу се разликовати два отсечка: AC у стабилној и CD у метастабилној области. Дуж ове криве издваја се фенилхидрацин. Отсечак CD даје се лако остварити пелцовањем прехлађене смеше са кристалима чистог фенилхидрацина.

Таблица 2 (Крива CFGHI).

Мол. % п-хлорфенола	10	12	15	17,5	20	25	30	33,3	35
t°	18	21	24,5	27	28,5	31,5	32,7	33,2	33
Мол. % п-хлорфенола	40	45,5	50	54,7	57,8	58,8	59,8	61	64
t°	32	29	25,7	20	15	13,5	11	8,5	0

Крива CFGHI састоји се такође из два отсечка: CFG у стабилној и GHI у метастабилној области. Дуж ове криве издвајају се кристали једињења  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p-ClC_6H_4OH$ . У стабилној области испадају кристали овог једињења лако сами од себе. Пелцујући са њима прехлађену смешу може се остварити отсечак GHI. Успели смо да га пратимо до температуре од 0° (тачка I) и да на овој температури издвојимо кристале наведеног једињења, које садржи само 33,3 мол. % п-хлорфенола, из смеше, која је садржала 64 мол. % п-хлорфенола а из које би требало да се издвоји еквимолекулско једињење.

Таблица 3 (Крива EDGJKLMN).

Мол. % п-хлорфенола	20	25	30	35	40	50	54,7	57,8	58,8	
t°	-1	7	13,5	19	23	26,7	26	25	24,5	
Мол. % п-хлорфенола	59,8	61	62,7	64	67	70	71	73	75	77
t°	23,7	23	22	20,5	17	13,2	12	8,5	5	1

Крива EDGJKLMN састоји се из три отсечка: средњег GJK у стабилној и два бочна EDG и KLMN у метастабилној

области. За остварење целе ове криве мора се преклађена смеша целцовати са кристалима еквимолекулског једињења  $C_6H_5NH \cdot NH_2$  и  $ClC_6H_4OH$ , које каткада само по себи испада у стабилној области GJK. Леви отсечак EDG успели смо да пратимо до температуре од  $-1^\circ$  и да издвојимо кристале еквимолекулског једињења из смеше, која садржи 20 мол. % п-хлорфенола а из које би нормално требало да се издвоји једињење са два молекула фенилхидрацина. Десни отсечак пратили смо до температуре  $+1^\circ$  и концентрације 77 мол. %, код које би из течне смеше требало да се издвоји једињење са три молекула п-хлорфенола. Тачка D у метастабилној области, која лежи на пресеку кривих AD и JE на температури  $2,5^\circ$  и при концентрацији 22 мол. % п-хлорфенола, претставља еутектичку тачку између чистог фенилхидрацина и еквимолекулског једињења.

Таблица 4 (Крива ОКPQR).

Мол. % п-хлорфенола	67	73	75	78,6
$t^\circ$ . . . . .	14,5	16	16	15,5

На кривој ОКPQR могу се такође разликовати три отсечка: средњи KPQ у стабилној и два бочна ОК и QR у метастабилној области. Да би се ова крива остварила мора се вршити целцовање са кристалима једињења  $C_6H_5NH \cdot NH_2$  и 3п- $ClC_6H_4OH$ . Мора се ипак напоменути да су ови кристали код нас испали сами од себе само једанпут и то из растопљене смеше, које је садржала 73 мол. % п-хлорфенола. Кристализована смеша чувана је у леду. Целцовањем са овим кристалима успели смо да изазовемо кристализацију и да одредимо тачке топљења још три смеше са концентрацијама 67, 75 и 78,6 мол. % п-хлорфенола. Приликом стајања једног топлијег дана истопио се лед у коме смо чували кристале овог једињења. При томе су се истопили и сами кристали; после тога и поред многих покушаја нисмо успели више да их издвојимо и због тога нисмо успели да пратимо криву QPR у већем интервалу.

Таблица 5 (Крива BQ $\bar{L}$ ).

Мол. % п-хлорфенола	73	73,6	75	78,6	85	89,5	94,5	100
$t^\circ$ . . . . .	11	12	14,5	21	30	35	39,5	43

На кривој BQL опажају се два отсечка, BQ у стабилној и QL у метастабилној области. Дуж обе криве издваја се  $\alpha$ -модификација п-хлорфенола, чији кристали могу да служе на овом делу дијаграма за изазивање кристализације смеша.

Таблица 6 (Крива ВИМТ).

Мол. % п-хлорфенола	73	75	77	85	89,5	94,5	100
t°	-0,5	3,7	7,5	20	25,5	30	34

Обични п-хлорфенол, који се топи на 43°, у растопљеном стању лако се прехлађује. На температурама испод 43° из растопљене масе кристалише сама по себи друга модификација, која се потпуно топи на 34°. Још лакше се издваја друга модификација, ако се растопљена смеша пелцује одговарајућим кристалом. Јасно је да постоје две модификације:  $\alpha$ -, која се топи на 43° и  $\beta$ -, која се топи на 34°. Ова је модификација метастабилна на собној температури и под атмосферским притиском, те после неколико сати сама по себи прелази у  $\alpha$ -модификацију. Ово се види из тога што се искристалисана маса  $\beta$ -модификације не топи више на 34° већ на 43°.

Постојање  $\beta$ -модификације п-хлорфенола без сумње је у вези са чињеницом да таква модификација постоји код фенола. Код овог она чак постаје стабилна под притиском изнад 2200 кг./см<sup>2</sup>. Из дијаграма стања фенола, који су одредили Н. Пушин и И. Гребеншчиков<sup>1)</sup>, види се да би метастабилна  $\beta$ -модификација фенола под атмосферским притиском морала да се топи на око 17°. Разлика у температури топљења обе модификације износи око 24°C.

Замена једног водониковог атома у прстену фенола метоксилном групом (на место хлора) води стварању гвајакола, који према испитивању Н. Пушина и И. Риковског<sup>2)</sup> такође има метастабилну  $\beta$ -модификацију, која се топи на -3,5°. Разлика у температури топљења обе модификације износи око 28°, т.ј. приближно је иста као и у првом случају.

$\beta$ -Модификација п-хлорфенола издваја се не само из прехлађеног чистог препарата већ и из многих његових

<sup>1)</sup> Н. Пушин и И. Гребеншчиков, Z. physik. Chem. 113 (1924) 57.

<sup>2)</sup> Н. Пушин и И. Риковски, Liebigs Ann. Chem. 532 (1937) 294.

смеша са фенилхидрацином, ако се прехлађена смеша пелцује са кристалом  $\beta$ -п-хлорфенола. Криву **VIMT** дуж које се издваја  $\beta$ -п-хлорфенол, испитали смо до температуре  $-0,5^\circ$  и концентрације 73 мол. % п-хлорфенола, при којој би се из смеше морало нормално издвојити једињење  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p \cdot ClC_6H_4OH$

Тачка **M**, која лежи на пресеку линија **BIT** и **KN** у метастабилној области, претставља еутектичку тачку, којој одговарају координате 75 мол. %  $\beta$ -п-хлорфенола и  $4,3^\circ$ . Испод ове температуре могућна је коегзистенција у кристалној смеси  $\beta$ -п-хлорфенола и еквимолекулског једињења.

Таблица 7 (Крива LHS).

Мол. % п-хлорфенола	61	64	67	68,8	70	71
$t^\circ$	1,5	4,7	7,5	8,5	8,7	9

Дуже криве LHS кристализација иде лако сама по себи. Она може бити такође изазвана и пелцовањем са кристалима  $\alpha$ -п-хлорфенола. Дуж ове криве кристалише нова фаза, коју ћемо назвати једињење **L**. Тачка **L** лежи при концентрацији 72,5 мол. % п-хлорфенола и  $9,2^\circ$ . Она је прелазна тачка тако да се изнад  $9,2^\circ$  једињење **L** топи и распада на компоненте.

О саставу овог једињења не можемо рећи ништа одређено. Оно би могло да буде модификација једињења  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p \cdot ClC_6H_4OH$ . Међутим ова претпоставка изазива сумњу због чињенице, што се кристализација растопљених смеша дуж ове криве (61—72,5 мол. % п-хлорфенола) лако изазива, као што је горе наведено, пелцовањем са кристалима чистог п-хлорфенола. Сем тога нисмо успели да ни на једној од горе наведених смеша опазимо прелаз ове модификације у другу, која је стабилна на вишој температури (крива OKPQ).

Тачка **H**, која лежи на пресеку кривих **FI** и **LS** при концентрацији 62,5 мол. % п-хлорфенола и  $3,5^\circ$ , претставља еутектичку тачку између једињења **L** и  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p \cdot ClC_6H_4OH$ .

Као што се види из дијаграма топљења (слика 1.), само у интервалу 0—10 мол. % п-хлорфенола нисмо успели да

издвојимо метастабилну фазу. Из свих осталих смеша успели смо да издвојимо, сем стабилне, најмање још једну метастабилну фазу и то у широким границама концентрације баш ону фазу, коју смо хтели да добијемо. Из смеше са концентрацијом 20, 61, 64 и 67 мол. % п-хлорфенола издвојене су, сем стабилне, по две метастабилне фазе, а из смеше са 73 и 75 мол. % п-хлорфенола чак три метастабилне фазе.

Тако на пр. из смеше, која садржи 61 мол. % п-хлорфенола, издвојено пелцовањем са одговарајућим кристалом 1.) једињење  $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p-C_6H_4OH$ , 2.) еквимолекулско једињење и 3.) једињење L, а из смеше, која садржи 75 мол. % п-хлорфенола, издвојено је 1.) једињење  $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3\alpha$ -п-хлорфенола, 2.) чисти  $\alpha$ -п-хлорфенол, 3.) еквимолекулско једињење и 4.) чисти  $\beta$ -п-хлорфенол.

### Извод.

Испитан је дијаграм топљења бинарног система фенилхидрацин—п-хлорфенол и доказано је:

1.) да п-хлорфенол има две кристалне модификације  $\alpha$  и  $\beta$ . Од ових се прва топи на  $43^\circ$  а друга на  $34^\circ$ ;

2.) да компоненте стварају 4 једињења: 1) 2 мол. фенилхидрацина. 1 мол. п-хлорфенола, 2) 1 мол. фенилхидрацина. 1 мол. п-хлорфенола, 3) 1 мол. фенилхидрацина. 3 мол. п-хлорфенола, и четврто једињење, чији састав није тачно одређен.

У интервалу 10—100 мол. % п-хлорфенола испитана је област не само стабилне него и метастабилне равнотеже. При томе су у широким границама концентрације издвојена различита једињења из растопљене смеше једног те истог састава пелцовањем са различитим кристалима.

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

Примљено 15 августа 1939 г.

### **Zusammenfassung.**

#### **Das binäre System Phenylhydrazin—p-Chlorphenol.**

von

N. A. Pušin und Dj. M. Dimitrijević.

Es wurde das Schmelzdiagramm des binären Systems Phenylhydrazin—p-Chlorphenol untersucht und bewiesen:

1.) dass das p-Chlorphenol zwei Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  hat. Von diesen schmilzt die erste bei  $43^\circ$  und die zweite bei  $34^\circ\text{C}$ ;

2.) dass die Komponenten folgende Verbindungen bilden: 2 Phenylhydrazin, 1 p-Chlorphenol, 1 Phenylhydrazin, 1 p-Chlorphenol, 1 Phenylhydrazin, 3  $\alpha$ -p-Chlorphenol und eine vierte Verbindung, deren Zusammensetzung nicht genau bestimmt werden konnte.

3.) Im Interval 10—100 Mol. % p-Chlorphenol wurde nicht nur das Gebiet des stabilen sondern auch des metastabilen Gleichgewichts untersucht. Dabei wurden in weiten Konzentrationsgrenzen aus der geschmolzenen Mischung einer und derselben Zusammensetzung durch Impfen mit verschiedenen Kristallen verschiedene Verbindungen abgeschieden.

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

## **Утицај асоцијације на индекс преламања течних система.**

**Бинарни системи хиполина и органских киселина**

од

**И. Матавула.**

Одступање индекса преламања од правила мешања, у течним бинарним системима, указује на неку промену која настаје при мешању двеју течних компонената. Позитивно одступање, т. ј. индекс преламања већи него што бисмо очекивали према правилу мешања, приписујемо међусобној асоцијацији компонената или настајању једињења одређеног састава. Направимо ли сада неколико смеша двеју компонената у разним молекуларним односима, можемо у извесним случајевима из максималне вредности индекса преламања или из положаја максималног одступања од правила мешања одредити квантитативни састав насталог једињења.

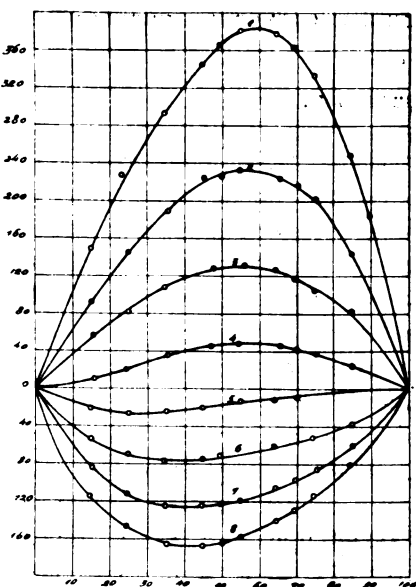
Негативно одступање индекса преламања од правила мешања, приписујемо дисоцијацији једне или обеју асосованих компонената. Међутим негативно одступање, не искључује могућност једињења. При мешању компонената одигравају се истовремено две промене супротног смера: с једне стране настајање једињења, с друге стране дисоцијација асосованих компонената. Која ће од ових промена превладати, зависи у главном поред величине дисоцијације и од концентрације насталог једињења. Ако је реакција повратна, концентрација једињења ће бити мања и према томе ће и дисоцијација доћи јасније до изражаја. Да бисмо горње чињенице прегледно представили навађамо 8 бинар-



них система, који се састоје из хинолина и органских киселина.

У таблицама су наведене вредности индекса преламања за натријумово светло,  $D$ , његово одступање од правила мешања  $\Delta_n$  и концентрације изражене у молекуларним процентима. Одређивања су извршена на температури од  $20^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$ . Систем хинолина и капринске киселине на  $30^\circ$  и  $50^\circ$  пошто се капринска киселина топи на  $31^\circ$ .

Техника рада: Потпуно чисте супстанце, дестилисане неколико пута до константног индекса преламања. Тачност



Сл. 1

Мол % киселине.

1—пропионска, 2—бутерна, 3—валеријанска, 4—капронска, 5—евантна, 6—каприлна, 7—пеларгонска и 8—капринска.

мерања 2 јединице четврте децимале. Инструмент: Абе-ов рефрактометар. Температура константна са тачношћу  $0,1^\circ\text{C}$ . Слика 1. приказује дијаграме одступања  $\Delta_n$  који су у овом случају много прегледнији од дијаграма индекса преламања. Ординате означавају одступања  $\Delta_n$ , абсцисе концентрације у молекуларним процентима.

Од осам приложених дијаграма, четири и то дијаграми хинолина са пропионском, бутерном, валеријанском и капронском киселином, показују позитивно одступање од правила мешања.

Ово је највеће код пропионске киселине, најмање код капронске. У ниједном од ова четири дијаграма из положаја максимума не бисмо могли закључити на одређени састав једињења.

Друга четири дијаграма, показују негативно одступање и то највеће са капринском киселином. Крај свег тога, ми смо уверени да у свим овим смешама настају једињења из

следећих разлога: 1) хинолин као изразито базично једињење вероватно се једини са киселинама. 2) Хинолин са сирћетном киселином<sup>1)</sup> даје у кристалном стању једињење еквимолекуларног састава вероватно је да ће и с осталим киселинама давати иста једињења. 3) Дијаграм вискозитета хинолина и пропионске киселине указује на једињење еквимолекуларног састава (израђено у нашем институту није објављено). 4) Приметан пораст температуре, који настаје при мешању хинолина са сваком од наведених киселина сем капринске (која се при растварању у хинолину хлади) указује на настајање егзотермних једињења.

И ако смо уверени да има више фактора, који утичу на индекс преламања течних смеша, овде ћемо обратити пажњу на два и то: константу дисоцијације киселина и асоцијацију киселина.

Степен асоцијације, изражен формулом Гартенмејстер-а  $\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^6$  израчунали смо из вредности вискозитета  $\eta$ , и молекулске тежине  $M$ . Све ове вредности су наведене у табели бр. 9.

Табела 1.  
Хинолин — пропионска киселина.

Мол % пропионске киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta n 50^\circ$
0	1,6248	0	1,6106	0
15,15	1,6034	0,0148	1,5892	0,0145
24,77	1,5883	0,0226	1,5741	0,0222
34,86	1,5710	0,0294	1,5568	0,0289
44,56	1,5529	0,0344	1,5398	0,0349
47,67	1,5469	0,0358	1,5338	0,0363
49,60	1,5429	0,0365	1,5297	0,0368
52,82	1,5362	0,0374	1,5229	0,0376
55,09	1,5314	0,0381	1,5181	0,0382
64,56	1,5085	0,0378	1,4953	0,0378
69,08	1,4962	0,0362	1,4830	0,0362
74,55	1,4802	0,0333	1,4671	0,0333
84,46	1,4480	0,0247	1,4350	0,0247
1,00	1,3962	0	1,3734	0

<sup>1)</sup> Пушин и Риковски, *Zeit. physik. Chem. (A)* 161, 336.

Табела II.

## Хинолин — бутерна киселина.

Мол. % бутерна киселина	$n_D^{20}$	$\Delta_n^{20}$	$n_D^{50}$	$\Delta_n^{50}$
0	1,6249	0	1,6106	0
15,25	1,5995	0,0093	1,5856	0,0094
25,08	1,5822	0,0143	1,5685	0,0145
35,09	1,5638	0,0186	1,5507	0,0193
45,53	1,5442	0,0223	1,5310	0,0227
47,70	1,5392	0,0226	1,5260	0,0230
50,07	1,5339	0,0227	1,5207	0,0231
52,54	1,5289	0,0233	1,5159	0,0238
54,81	1,5236	0,0232	1,5106	0,0237
64,32	1,5018	0,0230	1,4888	0,0233
66,56	1,4961	0,0223	1,4830	0,0226
69,97	1,4876	0,0216	1,4744	0,0216
72,63	1,4812	0,0212	1,4679	0,0212
75,28	1,4740	0,0200	1,4608	0,0200
84,77	1,4467	0,0142	1,4336	0,0142
1,00	1,3979	0	1,3850	0

Табела III.

## Хинолин — валеријанска киселина.

Мол. % валеријанска киселина	$n_D^{20}$	$\Delta_n^{20}$	$n_D^{50}$	$\Delta_n^{50}$
0	1,6248	0	1,6106	0
15,28	1,5970	0,0054	1,5831	0,0054
15,28	1,5970	0,0054	1,5831	0,0054
25,08	1,5783	0,0080	1,5647	0,0082
34,85	1,5598	0,0107	1,5463	0,0108
44,69	1,5401	0,0123	1,5267	0,0124
47,60	1,5343	0,0128	1,5210	0,0130
49,86	1,5296	0,0130	1,5163	0,0132
52,85	1,5232	0,0131	1,5100	0,0134
55,43	1,5176	0,0131	1,5045	0,0134
64,38	1,4979	0,0129	1,4849	0,0131
69,70	1,4853	0,0118	1,4722	0,0119
74,88	1,4727	0,0105	1,4597	0,0106
84,52	1,4485	0,0072	1,4358	0,0074
1,00	1,4077	0	1,3950	0

Табела IV.

## Хинолин — капронска киселина.

Мол. % капронске киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,6248	0	1,6106	0
15,87	1,5924	0,0007	1,5782	0,0004
24,47	1,5758	0,0021	1,5620	0,0020
35,63	1,5538	0,0034	1,5402	0,0032
45,18	1,5348	0,0044	1,5214	0,0042
47,55	1,5300	0,0045	1,5169	0,0045
49,65	1,5257	0,0046	1,5126	0,0046
52,84	1,5192	0,0047	1,5061	0,0047
54,56	1,5154	0,0045	1,5024	0,0045
65,36	1,4927	0,0044	1,4799	0,0043
66,74	1,4897	0,0043	1,4768	0,0041
69,97	1,4829	0,0042	1,4700	0,0040
72,35	1,4778	0,0041	1,4649	0,0038
74,80	1,4724	0,0038	1,4596	0,0035
84,59	1,4506	0,0024	1,4379	0,0021
1,00	1,4160	0	1,4070	0

Табела V.

## Хинолин — снанина киселина.

Мол. % Снанине киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,6248	0	1,6106	0
15,05	1,5923	0,0020	1,5784	0,0020
24,96	1,5715	0,0027	1,5581	0,0025
34,99	1,5514	0,0025	1,5382	0,0023
44,89	1,5317	0,0022	1,5186	0,0020
47,85	1,5260	0,0019	1,5130	0,0017
49,45	1,5229	0,0017	1,5099	0,0015
52,70	1,5164	0,0016	1,5034	0,0014
55,18	1,5116	0,0014	1,4987	0,0013
64,17	1,4936	0,0012	1,4808	0,0011
69,94	1,4820	0,0011	1,4692	0,0011
74,37	1,4730	0,0011	1,4604	0,0011
84,60	1,4523	0,0011	1,4399	0,0011
1,00	1,4222	0	1,4101	0

Табела VI.  
Хинолини — каприлна киселина.

Мол. % каприлне киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,6248	0	1,6106	0
14,99	1,5897	0,0055	1,5760	0,0054
24,86	1,5688	0,0070	1,5553	0,0069
34,82	1,5482	0,0079	1,5351	0,0077
44,64	1,5292	0,0075	1,5162	0,0075
47,03	1,5246	0,0074	1,5115	0,0075
49,67	1,5196	0,0072	1,5065	0,0074
52,40	1,5143	0,0071	1,5013	0,0073
54,54	1,5102	0,0070	1,4972	0,0072
64,11	1,4921	0,0062	1,4791	0,0067
70,22	1,4804	0,0058	1,4677	0,0062
74,38	1,4728	0,0052	1,4602	0,0056
84,92	1,4534	0,0039	1,4413	0,0040
1,00	1,4275—6	0	1,4159	0

Табела VII.  
Хинолин — пеларгонска киселина.

Мол. % пеларгонске киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,6248	0	1,6106	0
15,30	1,5869	0,0084	1,5731	0,0083
25,19	1,5649	0,0013	1,5517	0,0108
35,31	1,5440	0,0126	1,5310	0,0122
45,07	1,5253	0,0125	1,5122	0,0124
47,73	1,5202	0,0124	1,5071	0,0124
50,14	1,5158	0,0122	1,5027	0,0122
52,37	1,5117	0,0120	1,4987	0,0120
55,23	1,5063	0,0119	1,4933	0,0119
64,15	1,4902	0,0107	1,4774	0,0108
69,57	1,4807	0,0098	1,4679	0,0099
75,29	1,4708	0,0086	1,4582	0,0088
84,89	1,4548	0,0061	1,4427	0,0061
1,00	1,4317—8	0	1,4198	0

Табела VIII.  
Хинолин — капринска киселина.

Мол. % каприлне киселине	$n_D$ 30	$\Delta_n$ 30	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,6203—4	0	1,6106	0
14,83	1,5808	0,0116	1,5720	0,0109
24,69	1,5590	0,0148	1,5502	0,0143

Мол. %	$n_D 30$	$\Delta_n 30$	$n_D 50$	$\Delta_n 50$
35,01	1,5376	0,0167	1,5290	0,0163
44,98	1,5188	0,0167	1,5103	0,0164
47,34	1,5144	0,0167	1,5058	0,0165
50,01	1,5095	0,0165	1,5010	0,0163
52,68	1,5048	0,0162	1,4963	0,0160
54,87	1,5011	0,0158	1,4926	0,0156
64,36	1,4849	0,0141	1,4766	0,0139
69,27	1,4767	0,0130	1,4685	0,0128
74,25	1,4688	0,0115	1,4606	0,0114
84,46	1,4529	0,0082	1,4449	0,0081
1,00	1,4318	0	1,4240	0

Табела IX.

Киселине	Темп. 25° константа дисоцијације	Темп. 20° $\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$	Темп. 50° $\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$	Темп. 20°—50° dm/dt
Пропионска	$1,4 \times 10^{-5}$	<sup>1)</sup> 20,12	<sup>1)</sup> 12,71	0,247
Бутерна	$1,48 \times 10^{-5}$	<sup>1)</sup> 19,86	<sup>1)</sup> 12,57	0,243
Валеријанска	$1,6 \times 10^{-5}$	<sup>2)</sup> 21,46	<sup>3)</sup> 12,28	0,306
Капронска	$1,45 \times 10^{-5}$	<sup>4)</sup> 23,75	<sup>5)</sup> 12,52	0,374
Енантна	$1,3 \times 10^{-5}$	<sup>6)</sup> 25,73	<sup>5)</sup> 11,93	0,460
Каприлна	$1,44 \times 10^{-5}$	<sup>7)</sup> 27,68	<sup>5)</sup> 12,61	0,502
Пеларгонска	$1,1 \times 10^{-5}$	<sup>8)</sup> 33,27	<sup>5)</sup> 13,88	0,646
Капринска	?		<sup>5)</sup> 14,64	

Изрчунаћемо из вредности вискозитета.

1) Thorpe, Rodger L. B. V издање, страна 152.

2) 4) 6) 7) 8) Gartenmeister L. B. V издање страна 135.

128.

130.

132,

132.

9) 5) Dunstan, Thole, Benzou L. B. V издање страна 135.

144,

Упоредимо ли наведеде вредности константе дисоцијације са одговарајућим дијаграмима киселина и хинолина, то видимо да јачина киселина не може да објасни ни смањивање позитивног ни повећање негативног одступања од правила мешања. Исто тако се ни фактор асоцијације при 50° не мења упоредо са одступањем од правила мешања, док при 20° постоји извесна сагласност између асоцијације

и одступања од правила мешања. Међутим код пропионске и бутерне киселине таква сагласност не постоји. Бутерна киселина и ако јача и мање асосована од пропионске показује мање позитивно одступање (од правила мешања) од пропионске киселине. Много боље него степен асоцијације, може да објасни утицај једне компоненте на дисоцијацију друге, температурни коефицијент асоцијације т. ј. промена асоцијације за сваки  $1^{\circ}\text{C}$  температуре. Сматрамо да овај коефицијент даје приближну меру привлачне силе међу молекулама асосоване компоненте. Једна компонента може да буде мање асосована, али ако је веза између њених молекула лабавија, утицај друге компоненте ће доћи јасније до изражаја него код неке друге компоненте више асосоване чије су молекуле међусобно чвршће везане. Овакво схватање стоји у сагласности и са дијаграмима претстављеним на нашој слици. Смањивање позитивног као и повећање негативног одступања, од правила мешања, иде упоредо са повећањем температурног коефицијента асоцијације (одређеног за  $1^{\circ}$  температуре између 20—50).

### Закључак.

Одређен је индекс преламања на температури од  $20^{\circ}\text{C}$  и  $50^{\circ}\text{C}$  осам бинарних система који се састоје из хинолина и осам органских киселина. Из дијаграма  $\Delta_n$ — $\text{C}$  не можемо закључити да у таквим смешама настају једињења између две компоненте и ако из осталих података настајање таквих једињења је врло вероватно. Ове чињенице приписујемо утицају асоцијације компонента особито температурном коефицијенту асоцијације.

Госпођици др. Ј. Хојман која ми је при техничком извођењу рада помагала овом приликом најлепше захваљујем.

Из хем. института мед. факултета Београдског Универзитета.

## **Zusammenfassung.**

### **Der Einfluss der Association auf den Brechungsindex flüssiger Gemische. Binäre Systeme von Chinolin und organischen Säuren.**

von

**P. Matavulj.**

Es ist der Brechungsindex bei Temperaturen von 20° C und 50° C von acht binären Systemen, bestehend aus Chinolin und acht organischen Säuren bestimmt worden. Aus den  $\Delta_n$ -C Diagrammen kann man nicht auf das Vorkommen von bestimmten Verbindungen schliessen, obwohl andere Umstände auf solches Vorkommen hinweisen. Ein solches Verhalten wird durch die Assoziation der Komponenten sowie auf den Temperaturkoeffizienten der Assoziation zurückgeführt.

Fräulein Dr. J. Heumann, die uns bei der technischen Ausführung der Arbeit geholfen hat, spreche ich meinen aufrichtigsten Dank.

**Aus dem chem. Institut der med. Fakultät, d. Univers. Beograd.**

**Примљено 30 маја 1939 г.**





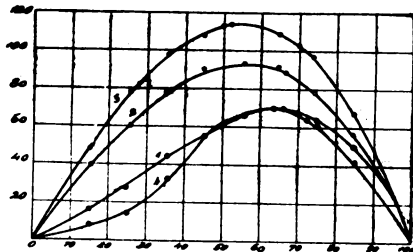
## Индекс преламања бинарних система амина и изобутерне киселине

ОД  
П. Матавуља.

У бинарним системима пиридина и хинолина са органским киселинама, обратили смо пажњу на утицај јачине и степена асоцијације киселина на индекс преламања течне бинарне смеше. Овде навађамо бинарне системе изобутерне киселине са ароматичним и алифатичним аминима, које потврђују наше схватање о утицају асоцијације на индекс преламања, поред тога показују различито понашање ароматичних од алифатичних амина. Ову разлику видимо како у дијаграмима индекса преламања тако и у саставу једињења која настају у течной

смеси. Поред осам табела, у којима су наведене експериментално утврђене вредности индекса преламања, као и вредности његовог одступања од правила мешања за 2 различите температуре, прилажемо две слике. На слици 1.

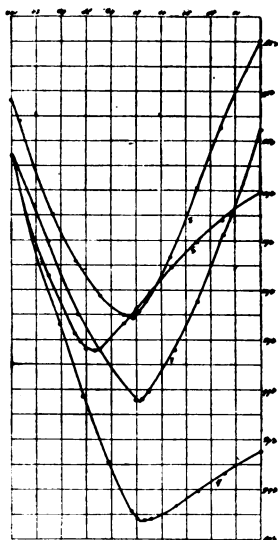
приказани су дијаграми одступања од правила мешања ароматичних амина, пошто су они много прегледнији од дијаграма индекса преламања. На слици 2 приказани су дијаграми индекса преламања, који у овом случају дају врло изразите максимуме, карактеристичне за састав насталог једињења. Као што се из наведених вредно-



Сл. 1.

Мол % киселине изобутерне.  
1 — анилин, 2 — монометиланилин, 3 —  
диметиланилин и 4 — пиридин.

сти у табели види, вредности одступања од правила мешања дали би исте дијаграме.



Сл. 2.

Мол % киселине изобутерне  
1 — пропиламин, 2 — диетиламин,  
3 — триетиламин и  
4 — пиперидин.

На табели IX наведене су вредности константе дисоцијације база и њихов степен асоцијације израчунат према изразу Гартенмајстера где  $\eta$  означава вредност вискозитета а М молекулску тежину,  $\frac{d\alpha}{dt}$  температурни коефицијент асоцијације.

Табела I.  
Изобутерна киселина — анилин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 50°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,5854	—	1,5693	—
15,11	1,5578	16	1,5421	15
24,85	1,5403	28	1,5245	23
35,29	1,5218	44	1,5060	36
48,88	1,5025	55	1,4866	43
49,26	1,4965	60	1,4803	43
55,24	1,4855	66	1,4692	46

$n_D$  — индекс преламања при на тријумовом светлу.

$\Delta_n$  — вредност одступања експериментално утврђеног индекса преламања од вредности срачунате по правилу мешања.

$n_D$ —С — дијаграми индекса преламања, ордината представља експериментално утврђене вредности индекса преламања, абсциса концентрацију изражену у молекуларним процентима.

$\Delta_n$ —С — дијаграми одступања од правила мешања, у којима ордината означава  $\Delta_n$  абсциса молекуларну концентрацију.

вршене Абе-овим рефрактометром. Тачност мере 2 јединице четврте децимале. Температура константна са тачношћу 0,1°.

Субстанце дестилисане до константног индекса.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
63,39	1,4702	69	1,4540	48
65,97	1,4652	69	1,4491	48
69,63	1,4580	67	1,4420	47
74,38	1,4485	64	1,4327	44
84,12	1,4283	49	1,4135	36
100	1,3928		1,3798	

Табела II.

## Изобутерна киселина — монометиланилин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
0	1,5705	—	1,5554	—
15,19	1,5475	40	1,5327	40
25,50	1,5312	60	1,5164	58
35,06	1,5160	78	1,5012	74
45,11	1,4993	90	1,4847	85
49,05	1,4925	92	1,4779	86
55,52	1,4811	93	1,4666	87
64,10	1,4657	91	1,4512	84
66,39	1,4613	88	1,4469	81
69,88	1,4547	84	1,4403	76
74,08	1,4468	79	1,4325	72
84,34	1,4263	57	1,4125	52
100	1,3928	—	1,3798	—

Табела III.

## Изобутерна киселина — диметиланилин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
0	1,5578	—	1,5424	—
14,93	1,5381	48	1,5232	50
25,56	1,5234	78	1,5086	78
35,12	1,5096	98	1,4950	97
45,10	1,4941	108	1,4798	107
50,30	1,4861	113	1,4719	113
52,76	1,4821	114	1,4679	113
65,00	1,4614	108	1,4475	108
65,98	1,4597	107	1,4458	107
70,23	1,4522	103	1,4384	102
72,10	1,4487	99	1,4348	97
73,30	1,4465	97	1,4325	93
84,27	1,4255	67	1,4120	66
100	1,3928	—	1,3798	—

Табела IV.  
Изобутерна киселина — пиридин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,5089	—	1,4922	—
15,14	1,4922	9	1,4762	10
24,92	1,4814	14	1,4668	26
35,53	1,4708	32	1,4563	40
45,99	1,4609	54	1,4465	60
49,73	1,4570	58	1,4429	66
55,26	1,4512	65	1,4371	70
63,95	1,4415	68	1,4278	75
66,79	1,4381	67	1,4244	73
69,61	1,4348	67	1,4212	72
72,21	1,4315	64	1,4179	69
75,12	1,4278	61	1,4142	64
85,37	1,4139	41	1,4104	42
100	1,3928	—	1,3798	—

Табела V.  
Изобутерна киселина — пропиламин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 50°	$n_D$ 45°	$\Delta_n$ 50°
0	1,3877	0	1,3725	—
14,90	1,4088	203	1,3970	231
28,19	1,4222	332	1,4118	369
34,89	1,4320	425	1,4238	480
45,28	1,4402	502	1,4325	557
47,71	1,4418	517	1,4336	566
50,22	1,4419	516	1,4337	565
51,88	1,4310	507	1,4330	556
54,93	1,4387	482	1,4307	530
64,98	1,4317	407	1,4232	446
73,65	1,4248	333	1,4157	363
86,29	1,4104	183	1,4006	200
100	1,3928	—	1,3819	—

Табела VI.  
Изобутена киселина — диетиламин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D$ 45°	$\Delta_n$ 45°
0	1,3696	—
15,42	1,3871	156
25,73	1,3994	266
36,27	1,4133	392

Мол. % изобутерне киселине	$n_D 45^\circ$	$\Delta_n 45^\circ$
46,01	1,4234	481
48,43	1,4242	488
51,30	1,4257	498
52,88	1,4255	494
55,09	1,4253	489
64,62	1,4212	436
74,70	1,4142	354
83,53	1,4047	248
100	1,3819	—

Табела VII.

## Изобутерна киселина — триетилламин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
0	1,4003	—	1,3839	—
15,31	1,4058	67	1,3908	75
25,35	1,5102	118	1,3953	124
35,80	1,4153	177	1,4012	188
44,84	1,4207	238	1,4071	250
50,10	1,4238	273	1,4110	292
55,01	1,4268	306	1,4143	327
64,98	1,4317	363	1,4195	383
66,43	1,4320	367	1,4199	387
70,27	1,4317	367	1,4202	392
72,52	1,4305	356	1,4196	387
75,11	1,4288	341	1,4180	372
85,04	1,4171	232	1,4060	256
100	1,3928	—	1,3798	—

Табела VIII.

## Изобутерна киселина — пиперидин.

Мол. % изобутерне киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
0	1,4528	—	1,4368	—
14,71	1,4567	130	1,4421	137
25,06	1,4602	227	1,4464	239
34,33	1,4632	312	1,4508	336
44,52	1,4658	399	1,4541	427
46,98	1,4660	416	1,4543	442
49,62	1,4656	426	1,4540	455
52,27	1,4642	429	1,4530	460
61,44	1,4545	387	1,4442	424
71,94	1,4412	317	1,4308	350
81,58	1,4267	229	1,4155	252
100	1,3928	—	1,3798	—

Сва четири дијаграма  $\Delta_n$ —C показују максимум, нешто пласнат услед распадања насталог једињења. Највећи максимум има дијаграм са диметиланилином, затим са монометиланилином, најмањи са анилином. Положај максимума указује само за анилин на једињење одређеног састава т. ј. један мол на два мола киселине. Четврти дијаграм показује јако дисоцијацију на страни пиридина а из положаја максимума не можемо закључити на једињење одређеног састава. Све ово указује на распадање насталих једињења које је најмање код анилина. Из приложене табеле IX видимо да се то слаже са степеном асоцијације база и њиховим температурним коефицијентом асоцијације. При мешању изобутерне киселине са анилином, монометиланилином и пиридином, опажамо приметан пораст температуре као последицу настајања екзотермних једињења. Смеша са диметиланилином не показује никакву промену температуре, из тога бисмо могли закључити да у овом случају не настаје неко одређено једињење, него само асоцијација између двеју компонената, тим пре што диметиланилин са киселинама ни у кристалном стању не даје никакво једињење.

Сасвим други карактер показују дијаграми престављени на слици 2. Овде видимо изразити максимум и на  $n_p$ —C дијаграмима. Из положаја максимума можемо са сигурношћу закључити да овде настају једињења одређеног састава и то: са пропиламином, диетиламином и пиперидином еквивалентна једињења т. ј. један мол киселине и један мол базе, док са триетиламином настаје једињење другог састава т. ј. мол базе и два мола киселине. Из овог изводимо закључак да се ова три једињења понашају као амонијумове соли, док у једињењу са триетиламином сматрамо да су две молекуле киселине различито везане т. ј. молекуларно једињење између амонијумове соли и једне молекуле киселине. И ако ово последње једињење има исти састав као и анилин и монометиланилин, није искључено да је ипак њихова структура различита, наиме са ароматичним аминима прави молекуларна једињења, са триетиламином молекуларно једињење између амонијумове соли и молекуле киселине. Оваково понашање система са алифатичним аминима приписујемо слабој асоцијацији базичних компонената и јачини наведених база.

### Закључак.

Одређивањем индекса преламања бинарних система изобутерне киселине са ароматичним и алифатичним аминима, утврдили смо различит састав једињења, која настају у течним смешама, по свој прилици различита и у својој структури. Из положаја максимума на  $\Delta_n$ —C дијаграмима можемо само за анилин закључити на једињење састава: 1 мол амина 2 мола киселине, иако смо из других разлога уверени да постоје једињења и са монометиланилином и пиридином. Пропиламин, диетиламин и пиперидин дају амонијумове соли, триетиламин молекуларно једињење између амонијумове соли и киселине.

Пријатна ми је дужност да се најлепше захвалим г-ђици др. Ј. Хојман која ме је при извођењу рада свесрдно помагала.

Из Хемиског института мед. факултета Универз. у Београду.

### Zusammenfassung.

#### Der Brechungsindex binärer Gemische von Isobuttersäure und Aminen

von

P. Matavulj.

Es ist der Brechungsindex von 8 binären Systemen, bestehend aus Isobuttersäure und 8 Aminen, 4 aromatischen und 4 aliphatischen bestimmt worden. Aus dem Verhalten des Brechungsindex kann man auf die verschiedene Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen aromatischer und aliphatischer Amine schliessen. In den  $\Delta_n$ —C Diagrammen zeigt nur das Anilin ein Maximum, das auf eine Molekularverbindung — 1 Mol Anilin — 2 Mol Säure schliessen lässt, obwohl wir aus anderen Gründen, das Vorkommen von Verbindungen auch mit Monomethylanilin und Pyridin annehmen können. Die drei aliphatische Amine: Propylamin, Diäthylamin und Piperidin, verhalten sich wie echte Ammoniumsalze, das Triäthylamin stellt eine



Molekularverbindung zwischen einem Ammoniumsalz und einem Mol Säure dar.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Fräulein Dr. J. Heumann, die mir bei der Ausführung der Arbeit geholfen hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

**Aus dem chemischen Institut der med. Fakultät d. Univers. zu Beograd.**

Примљено 6 јуна 1939 г.

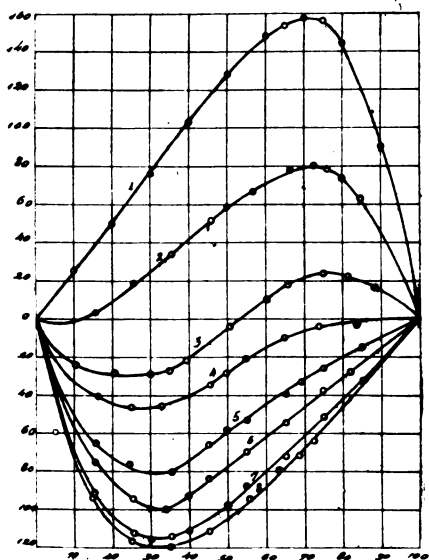
## Утицај асоцијације на индекс преламања течних бинарних система пиридина са органским киселинама

од

П. Матавуља и Ј. Хојман.

Индекси преламања бинарних система пиридина са органским киселинама чије вредности, као и вредности одступања од правила мешања навађамо у следећим табелама, понашају се у главном слично индексима бинарних система са хинолином. Пошто су исте киселе компоненте мима као и у системима бинарних система са хинолином, све оно што се односи на киселине важи и за ове системе. Овде ћемо обратити пажњу само на базичну компоненту и продискутовати дијаграме претстављене на слици 1, који

по свом облику разликују од истих дијаграма са хинолином.



Сл. 1.

Мол % киселине

1 — пропионска, 2 — бутерна, 3 — валеријанска, 4 — капронска, 5 — емантна, 6 — каприлна, 7 — пеларгонска и 8 — капринска

Табела I.  
Пиридин — пропионска киселина.

Мол. % пропионске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 60°	$\Delta_n$ 50
0	1,5088	—	1,4870	—
10	1,4996	26	1,4780	26
20	1,4897	50	1,4690	55
30	1,4802	77	1,4603	85
40	1,4705	103	1,4516	116
50	1,4608	128	1,4422	139
60	1,4505	147	1,4320	155
65	1,4450	154	1,4263	157
70	1,4392	157	1,4203	155
75	1,4330	156	1,4140	151
80	1,4258	145	1,4068	138
90	1,4080	90	1,3900	87
100	1,3868	—	1,3695	—

Табела II.  
Пиридин — бутерна киселина.

Мол. % бутерне киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,5088	—	1,4923	—
15,54	1,4918	3	1,4768	12
25,75	1,4820	19	1,4673	12
35,21	1,4730	34	1,4589	45
45,99	1,4628	52	1,4489	61
50,17	1,4589	59	1,4452	69
56,44	1,4527	67	1,4391	75
65,74	1,4437	79	1,4298	79
68,80	1,4484	80	1,4265	80
72,80	1,4360	80	1,4220	80
75,59	1,4328	79	1,4189	79
79,70	1,4277	73	1,4138	73
84,27	1,4217	63	1,4080	63
100	1,3975	—	1,3848	—

Табела III.  
Пиридин — валеријанска киселина.

Мол. % валеријанске киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,5088	—	1,4921	—
10,70	1,4955	—24	1,4798	—19
20,63	1,4851	—28	1,4700	—21
30,11	1,4755	—29	1,4612	—17
35,21	1,4705	—27	1,4568	—11

Мол. % валеријанске киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
39,44	1,4668	-21	1,4531	-7
50,24	1,4576	-4	1,4440	+7
60,20	1,4491	+12	1,4355	+19
65,41	1,4445	+18	1,4310	+24
70,10	1,4399	+20	1,4264	+24
75,52	1,4347	+24	1,4212	+24
81,21	1,4289	+22	1,4155	+23
88,62	1,4209	+17	1,4078	+18
100	1,4077	0	1,3950	0

Табела IV.

## Пиридин — капронска киселина.

Мол. % капронске киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,5089	—	1,4922	—
15,49	1,4905	-40	1,4752	-33
24,40	1,4815	-47	1,4670	-37
33,92	1,4728	-46	1,4586	-37
45,13	1,4635	-35	1,4499	-25
49,55	1,4600	-29	1,4466	-19
54,72	1,4560	-21	1,4427	-12
64,46	1,4480	-10	1,4350	-3
73,65	1,4401	-4	1,4271	-1
83,10	1,4314	-3	1,4189	-0
100	1,4160	—	1,4040	—

Табела V.

## Пиридин — енантна киселина.

Мол. % енантне киселине	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,5088	—	1,4921	—
15,57	1,4888	-65	1,4738	-55
24,32	1,4800	-76	1,4658	-64
35,48	1,4701	-80	1,4564	-66
39,58	1,4667	-78	1,4533	-63
44,97	1,4632	-66	1,4497	-55
50,42	1,4593	-58	1,4459	-49
55,09	1,4553	-53	1,4424	-45
64,92	1,4487	-39	1,4353	-36
69,30	1,4455	-33	1,4322	-31
74,89	1,4413	-26	1,4280	-27
84,91	1,4339	-14	1,4210	-15
100	1,4222	—	1,4101	—

Табела VI.  
Пиридин — каприлна киселина.

Мол. % каприлне киселине	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
15,23	1,4890	75	1,4738	—68
0	1,5088	—	1,4922	—
25,18	1,4788	94	1,4647	—83
33,18	1,4720	100	1,4582	—88
39,87	1,4672	93	1,4539	—79
45,20	1,4638	88	1,4505	—73
50,24	1,4608	76	1,4471	—68
55,00	1,4572	70	1,4440	—63
64,83	1,4508	54	1,4379	—49
69,65	1,4475	48	1,4347	—44
74,84	1,4442	38	1,4314	—38
81,96	1,4395	28	1,4269	—28
100	1,4276	—	1,4160	—

Табела VII.  
Пиридин — пеларгонска киселина.

Мол. % пеларгонска киселина	$n_D$ 20	$\Delta_n$ 20	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,5088	—	1,4921	—
15,18	1,4780	— 91	1,4720	91
25,69	1,4777	—113	1,4638	96
30,36	1,4738	—116	1,4603	98
33,24	1,4717	—115	1,4584	97
35,43	1,4701	—114	1,4569	96
39,95	1,4669	—111	1,4539	93
45,37	1,4632	—107	1,4503	90
50,15	1,4675	— 97	1,4478	80
54,83	1,4508	— 88	1,4451	73
64,69	1,4518	— 72	1,4392	61
69,72	1,4490	— 61	1,4364	53
74,63	1,4462	— 51	1,4338	43
85,09	1,4401	— 32	1,4278	28
100	1,4318	—	1,4198	—

Табела VIII.  
Пиридин — капринска киселина.

Мол. % капринска киселина	$n_D$ 30	$\Delta_n$ 50	$n_D$ 50	$\Delta_n$ 50
0	1,5032	—	1,4921	—
15,43	1,4828	93	1,4724	— 92
25,30	1,4735	116	1,4642	—107

Мол. % капријске киселине	$n_D^{30}$	$A_b^{50}$	$n_D^{50}$	$A_b^{50}$
34,99	1,4663	119	1,4572	--111
45,28	1,4597	112	1,4512	--101
48,54	1,4579	106	1,4495	-- 95
55,49	1,4542	94	1,4460	-- 83
63,71	1,4498	79	1,4415	-- 72
68,46	1,4472	71	1,4390	-- 65
72,29	1,4452	64	1,4371	-- 58
83,32	1,4398	39	1,4318	-- 56
100	1,4318	0	1,4240	0

Приметан пораст температуре, који настаје при мешању пиридина са свим киселинама (сем капријске чија се меша са пиридином хлади а да ни при  $0^\circ$  не кристалише), као и базичан карактер пиридина, указују на то да у оваквим смешама настају једињења између две компоненте. Прилидин је јача база (конст. дисоц.  $2,3 \times 10^{-9}$  при  $25^\circ$ ) од хинолина (конст. дисоц.  $1 \times 10^{-9}$  при  $25^\circ$ ), има мањи степен асоцијације и мањи температурни коефицијенат асоцијације; морали бисмо дакле очекивати да ће и концентрација насталог једињења бити већа, а утицај асоцијације мањи и према томе и позитивно одступање од правила мешања веће. Међутим већ код првог дијаграма, пиридин—пропионска киселина, видимо да је максимално позитивно одступање много мање (157 јединица) него у дијаграму хинолина са пропионском киселином (381 јединица). Положај максималног одступања се налази између 70—75 мол. % киселине, док се у дијаграму са хинолином исти налази око 55 мол. % киселине. Код другог дијаграма, са бутерном киселином, приближно исти положај максимума, који је нешто пљоснатији. Разлика максималног одступања је још већа (пиридин 80—хинолин 233 јединица). Лева страна дијаграма где је концентрација пиридина већа, показује приметну депресију које нема у дијаграму са хинолином. Трећи дијаграм са валеријанском киселином се потпуно разликује од истог дијаграма хинолина. Овде имамо са леве стране (јача концентрација пиридина) минимум, док десна страна дијаграма (са већом концентрацијом киселине) показује максимум, приближно на истом положају као у дијаграму са пропионском и бутерном киселином. У осталим дијаграмима видимо само

негативно одступање од правила мешања, али можемо још увек разликовати јачу дисоцијацију на страни пиридина него на страни киселина где се дисоцијација постепено повећава.

Пиридин са сирћетном киселином даје у кристалном стању еквимолекуларно једињење. Мере вискозитета са пропионском киселином (израђено у нашем институту — још необјављено) указују на једињење другог састава т. ј. 1. мол. пиридина на 3 мол. киселине; индекс преламања течне смеси пиридина са сирћетном, пропионском, бутерном и валеријанском иду у прилог таквом схватању. У течним смешама дакле настају једињења другог састава него у кристалном стању. Комплекснији састав једињења пиридина са киселином, може да објасне и разлику која постоји између дијаграма пиридина и хинолина. Могуће је да се комплексније једињење лакше распада, услед тога је и његова концентрација у смеси мања дакле и максимум мањи. Комплекс у коме је компонента са већим индексом преламања најмање заступљена, одступа мање од правила мешања од комплекса у коме су две компоненте једнако заступљене (еквимолекуларна једињења: хинолин — киселина).

Јачу дисоцијацију пиридина, на дијаграму приказана јачом депресијом на страни пиридина можемо исто тако објаснити саставом комплекса где пиридин под утицајем привлачне силе трију молекула јаче дисосује.

### Закључак.

Одређен је индекс преламања на две температуре осам бинарних система пиридина са 8 органских киселина, израчуната је разлика између експериментално утврђене вредности индекса и вредности срачунате по правилу мешања. Из три дијаграма и то са пропионском, бутерном и валеријанском киселином обзиром на дијаграме вискозитета, можемо закључити да у течним смешама ових система настаје молекуларно једињење које се састоји из једне молекуле пиридина и три молекуле киселине.

Вероватно такво једињење постоји и у смешама са осталим киселинама и ако то из приложених дијаграма не мо-

жемо закључити. Ове чињенице приписујемо међусобном утицају асосованих компонената.

Господину др. Илији Риковском који нам је при извођењу дијаграма пиридина са пропионском киселином помогао најлепше захваљујемо.

Из Хемиског института Мед. факултета Универз. у Београду.

### **Zusammenfassung.**

#### **Der Einfluss der Association auf den Brechungsindex flüssiger binärer Gemische von Pyridin und organischen Säuren**

von

P. Matavulj und J. Hojman.

Es ist der Brechungsindex auf zwei verschiedenen Temperaturen von acht binären Systemen, bestehend aus Pyridin und acht organischen Säuren bestimmt worden. Aus den drei Diagrammen und zwar mit Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure können wir, die Viskositätsdiagramme in Betracht nehmend, auf das Vorkommen von Molekularverbindungen in flüssigen Gemischen dieser binären Systeme schliessen. Diese Verbindungen bestehen aus einem Mol. Pyridin mit drei Mol. Säure.

Wahrscheinlich bestehen solche Verbindungen auch in den Gemischen mit anderen Säuren obwohl wir dies aus den beigelegten Diagrammen nicht schliessen können.

Es ist uns eine angenehme Pflicht Herrn Dr. Ilija Rikowski, der uns bei der Ausführung des Diagramms Pyridin—Propionsäure geholfen hat, bestens zu danken.

Aus dem chemischen Institut der medizinischen Fakultät der Univers. zu Beograd.

Примљено 30 маја 1939 г.





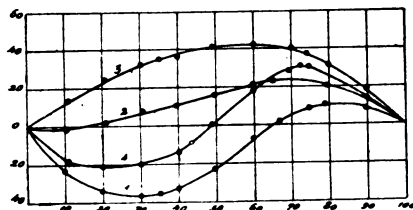
## Индекс преламања течних бинарних система амина и изовалеријанске киселине

од

П. Матавуља и Ј. Хојман.

Индекс преламања бинарних система изовалеријанске киселине са ароматичним и алифатичним аминима, знатно се разликује од дијаграма изобутерне киселине са истим компонентама. Ова се разлика опажа особито код дијаграма са ароматичним аминима. На слици 1 видимо максимум само на 2 дијаграма и

то са диметиланилином и монометиланилином. Максимум је приметно већи и пљоснатији код диметиланилина, код монометиланилина опажамо јаку депресију на левој страни дијаграма где је концентрација амина већа, док се на десној страни дијаграма налази сла-

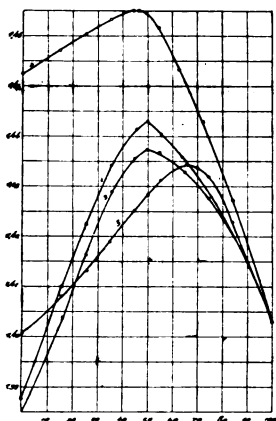


Сл. 1.

Мол. % киселине изовалеријанске.  
1 — анилин, 2 — монометиланилин, 3 — диметиланилин и 4 — пиридин.

бо изражени максимум, чији се положај приближно подудара са саставом насталог једињења: 1 мол амина и 2 мола киселине. Дијаграм са анилином показује јаку дисоцијацију на страни анилина (јако изражени минимум) док на страни киселине једва приметан максимум из кога не можемо никакав закључак да изведемо, да ли постоји неко једињење и какав је његов састав. Дијаграм са пиридином показује максимум на страни киселине чији положај се слаже са осталим једињењима пиридина и киселине, 1 мол пиридина и 3 мола киселине.

Ову разлику можемо да објаснимо много јачом асоцијацијом изовалеријанске киселине, чији степен асоцијације (израчунат по формули Гартенмајстер-а,  $\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$  где  $\eta$  означава



Сл. 2.  
Мол. % киселине  
изовалеријанске  
1 — пропиламин,  
2 — диетиламин,  
3 — триетиламин и  
4 — пиперидин.

чава вискозитет а М молекулску тежину) изнаша за изовалеријанску киселину 23,14 а за изобутерну 16,99. Утицај асоцијације изовалеријанске киселине можемо видети и на дијаграмима  $p_D$ —С са алифатичним аминима (сл. 2). Овде видимо исто тако јасно изражене максимуме и на истом положају као код изобутерне киселине, дакле једињења истог састава. У дијаграму са пиперидином максимум се помера према левој страни, дакле преча компоненти са већим индексом, што указује на јаче распадање насталог једињења. Погледамо ли пак вредности максималног одступања  $\Delta n$  на приложеним табелама, то видимо да је ово код свих амина мање него код изобутерне киселине иако је изовалеријанска киселина јача.

Табела I.  
Изовалеријанска киселина — анилин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta n$ 20°
0	1,5852	0	1,5691	—
9,86	1,5648	—23	1,5429	—25
19,69	1,5458	—34	1,5299	—39
29,63	1,5279	—37	1,5121	—44
34,23	1,5192	—36	1,5034	—44
39,35	1,5102	—33	1,4944	—42
49,21	1,4932	—23	1,4774	—36
58,89	1,4771	— 7	1,4611	—26
66,42	1,4643	+ 2	1,4483	—20
74,59	1,4502	+ 9	1,4343	—13
78,75	1,4427	+10	1,4272	—10
89,75	1,4236	+ 9	1,4082	— 3
100	1,4030	—	1,3902	0

Табела II.  
Изовалеријанска киселина — монометиланилин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,5704	0	1,5552	—
10,99	1,5519	— 1	1,5362	— 3
20,46	1,5363	+ 2	1,5212	— 2
30,31	1,5204	+ 8	1,5053	+ 1
39,56	1,5052	+10	1,4902	+ 3
49,70	1,4888	+16	1,4738	+ 6
59,90	1,4722	+21	1,4572	+ 9
66,52	1,4614	+24	1,4468	+14
69,75	1,4560	+24	1,4415	+14
79,82	1,4389	+20	1,4245	+10
89,21	1,4224	+13	1,4088	+ 7
100	1,4030	0	1,3902	—

Табела III.  
Изовалеријанска киселина — диметиланилин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,5577	—	1,5422	—
10,88	1,5422	13	1,5268	11
20,52	1,5283	24	1,5132	22
30,13	1,5143	32	1,4996	32
35,04	1,5070	35	1,4024	35
40,08	1,4995	38	1,4850	37
50,05	1,4844	41	1,4700	39
60,11	1,4689	42	1,4548	40
65,10	1,4612	42	1,4473	41
66,88	1,4584	42	1,4446	41
69,98	1,4533	40	1,4395	38
74,07	1,4468	37	1,4330	34
80,01	1,4370	31	1,4235	29
89,46	1,4212	19	1,4080	18
100	1,4030	—	1,3902	—

Табела IV.  
Изовалеријанска киселина — пиридин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,5089	0	1,4927	0
10,36	1,4961	—18	1,4803	—13
19,81	1,4858	—21	1,4702	—18
30,12	1,4752	—19	1,4607	— 8

Мол. % изо валеријанске киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
40,06	1,4650	—14	1,4513	0
49,11	1,4570	+ -	1,4436	+15
59,57	1,4476	+18	1,4340	+29
69,38	1,4381	+27	1,4246	+32
71,86	1,4358	+30	1,4222	+33
74,74	1,4327	+30	1,4192	32
79,10	1,4277	26	1,4141	26
88,81	1,4165	17	1,4033	17
100	1,4030	0	1,3902	0

Табела V.

## Изовалеријанска киселина — пропиламин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
0	1,3877	0	1,3725	0
15,65	1,4100	199	1,3980	224
25,15	1,4225	310	1,4145	370
35,35	1,4340	409	1,4265	470
45,47	1,4413	466	1,4334	519
50,08	1,4428	474	1,4346	521
55,25	1,4402	440	1,4320	495
63,14	1,4357	383	1,4272	421
72,24	1,4302	314	1,4212	345
81,31	1,4228	227	1,4133	246
100	1,4030	—	1,3923	—

Табела VI.

## Изовалеријанска киселина — диетиламин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D 20^\circ$	$\Delta_n 20^\circ$	$n_D 50^\circ$	$\Delta_n 50^\circ$
0	1,3850	0	1,3654	0
16,06	1,4038	159	1,3897	195
25,23	1,4161	266	1,4030	306
35,89	1,4289	374	1,4175	426
45,00	1,4351	420	1,4239	468
49,98	1,4373	433	1,4260	477
54,83	1,4367	418	1,4259	464
64,62	1,4329	363	1,4227	409
74,12	1,4278	295	1,4171	331
80,57	1,4231	236	1,4120	264
100	1,4030	0	1,3902	0

Табела VII.  
Изовалеријанска киселина — триетиламин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,4003		1,3839	
15,22	1,4080	73	1,3928	79
25,27	1,4130	120	1,3985	130
34,84	1,4188	176	1,4045	184
45,07	1,4250	235	1,4120	253
50,14	1,4282	265	1,4152	281
55,17	1,4311	293	1,4180	306
65,86	1,4344	323	1,4226	346
70,06	1,4340	318	1,4227	344
72,09	1,4333	311	1,4221	337
74,22	1,4320	297	1,4212	326
84,61	1,4229	203	1,4118	226
100	1,4031	0	1,3902	0

Табела VIII.  
Изовалеријанска киселина — пиперидин.

Мол. % изовалеријанске киселине	$n_D$ 20°	$\Delta_n$ 20°	$n_D$ 50°	$\Delta_n$ 50°
0	1,4525	0	1,4368	0
14,89	1,4571	120	1,4425	126
25,52	1,4605	206	1,4474	225
35,13	1,4632	281	1,4510	306
44,75	1,4649	345	1,4532	373
46,80	1,4650	356	1,4533	383
49,88	1,4644	365	1,4528	392
54,63	1,4614	359	1,4503	390
62,96	1,4530	316	1,4427	352
72,21	1,4428	260	1,4321	290
84,29	1,4273	164	1,4160	185
100	1,4031	0	1,3902	0

	25°	20°	50°	Температура 20°—50°
	Константа дисоцијације	$\alpha = \frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$	$\alpha = \frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$	$\frac{d\alpha}{dt}$
Анилин	$4,6 \times 10^{-10}$	1) 51,58	2) 23,21	0,945
Монометиланилин	$7,4 \times 10^{-9}$	3) 20,15	3) 10,64	0,317
Диметиланилин	$2,4 \times 10^{-10}$ (18°)	3) 9,61	3) 6,21	0,113
Пиридин	$2,3 \times 10^{-8}$	4) 14,93	5) 10,42	0,150
Пропиламин	$4,7 \times 10^{-9}$	6) 11,16		
Диетиламин	$1,26 \times 10^{-3}$	6) 5,81	6) 4,529	0,042
Триетиламин	$6,4 \times 10^{-4}$	6) 3,89		
Пиперидин	$1,6 \times 10^{-3}$	6) 20,58	6) 11,67	0,297

Израчунато из вредности вискозитета.

- 1) L. B. V. страна 128 Wijnhander.
- 2) . . . . 142 Thole, Dunstan, Mussch,
- 3) . . . I Ergänzungsband стр. 80,79 Bingham, Kloster, Kleinspehn.
- 4) . . . . . 81 Tsakalotos.
- 5) . . . . . Herz. Matin.
- 6) Одређено у хем. институту мед. фак.

### Закључак.

Одређен је индекс преламања течних бинарних система изовалеријанске киселине са четири ароматична и четири алифатична амина. Из дијаграма  $n_D - C$  можемо закључити да настају једињења одређеног састава код алифатичних амина, и вредности максималног одступања  $\Delta_n$  то јасно потврђују. Из дијаграма са ароматичним аминима не можемо донети такав закључак. Ове чињенице приписујемо асоцијацији киселине.

Из Хемиског института мед. факултета Универз. у Београду.

### Zusammenfassung.

#### Der Brechungsindex binärer flüssiger Gemische von Aminen und Isovaleriansäure.

von

P. Matavulj und J. Hojman.

Es ist der Brechungsindex von 8 flüssigen binären Systemen bestehend aus Isovaleriansäure, 4 aromatischen und 4 aliphatischen Aminen bestimmt worden. Aus den  $n_D - C$  Diagrammen können wir mit Bestimmtheit auf das Vorkommen von Verbindungen schliessen und zwar, equimolekularen Verbindungen mit Propylamin, Diäthylamin und Piperidin, mit Triäthylamin eine Verbindung die auf ein Mol Amin zwei Mol Säure enthält. Die  $\Delta_n - C$  Diagrammen geben keine Anhaltspunkte für das Vorkommen von bestimmten Verbindungen. Das verschiedene Verhalten dieser binären Gemischen von den Gemischen mit Isobuttersäure wird auf die grössere Assoziation der Isovaleriansäure zurückgeführt.

Aus dem chem. Institut der med. Fakultät der Univers. zu Beograd.

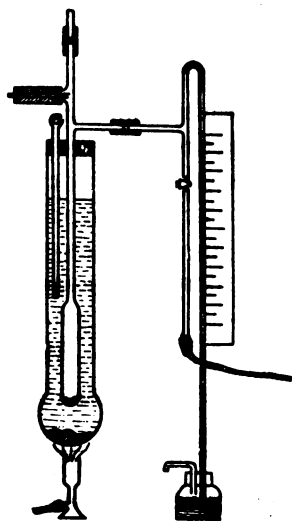
Примљено 6 јуна 1939 г.

## Примена В. Мајерове методе за одређивање молекуларне тежине на ниском притиску

ОД

Д. Милосављевића и М. Јовановића

Као што је познато, метода В. Мајера за одређивање молекуларне тежине пара састоји се у томе, што произведена пара посматране супстанце потисне ваздух, чија је запремина једнака запремини паре при једнаким притисцима и температурама<sup>1)</sup>. Уређај за примену ове методе при атмосферском притиску дао је сам В. Мајер<sup>2)</sup>. Ако се жели да се испитивана течност преведе у парно стање кључањем под смањеним притиском, онда се обично<sup>3)</sup> употребљава Ердман-ов уређај<sup>4)</sup>, претстављен на слици 1. Међутим овај уређај има извесне *недостатке* у односу на уређај В. Мајера: *потиснути ваздух није издвојен од простора где се налази развијена пара*, те се мора да изврши не само потпуно испаравање супстанце, већ и читање промене притиска услед произведене паре, пре него што пара доспе дифузијом у одводне цеви и настане њено кондензовање.

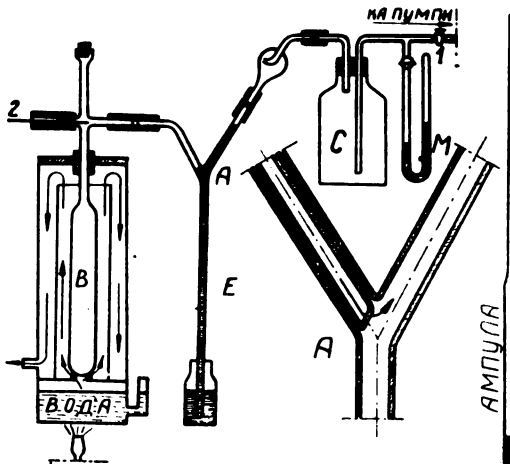


СЛ 1

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, *Prakt. Physik*, 17 Auf. стр. 205. <sup>2)</sup> V. Meyer, *Ber.* 9 (1876) 1216; 10 (1877) 2068, 11 (1878), 2253, <sup>3)</sup> F. Kohlrausch, *loc. cit.* 206. <sup>4)</sup> H. Erdmann, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902) 425.



За одређивање густине пара, произведених на ниском притиску, ми смо употребили уређај приказан на слици 2, који одговара уређају В. Мајера за атмосферски притисак. На овај начин отклоњени су недостаци Ердмановог уређаја. Кад се помоћу пумпе произведе жељени вакуум (положај живе у цеви Е на слици 2 одговара овоме вакууму) и кад



СЛ. 2

се констатује да ваздушни мехури не пролазе код А из Мајеровог суда В у суд С, онда се затвори славина 1 и пусти помоћу штапића 2 да затопљена стаклена ампула са испитиваном течношћу масе  $m$  и молекуларне тежине  $M$  падне на дно суда В, где ће течност испарити. Означимо са  $\Delta p$  промену притиска у суду С, која

је изазвана прелазом из В у С потиснутог ваздуха од стране произведене паре у суду В. Ако се понови цео експеримент са неком другом супстанцом масе  $m'$  и молекуларне тежине  $M'$  и ако одговарајућа промена притиска у суду С износи  $\Delta p'$  (притисци се читају на скраћеном манометру М), онда је на основи једначине гасног стања и Далтоновог закона:

$$\Delta p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad \text{и} \quad \Delta p' \cdot V = \frac{m'}{M'} \cdot R \cdot T,$$

где је:  $V$  запремина суда С,  $R$  универзална гасна константа ( $R = 8,315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol } 1^\circ\text{C}}$ ) и  $T$  апсолутна температура у суду С.

Сад можемо написати:

$$\frac{\Delta p}{\Delta p'} = \frac{m}{m'} \cdot \frac{M'}{M} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p}{m} \cdot M = \frac{\Delta p'}{m'} \cdot M' \quad \dots (1)$$

Одређивање молекуларне тежине на ниском притиску пружа двоструку корист: 1. са смањивањем притиска сни-

жава се температура кључања, што омогућава превођење у парно стање и теже испарљивих супстанци и 2. са смањивањем притиска пара се све више и више приближава идеалном гасу, те се са већом приближношћу може применити једначина гасног стања идеалних гасова на пару испитиване супстанце.

В. Мајеров суд В (сл. 2) има запремину приближно један литар, чиме је осигурано да запремина паре, развијене испаравањем на ниском притиску довољне количине супстанце (око 0,2000 гр.), не буде већа од запремине суда В и да само ваздух буде потиснут у суд С. Запремина суда С износи такође око један литар. Приликом потискивања ваздуха наступа померање живе у десном краку рачве А и у скраћеном манометру М, што изазива промену запремине суда С. Међутим, када је запремина суда С доста велика, ова се промена може занемарити. С друге стране, сувише велики суд С није zgodан, јер је тада померање живе мало, те ће учињена грешка при читању притиска утицати у већој мери на резултат мерења.

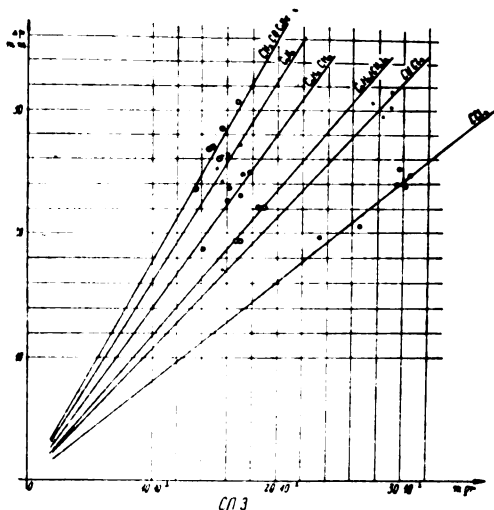
Да би ваздух пролазио кроз рачву А у ситним мехурима и тиме онемогућио велика уздицања живе у десном краку рачве, што би проузроковало померање нивоа живе у левом краку, увучена је у њен леви крак стаклена цев са малим отвором на доњем крају (сл. 2, детаљ А).

Као термостат за В. Мајеров суд служила је водена пара.

Ампуле су биле направљене од стаклених цеви унутрашњег пречника 2,5 мм. Оне су биле извучене у капилару на једном крају, а на другом затопљене Вудовим металом (сл. 2). У случају да се капилара не сломије кад падне на дно В. Мајеровог суда, супстанца ће изаћи из ампуле кроз отвор који је остварен истапањем Вудовог метала (тачка топљења Вудовог метала је 68°C). Приликом затапања ампуле Вудовим металом показало се да крај ампуле који се затапа не сме бити загреван на пламену, јер при охлађењу (очвршћавању) Вудовог метала наступа прскање саме ампуле (са хлађењем стакло се друкчије скупља него Вудов метал).

У циљу проверавања инсталације вршено је више мерења са истом супстанцом. При томе треба да постоји линеарна пропорционалност између промене притиска и одго-

варајуће масе супстанце, што се при мерењу и добија (сл. 3), при чему отступања појединих тачака од праве линије одговарају прецизности читања притиска на живином манометру М са скалом издељеном на милиметре. Употребљене супстанце као и резултати појединих мерења наведени су у следећој табели:



метру М са скалом издељеном на милиметре. Употребљене супстанце као и резултати појединих мерења наведени су у следећој табели:

№	Толуол $C_6H_5 \cdot CH_3$ тачка кључања: $110,7^\circ C$			Тетрахлор-угљеник $CCl_4$ тачка кључања: $76,7^\circ$		
	маса у gr m	пром. притиска у mm Hg $\Delta p$	m · 10 <sup>4</sup> $\Delta p$	маса у gr m	пром. притиска у mm Hg $\Delta p$	m · 10 <sup>4</sup> $\Delta p$
1	0,1723	2,0	75,0	0,2686	20,4	131,7
2	0,1614	22,5	71,8	0,2984	23,8	125,5
3	0,1418	18,6	76,3	0,3000	25,0	120,0
4	0,1630	23,5	69,4	0,3050	23,6	129,2
5	0,1799	24,8	72,6	0,3094	24,5	126,2
6	0,1742	24,6	70,9	0,2358	19,5	121,0
		$\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4 = 72,8$			$\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4 = 125,6$	

№	Метил-етил-кетон $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ тачка кључања:			Ксилол $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2$ тачка кључања: $140^\circ\text{C}$		
	маса у gr m	пром. притиска у mm Hg $\Delta p$	$\frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4$	маса у gr m	пром. притиска у mm Hg $\Delta p$	$\frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4$
1	0,1348	23,4	57,6	0,1706	19,3	88,4
2	0,1568	28,3	55,4	0,1680	19,3	87,1
3	0,1524	25,9	58,8	0,1910	22,0	86,9
4	0,1490	26,8	55,6	0,1868	22,0	85,0
5	0,1474	26,7	55,2			
6	0,1703	30,4	56,1			
		$\frac{1}{6} \sum_1^6 \frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4 = 56,5$			$\frac{1}{4} \sum_1^4 \frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4 = 86,9$	

№	Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$ тачка кључања: $80^\circ\text{C}$			Хлороформ $\text{CH} \cdot \text{Cl}_3$ тачка кључања: $61,2^\circ\text{C}$		
	маса у gr m	пром. притиска у mm Hg $\Delta p$	$\frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4$	маса у gr m	пром. притиска у mm Hg $\Delta p$	$\frac{m}{\Delta p} \cdot 10^4$
1	0,1720	27,0	63,4	0,2940	31,2	94,3
2	0,1566	24,0	65,2	0,1582	17,0	93,2
3	0,1556	26,0	59,8	0,1782	30,3	91,9
4	0,1619	26,2	61,7	0,2870	29,2	98,3
5	0,1526	25,0	61,1	0,2930	29,9	98,1
		$\frac{1}{5} \sum_1^5 \frac{m}{\Delta p} = 62,5$			$\frac{1}{5} \sum_1^5 \frac{m}{\Delta p} = 95,3$	

На основи једначине (1) може се написати:

$$\frac{M_1}{62,5} = \frac{M_2}{95,3} = \frac{M_3}{72,8} = \frac{M_4}{125,6} = \frac{M_5}{56,5} = \frac{M_6}{86,9}$$

где  $M_1, M_2 \dots$  преставаљају молекуларне тежине употребљених супстанци. Ако се зна молекуларна тежина једне од њих, рецимо хлороформа  $M_2 = 119,39$ , онда се помоћу ове једначине могу наћи молекуларне тежине осталих:

бензол	$M_1 = 78,4$	док је тачна вредност	78,11	$\varepsilon = 0,37\%$
толуол	$M_3 = 91,3$	док је тачна вредност	92,13	$\varepsilon = 0,90\%$
тетрахлор-угљеник	$M_4 = 157,2$	док је тачна вредност	153,84	$\varepsilon = 2,1\%$
метил етил-кетон	$M_5 = 70,8$	док је тачна вредност	72,06	$\varepsilon = 1,7\%$
ксилол	$M_6 = 108,8$	док је тачна вредност	106,08	$\varepsilon = 3,0\%$

где  $\varepsilon$  претставља релативну грешку.

Овај рад извршили смо у Заводу за физичку хемију на Техничком факултету, чијем управнику г. проф. др. Н. Пушину дугујемо особиту захвалност на предусретљивости коју нам је увек указивао.

### Zusammenfassung.

#### Bestimmung der Molekulargewichte der Dämpfe nach der Methode von V. Meyer bei vermindertem Drucke

von

D. Milosavljević und M. Jovanović.

Wie bekannt besteht die Methode von V. Meyer zur Bestimmung der Molekulargewichte der Dämpfe darin, dass der erzeugte Dampf der beobachteten Substanz die Luft, deren Volumen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gleich dem Volumen des Dampfes ist, verdrängt. Die Anordnung für diese Methode bei atmosphärischem Drucke hat V. Meyer selbst angegeben. Wünscht man die untersuchte Flüssigkeit in Dampf ustand, durch Sieden bei vermindertem Drucke überzuführen, so verwendet man gewöhnlich die Anordnung von Erdmann (Abb. 1). Diese Anordnung hat aber gewisse Mängel in Bezug auf die Anordnung von V. Meyer: **die verdrängte Luft ist nicht von dem Raume in dem sich der entwickelte Dampf befindet getrennt**, und es muss nicht nur die völlige Verdampfung der Substanz, sondern auch die Ablesung der durch den erzeugten Dampf hervorgerufenen Druckänderung noch bevor der Dampf durch Difusion in die Ableitungsrohre gelangt und dessen Kondensation zustandekommt, geschehen.

Für die Bestimmung der Dampfdichte bei vermindertem Drucke haben wir die Anordnung welche Abb. 2 zeigt, und welche der Anordnung von V. Meyer für atmosphärischen Druck entspricht, benutzt. Damit sind die Mängel der Erdmannschen Anordnung beseitigt.

## Испитивање домаћих уљаних биљака и уља истих

од  
Дејана Делића.

Према Naegeli у<sup>1)</sup> 9/10 свих семенки не садрже у себи скроб, док 4/5 свих фанерогама садрже маст као главни састојак ендосперма. У семењу многих биљака нагомилавају се велике количине масти односно уља, које служи као резервна храна клицама. Овде се маст односно уље налази у протоплазми у облику ситних куглица, које често са зрнцима протеина праве емулзије.

Количина уља у семену као и његов хемиски састав зависи у многоме од климе, а и од много других фактора и услова под којима је биљка одрасла. Семе одгојено у хладним крајевима је много сиромашније у масти, а маст садржи више незасићених киселина од семена из топлих тропских и суптропских предела.

Liebig<sup>2)</sup> је био мишљења да масти у биљном организму, као и у животињском телу настају искључиво из угљохидрата, а С. Voit<sup>3)</sup> да настају из беланчевина. Из многобројних радова који су се после тога појавили, може се закључити да су угљохидрати исто тако код биља као и код животиња главне материје за стварање масти, међутим у биљу под извесним условима, као и код изразитих месождера, могу и беланчевине служити као полазни материјал за стварање масти.

Угљохидрати и беланчевине се могу сматрати као примарни животни продукти биљног организма. Све биљке са и без хлорофила синтетизују из храњивих супстанца угљохидрате

---

<sup>1)</sup> Naegeli, Die Stärckkerner, Zürich 1858. <sup>2)</sup> Lieoig, Musprat 3, 474 (1891). <sup>3)</sup> Voit, Z. Biol. 5, 431 (1869); 9, 435 (1873); Lieb. Ann. Suppl. 2, 52 (1862)63).

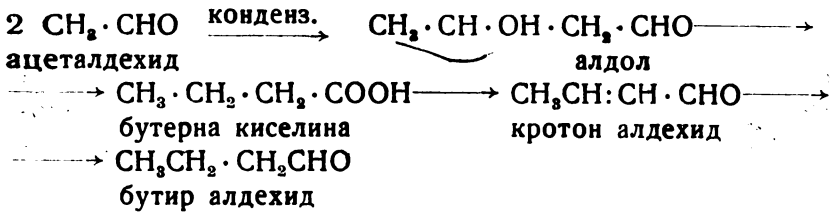
и беланчевине. Ови се продукти у неким деловима биљног организма нагомилавају, те су у томе случају крајњи продукти измене материје. У другој случају угљохидрате и беланчевине разарају биљни ферменти, при чему настају разни интермедиарни продукти из којих биљни организам коначно ствара крајње продукте, масти. Све масти односно уља, као и угљохидрати нагомилавају се у семену и сматрају се као секундарни или отпадни продукти, јер их биљка у своме развоју више не употребљава.

Предности масти као резервне материје су следеће: не растварају се у води пре осипуњања, мање капљице се лакше деформишу и заузимају мање места него чврсте супстанце, које имају и међупросторе, и коначно велика топлотна енергија при сагоревању односно дисању младе клице семена.

Испитивањем семена за време зрења је утврђено, да се у семену налазе доста мале количине масних киселина и глицерина. С. Иванов<sup>4)</sup> је експериментално решио тада већ постављено питање о синтези масти. Према њему синтеза масти у биљном организму није хемиске него биолошко-енциматске природе. При овој процесу игра липаза како у животињском тако и у биљном организму одлучујућу улогу. Масти у биљној организму не настају, према испитивањима Nencki-а<sup>5)</sup> директно из угљохидрата, већ преко разних међупродуката, од којих је најважнији ацеталдеhid. Sachs<sup>6)</sup> је у незрелом рицинусу доказао глукозу, она се исто тако налази и у маслини, али се она не може сматрати као једини интермедиарни продукт код синтезе масти. С. Иванов<sup>7)</sup> је поставио следећу шему синтезе масти:

Гликоза — пирогрођана кис. — ацеталдеhid — алдол естери глицерина. Ову синтезу са ацеталдеhidом као међупродуктом потврдио је и S. Neuberg<sup>8)</sup> у својим радовима о алкохолном врењу. Према Buchner-у<sup>9)</sup> из шећера при једној врсти врења настала је млечна киселина која се даље распада у мрављу киселину и ацеталдеhid.

<sup>4)</sup> Ivanov, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 29, 595 ff. (1911). <sup>5)</sup> Nencki. Journ. prakt. Chem. 17, 105 (1878). <sup>6)</sup> J. Sachs, Grundzüge der Pflanzenphysiologie, Leipzig 1873, <sup>7)</sup> Ivanov, Beihefte z. bot. Zentralbl. 28 (1) 159 ff. (1912); Jahrb. für wiss. Bot. 50. 375 (1912). <sup>8)</sup> Neuberg u. Kobel, Biochem. Z. 1929, стр. 493. <sup>9)</sup> Buchner u. Meisenheimer, Ber. 41, 1410 (1908).



Даљом алдол-кондензацијом кротон- и бутир-алделхида настају алделхиди и киселине са 6, 8 итд. C-атома. На овај би се начин могло објаснити, зашто у природи настају само киселине са парним бројем C-атома, али се не може објаснити зашто се кондензација задржава код 18 C-атома, затим код 16 и 22 C-атома. Осим тога није објашњено, зашто се двострука веза код незасићених масних киселина налази у средини молекула.

S. Neuberg и R. Arinstein<sup>10)</sup> доказали су да код бутерног врења поред бутерне киселине и алкохола настају кротонска киселина, каприлна киселина и капринска киселина, и код ових реакција фунгира ацеталдехид као међупродукат.

Да ли масти после синтезе, при пролазу кроз биљни организам морају поново прећи у угљохидрате или међупродукте, није потпуно објашњено. Масти се у биљном организму емулгирају у ситне капљице те евентуално у томе облику дифундирају кроз биљни организам. Постоји хипотеза да се оне цепају у масне киселине и глицерин. Масне киселине са алкалијама ћелијичног сока праве сапуне који лако дифундирају кроз биљни организам. Против последње претпоставке говоре чињенице, да је рН ћелијичног сока испитиваних ткива стално испод 6,2, а овај град киселости не постоји код сапуна. Из резултата испитивања многих аутора, о претварању шећера и скроба у маст и обрнуто, као и о дифузији ових материја кроз биљни организам, може се рећи да је генетичка веза између масти и шећера без сумње доказана. Прелаз масти у шећер као и шећера у маст иде у природи потпуно глатко, али се у лабораторији не може провести, што је свакако велика празнина и важан проблем који чека своје решење.

Систематско испитивање уљаних биљака и уља истих

<sup>10)</sup> Neuberg и Arinstein. Biochem. Zeitsch. 117, 309 (1921).



provedeno je u cilju da bi se ustanovili najpovoljniji reoni za njihov uzgoj, zatim delovanje klimatskih i drugih uslova na kvalitet ulja pojedinih sorata, kao i preduzimanje potrebnih mera za povecanje doprinosa semena, ulja i poboljsanja kvaliteta ulja.

## Експериментални део.

### Кратка методика рада <sup>11)</sup>.

Екстракција улја из семена је рађена по W ü z o f f-o v o j методи са минималним изменама. Ова метода за растварање (екстракцију) масти предвиђа петрол-етар или етар, јер остали растварачи сем масти растварају боје, алкалоиде, смоле, беланчевине итд. H o l d e <sup>12)</sup> за ричинус препоручује сумпор-угљеник, алкохол или врућ бензин. За сунцокрет, лан, соју и олајну репицу употребљен је сув и свеже-дестилисан етар, а за ричинус 96% -ни алкохол.

Да би се избегла оксидација преостале масти, хилза је после 4 до 5 сати екстракције, са преосталом супстанцом сушена у струји CO<sub>2</sub>. Суви остатак из хилзе је помешан са пречишћеним песком, и затим поново екстрахиран све дотле док око 5 ссм. етарног раствора, нису после испарења етра дали никакав остатак. Етарни екстракт је сушен натријум-сулфатом, филтрисан, етар дестилисан и сирова маст сушена на 60—70° С у вакуму.

Код ричинуса, сунцокрета, лана и олајне репице екстракција је рађена из несушеног семена, док је код соје иситњено семе пре екстракције исушено у струји CO<sub>2</sub> на 90—95° С.

Киселински, сапунификациони и ацетилни број рађени су према методама у H o l d e-у <sup>13)</sup>, јодни број по H ü b l-у, родан број по W ü z o f f-o v o j <sup>14)</sup>, методи. Специфична тежина код неких улја је одређивана на 15° а код других на 20°. Вискозитет је одређиван H o l d e-ovim вискозиметром на 20° и 50° С.

<sup>11)</sup> Holde: Kohlenw. u. Fette (1933) стр. 723. <sup>12)</sup> Ibid. стр. 696. <sup>13)</sup> Ibid. стр. 111, 780 <sup>14)</sup> Ibid. стр. 771, 776.

### Семе и уље од рицинуса. (Таблица I, стр. 70—71).

У табlici су наведене испитане следеће врсте ричиновог семена: бугарски, банатски, индиски и француски ричинус\*).

Из таблице се може закључити и то не само из  $\%$  уља у семену него и из осталих података анализе семена и уља да су јужни крајеви наше државе куд и камо погоднији за ову културу од северних и северо-источних крајева.

Да би квалитет уља, количине уља у семену, као и допринос семена били што већи, потребно је да земљиште, а још више климатски услови буду што повољнији за ову, може се рећи јужну културу.

Пољопривредна испитивања културе ричиновог семена у вези са хемиским испитивањима семена и уља из разних реона државе, довели су до одлуке, да се гајење ричинуса већ после друге године у западном делу државе напусти.

Константе уља појединих врста су у 1934 години доста различите, т.ј. показују велике скокове и падове. Ово се може на тај начин тумачити, да се семе није још довољно аклиматизовало. Већ у 1935, а још више у 1936 години, константе појединих врста из истога места су много једноличније, и дају свакако климатско-телурску слику тога краја.

Количина уља код нашега ричинуса је као што се то види из горње таблице у семену 44,31—55,55 $\%$ , у језгри 65,68—73,25 $\%$  уља.

Количине љуске 21,60—29,80 $\%$  и количина језгре 70,20—78,40 $\%$ .

Киселински број код уља из Топчидера и Скопља је само у једном случају 1,5, све остале вредности се међутим крећу око 0,5. Код уља из Загреба је у 1934 години киселински број 0,7—6,8 а у 1935 години се пење до 63,10.

Све остале константе се могу сматрати као нормалне, те се на њима нећемо више задржавати.

Уље за испитивање константи је добивено цеђењем из ољуштеног семена на хидрауличној лабораториској преси.

\*) Примедба. Испитивано семе свих уљаних биљака добивено је са огледног поља Пољопривредне огледне и контролне станице у Топчидеру где су пољске огледе извели Др. Ћосић и инж. Е. Гибшман, затим са факултетског добра у Загребу од проф. Др. А. Тавчара и Пољопривредне огледне и контролне станице у Скопљу

### Семе и уље од сунцокрета. (Таблица II, стр. 70—71).

Сунцокрет је испитиван само са огледног поља у Топчидеру. Испитане врсте су следеће: бугарско шарено, бесарабско шарено, домаће бело и домаће сиво семе.

Количина уља у семену, као што се види из горње таблице, креће се између 17,70 и 32,33%, у језгри 43,83—57,76%.

За испитивање константи уља употребљено је свеже уље цеђено из ољуштеног семена помоћу лабораториске хидрауличне пресе. Константе уља се крећу у нормалним границама. Јодни и родан број више се приближују доњим границама, што би требало да значи да је семе узгојено у сушним и топлим крајевима. У овоме конкретном случају ово се може објаснити недостатком влаге, јер се огледно поље Станице налазе на брду. Сунцокрет у своме вегетационом периоду, транспира огромне количине влаге, коју узима из земљишта, те су га раније употребљавали за исушивање баровитих и маларичних крајева, Недостатак влаге делује свакако на уље у горе поменутом правцу.

### Семе и уље од лана. (Таблица III, стр. 70—71).

Ланено семе које је употребљено за хемиска испитивања, узгојено је у Топчидеру, Скопљу и Загребу. Испитане врсте су аргентинско и домаће јаро семе.

Семе озимог лана је крупније и богатије у уљу од семена јарог лана. Лан је једна од најосетљивијих уљарица на утицај климе и земљишта. Он већ у првој години мења хемиски састав уља. Према испитивањима С. И в а н о в а<sup>15)</sup> лан који је у Москви имао јодни број уља 180—184, идуће године је пресађен у Туркестан где је уље добило јодни број 154, треће године опет у Москви је јодни број био 182. У најновијим радовима К. Schmalfluss<sup>16)</sup> успева разним врстама ђубрива и разном густином сетве да на истоме терену узгоји лан са константама уља као да је из топлих крајева, са ниским јодним бројем и други са константама уља из хладнијих крајева, са високим јодним бројем.

Просечан садржај уља код нашега лана, у све три године, креће се између 35,53—40,99%.

<sup>15)</sup> Ivanov, Fortschr. d. natur. Forschg. (E. Abderhalden) N. F. H. 5 (1929). <sup>16)</sup> Schmalfluss, Fette u. Seifen 44, 31 (1937).

За испитивање константи уља употребљено је свеже уље цеђено лабораторијском хидрауличном пресом. Поједини узорци ланеног уља, као и свих осталих уља која су испитивана, филтрисана су преко азбеста у случају, када нису била потпуно бистра.

Константе уља из нашег семена, које нису у вези са његовом незасићеношћу, могу се сматрати као доста нормалне. Код јодног, родан броја и рефракције морамо се задржати. Овде имамо обрнут случај од онога код ричинусовог уља. Уље из Скопља има јодни број 160—170,8 дакле јако низак, уље из Топчидера је нешто боље, док оно из Загреба може се сматрати као најбоље и његов јодни број је 177,7—193,9. Јодни број по Hübl-у је према Holde-у 169—192. Према томе уље из Скопља а донекле и из Топчидера, не може се сматрати као добро трговачко уље у индустрији лана.

Слични односи су и код родан броја и код рефракције.

Неосапуњиви састојци у нашем ланеном уљу нису најжалост одређени, што би свакако било од важности за одређивање квалитета.

#### Семе и уље од соје. (Таблица IV, стр. 70—71).

Испитивано семе је узгојено на огледном пољу станице у Топчидеру. Испитане врсте су следеће: манџурско, дорнфелд, целерндорф, плат, крушевац 26, ернестиново, аустрија 1934, мандрин, виргинија и вини семе.

Сојино семе је богато у храњивим састојцима а нарочито у масти, које има око 10 пута више од осталих леѓуминоза. Семе сем тога садржи знатне количине лецитина, који је у почетку сматран као баласт код фабрикације уља. Данас се лецитин налази у трговини као 60% ни препарат те је јако цењен и употребљава се као лековити препарат против неких болести и за исхрану.

Соја се најжалост у Европи доста мало употребљава за исхрану, премда би била одлично средство за исхрану широким народних слојева.

Садржај масти код соје, која је испитана у трогодишњим огледима креће се између 17,08 и 23,42%, сирови протеини 29,83—44,76%, сирова влакна 5,38—12,86%, целулоза 4,44—7,28% и угљохидрати 15,65—34,66%. Процент целулозе односно сирових влакана је доста висок а нарочито у 1935

Место и година производње (број анализа)	% масти		у семену		Кр ск
	у семену	у језгри	% љуске	% језгре	
Топчидер 1934 (9)	48,08—54,93	67,16—70,20	21,60—28,35	71,65—78,40	0,
Скопље 1934 (5)	51,63—55,55	66,72—73,25	22,20—28,80	71,60—77,80	0,
Загреб 1934 (5)	44,31—54,86	67,95—72,38	24,35—35,38	64,62—75,65	0,
Топчидер 1935 (4)	48,79—53,85	68,55—71,89	24,90—29,30	70,70—75,10	0,
Скопље 1935 (4)	48,16—52,07	65,68—67,61	23,03—28,98	71,02—76,97	0,
Загреб 1935 (4)	47,45—52,60	65,82—69,51	23,50—29,80	70,20—74,44	0,
Топчидер 1936 (3)	44,52—54,80	69,14—70,94	23,85—24,27	75,73—76,17	0,

СЕМЕ

Место и година производње (број анализа)	% масти		у семену		Кр ск
	у семену	у језгри	% љуске	% језгре	
Топчидер 1934 (4)	28,58—32,00	50,28—56,90	42,58—44,75	55,25—57,32	0,
" 1935 (5)	27,70—32,66	49,66—57,76	41,19—45,90	54,10—58,81	0,
" 1936 (5)	28,33—31,77	48,73—57,40	43,30—46,87	53,13—56,70	0,

СЕМЕ

Место и година производње (број анализа)	% масти у семену	Киселин- ски број	Сапунифика- циони број	Јодни број	Пош
Скопље 1935 (6)	36,08—40,45	0,9—1,1	193,4—194,1	168,2—170,8	115-
Загреб 1935 (6)	39,48—40,28	0,5—0,9	190,7—192,8	181,0—183,9	115-
Топчидер 1936 (5)	37,93—40,20	0,3—0,5	190,9—192,1	171,2—171,6	115-
Скопље 1936 (5)	35,55—38,77	0,6—0,7	190,6—191,2	160,0—165,2	109-
Загреб 1936 (5)	35,53—40,99	0,9—1,0	191,0—192,8	177,7—180,5	115-
Топчидер 1937 (5)	34,86—38,94	0,5—0,7	191,6—193,6	179,5—181,5	115-
Скопље 1937 (5)	39,87—43,68	0,5—0,7	191,4—192,2	167,5—170,2	115-
Загреб 1937 (5)	37,79—39,47	—	—	—	—

СЕМЕ

Место и година производње (број анализа)	% влаге	% масти	% сирових протеина	% сирових влакана	Кр ск
" 1935 (11)	6,77—9,84	17,08—23,42	35,99—44,22	10,55—12,86	64-
" 1935 (6)	8,56—10,28	18,42—22,05	36,59—42,34	5,38—8,02	45-

СЕМЕ

Место и година производње (број анализа)	% масти у се- мену	Киселински број	Сапунификаци- они број	Јодни
" 1936 (5)	41,66—43,02	1,5—1,9	172,1—173,2	104,4-
" 1937 (5)	38,24—40,73	1,5—7,0	167,3—173,8	96,9-

Сапунифика- циони број	Јодни број	Роданов број	Специфична тежина $d_{15}$	Рефракција $n_{15}$	Полари аптја $\alpha_D^{15}$	Ацетилни број
175,3—178,7	82,6—85,3	79,1—81,4	964,0—967,6	1,4769—1,4774	4,37—4,66	140,8—150,8
177,5—180,3	83,6—85,8	80,0—81,0	964,6—966,0	1,4770—1,4773	4,02—4,25	140,4—149,0
177,9—180,3	85,3—86,9	79,8—81,0	963,5—965,3	1,4765—1,4771	4,17—5,11	140,4—154,4
					вискозитет $E_{50}$	
180,6—182,5	82,7—84,7	80,5—81,5	964,2—966,6	1,4758—1,4762	17,36—18,06	142,4—147,1
179,5—181,2	84,5—84,7	81,7—82,7	965,9—966,4	1,4760—1,4763	18,56—21,06	155,0—171,5
178,4—181,0	81,9—82,5	79,7—80,7	964,2—960,6	1,4738—1,4759	18,56—21,06	155,0—171,5
179,2—180,0	84,9—85,1	83,8—84,6	961,0—963,0	1,4742—1,4743	19,30—20,40	132,5—136,1

ОД СУНЦОКРЕТА

Сапунифика- циони број	Јодни број	Родан број	Специфична тежина	Рефракција	Вискозитет	
					$E_0$	$E_{50}$
189,1—190,5	121,8—122,9	71,6—74,3	$d_{15}$ 922,4—922,8	$n_{15}$ 1,4720—1,4722	—	—
190,8—192,0	112,2—122,4	74,7—76,4	923,0—923,7	1,4708—1,4712	1,32—9,70	3,51—3,82
189,3—190,0	118,2—126,1	79,1—80,4	$d_0$ 914—914,8	$n_{20}$ 1,4688—1,4701	8,76—9,79	3,35—3,68

ОД ЛАНА

Специфична тежина	Рефракција	Вискозитет	
		$E_{20}$	$E_{50}$
$d_{15}$ 932,1—933,7	$n_{15}$ 1,4780—1,4786	6,85—7,21	2,89—2,97
933,8—934,1	1,4728—1,4785	6,88—7,15	2,94—3,04
933,3—934,6	1,4785—1,4784	7,07—7,18	2,91—2,94
$d_{20}$ 929,7—932,5	$n_{20}$ 1,4773—1,4777	6,55—6,85	2,80—2,86
929,9—930,7	1,4769—1,4371	6,66—6,71	2,82—2,86
930,3—930,8	1,4770—1,4773	6,43—6,68	2,87—2,99
930,7—931,2	7,4767—1,4770	6,78—7,07	2,83—2,91
930,4—931,0	1,4761—1,4763	6,13—7,29	2,91—3,05

ОД СОЈЕ

% Угљенхи- драта	Киселински број	Сапунифика- циони број	Јодни број	Родан број	Рефракција
23,31—28,77	1,2—1,5	189,8—191,9	119,1—124,9	77,9—80,5	$n_{15}$ 1,4722—1,4738
18,48—34,66	2,0—2,8	192,0—196,1	112,1—115,0	82,0—85,9	1,4711—1,4721
21,60—32,13	1,5—1,9	189,2—190,5	118,7—121,5	81,2—83,3	$n_{20}$ 1,4700—1,4704

ОЛАЈНЕ РЕПИЦЕ

Родан број	Специфична тежина	Рефракција	Вискозитет	
			$E_{20}$	$E_{50}$
80,4—82,4	$d_{15}$ 913,9—914,2	$n_{15}$ 1,4649—1,4709	12,8—13,21	4,76—4,86
87,0—87,9	$d_0$ 910,9—912,2	$n_{20}$ 1,4680	13,74—15,40	4,51—4,74
80,2—81,3	912,2—912,9	1,4078—2,4681	13,25—14,25	4,45—4,93

години, док се сви остали резултати могу сматрати као нормални.

Уље које је употребљено за испитивање константи добијено је екстракцијом са етром по Сокслету. Етар је отпарен на  $50^{\circ}$  у вакуму а уље филтрисано.

Неке константе нису могле бити одређене ради малих количина уља са којима смо располагали. Одређене константе уља су доста нормалне. Јодни и родан број су као и код свих осталих наших уља доста ниски. Неосапунљиви део који би код сојиног уља био јако интересантан, није могао бити одређен.

#### Семе и уље олајне репице. (Таблица V, стр. 70—71).

Испитане врсте су домаће, мађарско и немачко семе са огледног поља станице у Топчидеру.

Код олајне репице, као и код лана разликује се озима и јара врста. Озимо семе је крупније и садржи већи проценат уља од јарог семена. Количина уља код испитаних врста разликује се за неколико процената из године у годину, у све три године проценат уља креће се између  $38,24—43,02\%$ . За одређивање константи уља употребљено је свеже уље цеђено лабораториском хидрауличном пресом.

Киселински број уља креће се између  $0,8—7,4$ . У највише случајева је између 1 и 2 само у 1935 години је доста висок. Све остале константе се доста приметно мењају из године у годину, што се примећује како код киселинског и сапунификационог тако још више код јодног, родан броја и специфичне тежине, што је у вези са климом појединих година. Све константе се моу сматрати као нормалне.

Пољопривредна огледна и контролна станица — Топчидер. Директор Д-р Драг. Ђосић.

Примљено 6 маја 1939 г.

## Zusammenfassung.

### Pflanzen-Oele

von

Dejan Delić.

In der Einleitung stellt der Verfasser in kurzen Zügen die Entdeckung und Zusammensetzung der Pflanzenöle, Art der Gewinnung und Arbeitsweise dar.

Der experimentelle Teil umfasst dreijährige Untersuchung des Oelgehaltes verschiedener Oelpflanzensamen und physikalische und chemische Konstanten des Oeles.

Der Samen von Ricinus und Lein wurde zur Feststellung der günstigsten Klima und Bodenverhältnisse aus verschiedenen Gegenden des Staates untersucht.

Sonnenblumen, Soja und Raps sind nur vom Versuchsfelde der Station Topčider untersucht.

Die Ricinussamen aus Skoplje und Topčider sind wie aus Tabelle I zu ersehen ist, sowohl nach Oelgehalt als auch Qualität erstklassig. In Zagreb dagegen ist diese Kultur schon nach dem zweiten Jahre eingestellt, da die klimatischen Verhältnisse dieser Gegend der Ricinuskultur so wie in landwirtschaftlicher als auch in chemischer Hinsicht — Säurezahl stieg von 6.8 im ersten auf 63.1 im zweiten Jahre, nicht entsprachen.

Die Sonnenblume entsprach sowohl nach Oelgehalt, Verhältnis von Schale zu Kern als auch Qualität des Oeles vollständig den Sorten, italienischer, ungarischer und russischer Sonnenblumen nachdem diese eine Kultur ist, die in der Mittelmeergebieten am besten gedeiht.

Beim Leinsamen bestehen gerade entgegengesetzte Verhältnisse zum Ricinus. Der Oelgehalt des Leines entspricht dem in der Literaturangaben, aber dessen Qualität ist in den nördlichen Gebieten also aus Zagreb viel besser, als die des Samen aus Skoplje und Topčider, was auch selbstverständlich ist, nachdem das Oel aus kälteren Gegenden mehr ungesättigte Säuren enthält, die Jodzahl ist höher und das Oel trocknet schneller, so dass es für die Lackindustrie besser ist, als jenes aus südlicheren Gegenden. So ist die Jodzahl des Oeles aus Skoplje ca. 160, die des Oeles aus Zagreb über 180. Untersucht wurden nur Sommersorten.



Bei Soja wurde der Oel-, Rohfaser-, Asche- und Kohlenhydratgehalt festgestellt. Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, entsprechen alle diese Werte den in der Literatur angeführten, ausser dem Rohfasergehalt 1935 welche ziemlich hoch ist. Die Konstanten des Oeles können als normal betrachtet werden, nur die Rhodanzahl ist von der Mittelwerten welche in der Literatur angeführt sind, etwas niedriger.

Von Raps sind nur Wintersorten untersucht. Der Oelgehalt als auch die Konstanten des Oeles sind in allen drei Jahren vollständig normal und entsprechen den Literaturangaben.

Aus diesen dreijährigen Untersuchungen können folgende Schlüsse gezogen werden.

1) Für die Ricinuskultur sind die südlichen und südöstlichen Gegenden des Staates, sowohl hinsichtlich der Qualität am geeignetsten.

2) Die Leinkultur dagegen verlangt nördliche und nordwestliche Gegenden. Die Qualität des Leinoels aus Zagreb ist viel besser als die des Oels aus Topčider und Skoplje. Es müsste durch Ansetzung von Kulturversuchen festgestellt werden, ob es nicht möglich wäre die Jodzahl zu vergrössern und dadurch die Qualität zu verbessern.

3) Sonnenblumen, Soja und Raps gedeihen unter den gegebenen Klima und Bodenverhältnissen ausgezeichnet, sowohl der Oelgehalt dieser Kulturen als auch Qualität des Oels entsprachen vollkommen.

Landw. Vers. und Kontrollstation — Beograd-Topčider.

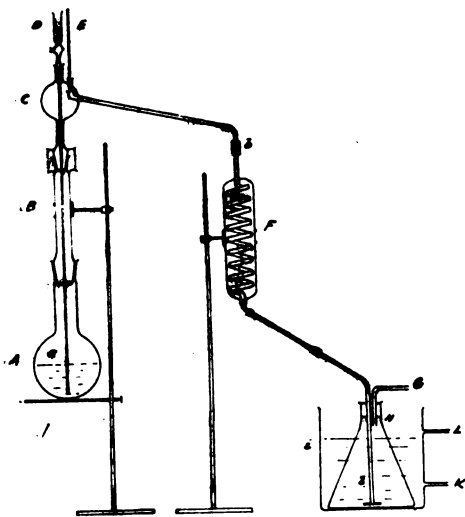
## Апарат за брзо квантитативно одређивање арсена поред антимона

од  
Валерије Бискупског.

Питање о бромом и тачном начину одређивања арсена у аналитичкој хемији још ни до данас није сасвим расчишћено јер скоро код свих метода још увек се наилази на извесне тешкоће. Нарочито је тешко служити се оним методама у случајевима када је потребно вршити одређивање арсена у серијама проба, и то таквих које садрже минималне количине арсена где се захтева потпуна тачност резултата и брзина рада. Гравиметријске и титрационе методе како је познато веома су незгодне и захтевају велику потрошњу времена иако постижу задовољавајућу тачност резултата, ипак фабричка аналитичка пракса која захтева серијске анализе не може да њих прихвати. Познато је да поред горе наведених метода постоји и дестилациони начин одређивања арсена. Има разноврсних апарата, који се оснивају на Fischer-овој методи<sup>1)</sup>, а која је касније нешто измењена од стране M. R o h m e r - a<sup>2)</sup>. Исто тако нису дали задовољавајуће резултате због тога, што приликом конструкције није била довољно обраћена пажња на оне факторе, који играју главну улогу приликом одређивања арсена поред антимона. Као што је познато, могућност дестилације оснива се на особини лаког испаравања арсен-трихлорида. Одређивање арсена поред антимона могуће је због тога што  $AsCl_3$  и  $SbCl_3$  имају велику разлику у тачкама кључања ( $AsCl_3$  —  $130^\circ C$ ,  $SbCl_3$  —  $220^\circ C$ ). Очигледно да је главни фактор који омогућује квантитативно одвајање ових једињења — темпера-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Anal. Chem. 21 (1882).    <sup>2)</sup> Ber. 34. 1001; 33, 1565.

тура. Међутим ниједан апарат није конструисан тако, да се може контролисати температура приликом дестилације, то се види на апаратима — Ladenburg-a, Wagnertap-p-a<sup>3)</sup> и др. Сем тога ови апарати имају и друге недостатке. Радећи дуже времена са апаратом Wagnertap-p-a увидео сам, да сви ови недостаци, који утичу на вредност резултата, могу сасвим да се отклоне. Стога сам конструисао апарат, који је



Сл. 1.

веома прост у погледу руковања с њим и у коме се дестилације врше равномерно и квантитативно, што је доказано низом наведених контролних анализа.

Апарат (сл. 1) се састоји из ових делова:

Балон А за дестилацију од 0,5 л. са шлифованим грлићем, који је у вези са стакленом цеви В, која служи као

хладњак за кондензацију  $SbCl_5$ . Уверио сам се, да апсолутно није потребно пунити овај хладњак ситним стакленим цевчицама, као што то имају неки апарати. Довољно је да се доњи крај цеви направи у облику стакленог шиљка, као што се види на цртежу. Довољна дужина цеви спречава избацавање течности приликом кључања у суд за абсорпцију предестилованог  $AsCl_3$ .

Цев В с горње стране се завршава лоптастим проширењем С, које се исто тако с доње стране завршава стакленим шиљцима. Горњи део ове лопте снабдевен је левком чија танка и дугачка цев спушта се скоро до дна дестилационог балона и термометром Е, који допушта стално контроли-

<sup>3)</sup> *Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und sonstigen Hartenprodukten.*

сање температуре дестилације, која мора да се креће у извесном интервалу. Лоптасто проширење цеви у вези је са једним ваздушним кондензатором F, чији се доњи крај завршава при дну ерленмајера H у коме се врши абсорпција  $\text{AsCl}_3$  уједно и титрација истог. Као што се види, овај апарат у многоме потсећа на апарат W a g e n m a n n-а. Док се од истог разликује вршењем саме дестилације. Главна разлика овог апарата од апарата W a g e n m a n n-а је у следећем:

Познато је, да се код W a g e n m a n n-а кондензатор спушта директно у суд за абсорпцију  $\text{AsCl}_3$  из кога се испушта течност са абсорбованим  $\text{AsCl}_3$  у суд за титрацију. Сем ове незгоде приликом дестилације течност се пење горе. Зато морамо стално мењати услове при којима се врши дестилација т. ј. температуру и наизменично пуштање  $\text{HCl}$ -киселине из левка, услед чега се температура нагло повећава и изазива нагло издвајање мехурића паре из абсорбујуће течности, што проузрокује непотпуно растварање  $\text{AsCl}_3$ . Очигледно да се све ове незгоде огледају на тачност резултата. Код овог апарата горњи недостаци уклоњени су на следећи начин:

У дестилациони балон скоро до дна спушта се стаклена цев а, која је у ствари продужење левка D са  $\text{HCl}$ -киселином, с друге стране ерленмајер има једну цев g, која је спојена с воденом пумпом. Раствор који се дестилује налази се у суду A и загрева се постепено до кључања. Чим је почело кључање пушта се одмах водена пумпа али полако и опрезно тако, да се цела дестилација до краја изврши при разређењу од 5—7 мм. Једновремено с пуштањем у рад пумпе отвара се славина левка са  $\text{HCl}$ -киселином али тако мало, да киселина буде већ у гасовитом стању када достигне површину течности у балону за дестилацију. Тим се постиже равномерно струјање гасова кроз целу апаратуру и постепено и стално издвајања  $\text{AsCl}_3$  из раствора, док у исто време и температура остаје стална у извесним границама и регулише се повећавањем и смањивањем пламена грејалице или убрзавањем и успоравањем додатка  $\text{HCl}$ -киселине из левка. Постепено повећавање концентрације  $\text{HCl}$  исто иде у прилог потпунијем одвајању  $\text{AsCl}_3$ . Оптимална температура за дестилацију креће се у границама од 70—100°C, као

што се то доказало код многобројних анализа. Зато треба стално контролисати температуру у току целе дестилације, што је омогућено увођењем у лоптасто проширење С термометра Е. Пријемник је у ствари обичан ерленмајер са шлифованим грлићем и запушачем снабденим двама цевчицама. Једна је у вези са воденом пумпом, друга која достиже дно суда завршава се једним проширењем у облику диска D, чије је дно рупичасто. Ово проширење омогућује потпунију абсорпцију паре, пошто ситне рупице допуштају стварање малих мехурића, који се лакше абсорбују. Ради потпунијег издвајања  $AsCl_3$  из целе апаратуре пропушта се при крају дестилације око пет минута ваздух. Још једна добра страна овог апарата је регулисање приступа  $HCl$  опрезно загрејаног у почетку, тако да дестилација до краја буде без икаквог надзора. Као доказ предности овог апарата навешћу контролне анализе оним редом како сам их радио. У главном пажња је била обрађена на то, да количина  $As$  буде веома незнатна према великим количинама  $Sb$ .

I. Узето  $As$  1.23%. Добијено  $As$  у %: 1.25; 1.26; 1.27;  
Средње: 1.26%;  
Разлика + 0.03.

Одмах пада у очи да је вредност резултата нешто већа од узете количине. Ово се објашњава тиме, да је дестилација рађена на високој температури. Следеће анализе вршио сам при нешто нижој температури у интервалу од 70—100°C.

II. Узето  $As$  0.307%. Добијено  $As$  у %: 0.306; 0.312; 0.28; 0.307; 0.291;  
Средње: 0.299%;  
Разлика: —0.008.

Следеће пробе биле су извршене са још мањом количином  $As$ :

III. Узето  $As$  0.049%. Добијено  $As$  у %: 0.047; 0.070; 0.055; 0.054; 0.046;  
Средње: 0.056%;  
Разлика: +0.007.

Последња серија анализа изгледа овако:

IV. Узето  $As$  0.01%. Добијено  $As$  у %: 0.01; 0.02; 0.02; 0.01; 0.02;  
Средње: 0.018%;  
Разлика: +0.002.

Базирајући се на овим резултатима приликом дестила-

ције можемо да се уверимо о тачности овог апарата. Морам нагласити, да рад с малим количинама As уз велику количину Sb захтева много пажње и опрезности, што се знатно смањује при раду с овим апаратом.

Многи аутори препоручују таложeње из дестилата  $AsCl_3$  са  $H_2S$ , док би у овом апарату то било излишно при тачном и сигурном начину дестилације, јер нису били нађени трагови Sb у дестилату и због тога одређивање As вршено је директно титрацијом са  $KBrO_3$  и метил-оранжом као индикатором на температури  $60^\circ C$ , што је увек давало одличне резултате.

### Извод.

Ново конструисани апарат одликује се од свих осталих дестилационих апарата по следећим особинама:

1. Увођењем термометра дестилација се врши у одређеном температурном интервалу, што је важно за квантитативно одвајање  $AsCl_3$  од  $SbCl_3$ . Оптимална температура се креће у границама од  $70-100^\circ C$ .

2. Дестилације се стално врши у атмосфери  $HCl$  помоћу равномерног и непрекидног струјања гасовите  $HCl$  кроз апаратуру. Присутност гасовите  $HCl$  иде у прилог стварања тровалентног As, док с друге стране регулисање брзине струјања  $HCl$  допушта потпуну абсорпцију гасова у суду са дестилатом.

### Zusammenfassung.

**Apparat zur schnellen kvantitativen Bestimmung von Arsen neben Antimon**

von

Valerije Biskupski.

Der neu konstruierte Apparat unterscheidet sich von allen anderen Destillations-Apparate durch folgende Eigenschaften:

1. Durch die Einführung des Thermometers, bewegt sich die Destillation in bestimmten Temperaturintervall, was für die

kvantitative Trennung des  $\text{AsCl}_3$  vom  $\text{SbCl}_3$  wichtig ist. Die Optimal—Temperatur bewegt sich zwischen  $70\text{—}100^\circ\text{C}$ .

2. Die Destillation geht vor sich ständig in Anwesenheit von  $\text{HCl}$  und zwar durch die ständige und unentwegte Zirkulation des gasförmigen  $\text{HCl}$  durch die ganze Apparatur. Die Anwesenheit vom gasförmigen  $\text{HCl}$  ist für das Bilden des dreiwertigen  $\text{As}$  von grossem Nutzen. Auf der anderen Seite ist durch die Regelung der Geschwindigkeit der Zirkulation von  $\text{HCl}$  eine vollständige Absorbtion der Gase im Gefässe mit dem Destillat möglich.

## Промене код нитроглицеринског барута приликом лагеровања под водом

од  
Олге Друецке.

У циљу детаљног проучавања утицаја воде на нитроглицерински барут, а нарочито у погледу његовог чувања под водом, узела сам два добра нитроглицеринска барута, израђена једну до две године пре испитивања и метнула сам их у чашице са дестилованом водом тако да тежина барута буде у односу 2 : 5 према тежини воде. У току целокупног времена, док је трајало испитивање, вода је мењана два пута недељно.

Ово је испитивање почело 26 марта 1936 год. и сада тачно после 3 године била су извршена следећа одређивања, како код потопљених тако и код сувих примерака истог барута:

- 1) Одређивање садржаја нитроглицерина код неколико зрнаца.
- 2) Одређивање просечне дебљине зрнца.
- 3) Одређивање просечне тежине зрнца.
- 4) Одређивање специфичне тежине барута.

Подаци добивени приликом ових одређивања уведени су у табелу бр. 1:

Табела 1.

Барут	Стање барута	Садрж. нитроглиц. код неколико зрна у %	Смањив. садржаја нитроглицерина у %	Просечна дебљина зрна у м/м	Смањив. просечне дебљине зрна у %	Просечна тежина зрна у гр.	Смањив. просечне тежине зрна у %	Специфична тежина
I	сув	43,76		1,236		0,1917		1,6296
.	из воде	24,14	-19,62	1,141	-0,095	0,1438	-24,9	1,6253
II	сув	45,86		1,26		0,1952		1,6433
.	из воде	26,50	-19,36	1,12	-0,14	0,1406	-27,9	1,6201



Тај факат, што барут под утицајем воде губи део свога нитроглицерина добро је познат.

У литератури има података о растварању нитроглицерина у води: 1) у току једног сата у води се може растворити највише 0,2% нитроглицерина<sup>1)</sup>; 2) барут, код кога је почело знојење нитроглицерина под утицајем влажног ваздуха, покрива се по површини лепљивим слојем и његова маса услед тога постаје компактнија<sup>2)</sup>.

О дуговременом утицају воде на нитроглицерински барут, а нарочито како он мења своје физичке константе, у колико ми је то познато, не постоје тачни подаци у литератури, због чега је и вршено горе означено испитивање.

Како се то види из приложене табеле бр. 1: барут I, који је био 3 године под утицајем дестиловане воде, смањило је садржај нитроглицерина за 19,62%, чак и код зрнаца, која су још релативно добро сачувала своју тежину. Дебљина зрнца просечно се смањила за 0,095 мм., тежина зрнца просечно се смањила за 24,9%, а услед тога што је смањивање тежине било везано са смањивањем димензије зрнца његова специфична тежина остала је скоро иста: 1,6253 према 1,6296 код сувог барута.

Барут II — који је био исто време у дестилованој води и код кога је одређивање нитроглицерина извршено са неколико одабраних тежих зрнаца, смањило је садржај нитроглицерина за 19,36%. Дебљина зрнца просечно се смањила за 0,14 мм., а тежина истих — просечно за 27,9%. Како оба ова смањења иду једновремено, то специфична тежина остаје још у дозвољеним границама за нове нитроглицеринске баруте: наиме 1,6201, док је дозвољени минимум 1,6200.

Губитак у тежини исте количине зрнца барута може бити само због тога, што барут изгуби из колоида део својих течних или испарљивих састојака у овом случају део нитроглицерина.

Али како је то показало испитивање, барут макар да је изгубио толико велики проценат нитроглицерина, још је сачувао своју специфичну тежину и према томе балистичке особине у већој или мањој мери, јер балистичка стабилност барута везана је са његовим физичким особинама. Промена

<sup>1)</sup> R. Escales: Nitroglyzerin und Dynamit, стр. 132, 133.    <sup>2)</sup> H. Brunswig Das Rauchlose Pulver, стр. 307.

балистичке стабилности у главноме зависи од промене порозности барута и садржаја испарљивих састојака, који се употребљавају за желатинирање.

Барут може бити испитан на стабилност балистичких особина непосредно практичним путем, наиме: одређивањем брзине сагоревања, гасног притиска, почетне брзине и растурања под различитим условима ваздушне влаге и температуре. Хемиским путем донекле то може бити констатовано на пример помоћу одређивања хигроскопног стања барута. Што су мање промене код дотичног барута — то је боље он сачувао своју балистичку стабилност<sup>\*)</sup>.

Да би то проконтролисали, било је изведено испитивање хигроскопног стања барута I и II упоредо са сувим примерцима барута и са примерцима, који су чувани три године под водом. Како показују добивени подаци, уведени у табелу бр. 2, ово хигроскопно стање још се није много променило.

Табела 2.

Барут	Стање барута	Количина апсорбоване влаге у %	Повећање кол. апсорб. влаге у %	Примедба
I	сув	0,93		Испитивање сва четири примерка барута било је вршено једновремено под истим условима.
.	из воде	1,04	+0,11	
II	сув	0,51		
.	из воде	0,50	+0,09	

Сва ова испитивања показала су, да процес губитка нитроглицерина у баруту под дуговременим утицајем воде је везан са смањивањем димензија зрнца, тако да у ствари барут мења свој састав, при чему се проценат нитроглицерина постепено смањује а нитроцелулоза повећава. Услед промена у димензијама зрнца специфична тежина барута може или остати у границама или у појединим случајевима чак постати и већа, услед тога што је специфична тежина нитроглицерина 1,60 а нитроцелулозе 1,66<sup>\*)</sup>.

Пошто је барут још сачувао и своје хигроскопно стање,

<sup>\*)</sup> Kast-Metz: Chem. Unters. der Spreng. u. Zündst., стр. 327. <sup>\*)</sup> H Brunswig: Das Rauchlose Pulver, стр. 16.

могао би, вероватно, да буде употребљен, према садржају нитроглицерина, као нека друга врста барута, јер има различитих врста нитроглицеринског барута са мањим количинама нитроглицерина. На пример код топовског немачког барута садржај нитроглицерина минимално варира до 20% а има других страних барута, као на пример марке „Maxim“, који садржи само 9% нитроглицерина<sup>5)</sup>).

До које се границе у опште може продужити овај процес у истом правцу — показаће продужење испитивања, у сваком случају у дестилованој води и на собној температури процес иде много брже.

Ово испитивање објашњава парадоксалан случај у пракси; да барут који је очигледно изгубио део свога нитроглицерина због растварања последњег у води, може сачувати још своје балистичке особине.

### **Закључак.**

Приликом лагеровања нитроглицеринског барута под водом, он губи из колоида део свог нитроглицерина, али у исто време се смањује димензија његових зрна, тако да још дуго време његова специфична тежина може остати без знатних промена, исто као и његово хигроскопно стање.

### **Zusammenfassung.**

#### **Die Veränderungen des Nitroglycerinpulvers bei der Lagerung unter dem Wasser**

von

Olga Druezka.

Das Nitroglycerinpulver verliert bei der Lagerung unter dem Wasser aus dem Kolloide einen Teil von seinem Nitroglycerin, aber es geschieht zu gleicher Zeit auch die Verminderung der Korngrösse, wodurch es sein spezifisches Gewicht und seine Hygroskopizität noch lange bewahren kann.

<sup>5)</sup> 1. с. стр. 136.

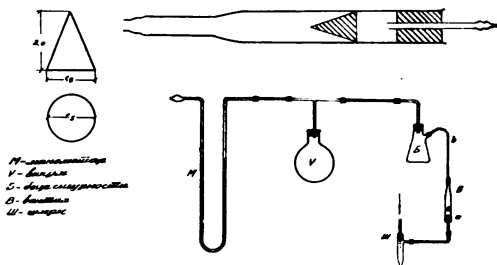
## Вентил сигурности против повратка воде у воденим шмрковима

ОД

Слободана Ристића.

Недавно је у Гласнику Француског хемиског друштва А. Fournier<sup>1)</sup> описао један вентил, који спречава враћање воде код водених шмркова у евакуисани простор. Ми смо испробали тај вентил, модификовали га унеколико, упростивши његову конструкцију. Овде ћемо саопштити појединости о овој простој и корисној направици.

Код Fournier-овог вентила, продирање воде у вакуум спречава гумена капица, слободно покретна у широкој цеви кроз коју пролази евакуациона ваздушна струја. Изнутра је ова капица разапета бакарном или алуминијумском спиралом. Показало се међутим, код нашег рада, да се ова, не много згодна капица са спиралом може заменити масивним гуменим комадом нарочитог облика, без икакве штете по добро функционисање вентила. За гумени комад смо одабрали и испробали углавном два облика, који су нам се чинили најподеснијим: конусни и кугласти. Први је нарочито згодан. Изглед целог вентила дат је на сл. 1, као и његово укључивање код наших проба.



Сл. 1.

<sup>1)</sup> A. Fournier, Soupape de sûreté contre les retours d'eau des trompes Bull. Soc. chim. France (5) 5, 571 (1938).

Напоменимо најпосле, да је и поред овог вентила још увек препоручљива боца сигурности, јер покаткад — врло ретко код конусног, често код кугластог чепа — мала количина воде прође кроз сужење  $b$ , пре него што ово буде потпуно затворено чепом.

## Resumé

### Soupape de sûreté contre les retours d'eau des trompes.

par  
Slobodan Ristić.

A propos d'une soupape de sûreté contre les retours d'eau des trompes décrite récemment par A. Fournier<sup>2)</sup>, on communique ici des petites modifications de celle-ci, qui simplifient sa construction sans toucher au bon fonctionnement de la soupape.

Institut de Chimie Physique de l'Université Beograd.

Примљено 20 маја 1939.

<sup>2)</sup> l. c.

## Из Хемиског друштва Краљевине Југославије.

На дан 24 маја 1939 године одржана је у Београду Главна годишња скупштина Хемиског друштва Кр. Југославије у сали Техничог факултета Университета у Београду у присуству чланова и делегата из Београда, Скопља и Косовске Митровице.

Претседник Хемиског друштва Краљевине Југославије инж. г. Коста Тодоровић, проф. Универз., отвара скупштину у 9 часова, поздрављајући присутне у име Главне управе и у име своје са „Добро нам дошли“. Нарочито поздравља делегате из Скопља и Кос. Митровице г.г. др. Крсту Ставрића и Стеву Илића, напомињући да секција Крушевац није послала делегате, ма да су позвани и писмом и депешом. Вероватно је да су спречени послом.

Пре прелаза на дневни ред председавајући предлаже, да се пошаљу поздравни телеграми Њ. В. Краљу Петру II, Њ. Кр. Вис. Кнезу Намеснику Павлу и г. Претседнику Краљевске владе. Предлог се прима једногласно и телеграми се пропраћају са „Живео“.

Затим је устајањем одата пошта умрлим колегама инж. Велибору Митровићу, доценту Университета и Станку Исаиловићу, инжењеру-технологу.

После тога претседник инж. г. Коста Тодоровић узима реч и поздрављајући скупштину нарочито се задржава на излагању чињеница које су од пресудног утицаја за одбрану земље. Поред старих чинилаца, брзе мобилизације и бројног људства истакао је нове, још важније факторе: добра и бројна авијација, јак кадар спремних хемичара и јаку хемиску индустрију. Као претседник Главне управе Хемиског друштва нарочито се задржао на излагању стања у коме се налази наша хемиска индустрија, као и услова под којима раде југословенски хемичари. Како ти услови нису најпогоднији, то је овом приликом апеловао на надлежне да ово значајно и озбиљно питање узму у разматрање. Између осталог осврнуо се на поједине законске одредбе, које елиминишу хемичаре из оних послова за које су баш хемичари позвани. На крају подвлачи да је управа у прошлој години нарочито радила на доношењу Закона о хемичарима и нада се, да ће се у току идуће године овај Закон и оживотворити.

Прелазећи на другу тачку дневног реда претседник даје реч г. др. Илији Бошњаку, који је одржао врло успело предавање „Хемија у винарству и значај виноградарства за наше крајеве“.

Затим се прелази на радни део скупштине. За секретаре за вођење записника изабрани су г.г. инж. Коста Васиљевић и др. Радивоје Живадиновић. После тога секретар Главне управе др. инж. Радомир Николић чита записник са прошлогодишње скупштине, који је једногласно усвојен, и извештај о раду Главне управе у току прошле године који гласи:

### **Извештај Главне управе.**

Рад Хемиског друштва у прошлој години састојао се из рада Главне управе, секција Београд, Скопље, Крушевац и рада редакционог одбора Гласника хемиског друштва.

Рад друштва у прошлој години у главном је усредсређен у правцу сарадње и ближег додира са иностраним хемиским научницима.

По налогу прошлогодишње Главне скупштине, Главна управа у сарадњи са свима Секцијама радила је на утврђивању основних линија за предлог Закона о хемичарима. До дефинитивног закључка, међутим није се дошло, те ће се решењу овога питања приступити у овој години. Секција Београд довела је у своју средину професора Универзитета из Берлина г. др. Макса Боденштајна, који је одржао два врло успела предавања. Број чланова секције Београд знатно се смањио, будући да су одлуком Управе секције брисани сви чланови који не плаћају улог, те им се ни „Гласник“ више неће слати.

У секцији Скопље одржана су два предавања на Главној годишњој скупштини друштва у Скопљу. Секција Скопље сарађивала је у бановинском одбору у Скопљу за гасну пропаганду, одржавши преко својих чланова низ предавања у разним местима Вардарске бановине. Секција Скопље свесрдно је примила у госте наше чланове учеснике прошлогодишње Главне скупштине нашег Друштва одржане у Скопљу. Екскурзије хемиским предузећима и знаменитостима Царског Града узорно су организоване, на чему Хемиско друштво срдечно захваљује секцији Скопље. Око одржавања ове скупштине секција Скопље имала је велике издатке, те Главна управа жали што је секцији надокнадила свега 700 динара, будући да се наше Друштво бори са великим материјалним издацима око издржавања „Гласника“, чије штампање стаје годишње око 20.000.— динара. У секцији Скопље број чланова смањио се за десет, тако да секција сада броји 30 чланова.

Секција Крушевац послала је врло скроман извештај о своме раду у прошлој години, тако да се јасна слика не може добити.

Редакциони одбор Гласника Хемиског друштва, бори се и даље са свим тешкоћама за опстанак нашег хемиског часописа. У прошлој години издате су две свеске, док су још две сада у штампи.

Подносећи Вам овај извештај, молимо Вас да саслушате извештај Надзорног одбора и дате разрешницу за рад у прошлој радној години како Управном тако и Надзорном одбору.

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 Надзорног одбора види се да друштвена имовина на дан 22 маја 1939 године износи:

А. Актива (примање) у току 1938/39 г. 37.138,45 дин.

Б. Пасива (издавање) „ „ „ 11.426,80 „

І. Фондови:

а) Марка Лека 10.297.— дин. (Држ. Хип. Банка бр. 53.504)

б) Ђорђа Бугарског 598.— „ ( „ „ „ „ 53.505)

в) Велибора Митровића 6.692.— „ (Чек. рачун бр. 60.137.)

ІІ. Готовина:

а) Код благајника 8.124,65 дин. (Чек. рачун бр. 60.137.)

Г. А. Станојевић препоручује скупштини да се новац из фонда Велибора Митровића изузме из Поштанске Штедионице и уложи по засебној књижици у Хипотекарну банку.

Претседник Главне управе обавештава скупштину зашто до сада ово није учињено, наводећи да прилози за овај фонд још стално стижу преко Поштанске Штедионице, па кад се закључи пријем саће се новац пренети у Хипотекарну банку. Затим пита скупштину да ли се извештаји примају и моли присутне да се јаве за реч ако би желели да говоре у вези прочитаних извештаја.

Јавља се г. М. Вукадиновић и критикује начин уређивања „Гласника“. Мисли да би се у томе више могло урадити него што је урађено. Предлаже да би се обезбедило редовно излагање „Гласника“ да се вођење истог постави мало више на комерцијалну базу. Примећује да су многи часописи, које не уређују стручњаци уређивани са више успеха и да им је обезбеђено редовно излагање. Предлаже да се за издржавање „Гласника“ не апелује само на чланове Хемиског друштва пошто је издавање доста скупо, већ да се апелује и на друге, нарочито да се обрати Управа индустријалцима за помоћ. Али у том случају требало би да ти наши привредници нађу ствари, које ће њихова предузећа да интересују као што су савети и т. д. Исто тако предлаже да би требало да се обрати нарочита пажња и на огласни део. Осврћући се на говор г. претседника жали што не види на скупштини ниједног представника власти, који би требао тај говор да чује. Истовремено предлаже да би требало говор г. претседника са извештајем са Скупштине објавити у дневној штампи. Моли Управу да у будуће обавештава надлежне да присуствују нашим скупштинама.

У вези предлога г. Вукадиновића, а односно уређивања „Гласника“ јавља се за реч г. А. Леко, проф. Универз., као један од уредника и наводи да постоје многи часописи, који за своје редовно излагање благодаре великим субвенцијама појединих индустрија, док се „Гласник“ издржава помоћу двеју установа фонда Луке Ђеловића и Академије наука, које установе могу да помажу само часописе оваквог карактера као што је наш „Гласник“. Сматра да за сада наш „Гласник“ мора да помаже радове овакве врсте, који не би могли да се пласирају у другим часописима. Они можда нису моментално



од директне користи за нашу индустрију, али су као научни радови од значаја за развој хемије као науке у Југославији.

Прихвата предлог г. Вукадиновића, али предлаже да Хемиско друштво издаје у томе случају два часописа, од којих би један био садашњи „Гласник“ са досадашњим начином уређивања, а други да буде на комерцијалној бази и да доноси оно што ће бити директно од потребе за наше чланове.

Претседавајући одговара на примедбе г. Вукадиновића, наводећи да се издавање „Гласника“ не би смело удаљити сувише од досадашњег начина уређивања, пошто он ужива потпору Академије наука и Фонда Луке Ђеловића. Захваљујући тим субвенцијама а врло мало улогу чланова чији је број мали јер су многи избрисани због неплаћања чланарине и може наш „Гласник“ да излази. Даје за право г. Вукадиновићу, али сматра да је немогуће „Гласник“ тако уређивати. Ипак види једну могућност да се часопис учини што интересантнијим и од користи за наше привреднике, ако би му се повећао рефератни део. Тада би се донекле изашло у сусрет гледишту г. Вукадиновића и сигурно би се број претплатника повећао. Али да се уведе индустрија као ортак, сматра да је немогуће. И раније је било покушаја да се заинтересују индустријалци, али је било врло слабог одзива.

Затим се јавља за реч г. Крста Ставрић и каже да је у скопској секцији још пре неколико година учињен предлог да у сваком броју „Гласника“ уђе и по један чланак из одбране из ваздуха, што верује да би било од користи.

Претседавајући изјављује да би се ово могло прихватити. Пита скупштину да ли се сви слажу да часопис и даље задржи свој досадашњи облик — начин уређивања, али да се рефератни део повећа.

Сви се слажу. Ставља се у дужност Редакционом одбору да се рефератни део повећа.

Поново се јавља за реч г. Ставрић, наводећи да би требало новац из фонда Велибора Митровића, који се налази на чековном рачуну Поштанске Штедионице пренети у Хипотекарну банку, јер у Поштанској штедионици не доноси никакав приход.

Претседник изјављује да управа прима предлог с тим да се задржи текући рачун код Поштанске штедионице и даље. Пошто се више нико не јавља за реч, то претседавајући пита скупштину да ли даје Управи разрешницу. Скупштина једногласно даје разрешницу Управном и Надзорном одбору, а претседавајући предлаже да се за избор новог Управног и Надзорног одбора одреди кандидациони одбор који ће да састави листу.

Г. Вукадиновић се јавља за реч и предлаже да остане стара Управа, како би могла започети посао на доношењу Закона о хемичарима што успешније да заврши.

Предлог се једногласно прима.

Претседавајући се захваљује на поверењу и у име Управе изјављује, да ће се старати да ово поверење оправдају и надају се, да ће у току идуће године успети у раду као и у доношењу Закона о хемичарима.

У вези избора Надзорног одбора г. Р. Николић предлаже да се изаберу сва три члана Надзорног одбора из Београда како би што успешније контролисали рад Управе и то највише из разлога што се Главна благајна налази у Београду.

На ово се јавља за реч проф. А. Станојевић, који изјављује да преглед благајне и сада није био површан, већ озбиљан, ма да нису сви чланови Надзорног одбора из Београда.

Скупштина једногласно усваја предлог да остане и стари Надзорни одбор.

#### Г л а в н а у п р а в а :

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.

Н а д з о р н и о д б о р :

Претседник: проф. Аца Станојевић.

Ч л а н о в и :

инж. Тома Максимовић                      дипл. хем. Иван Раденовић.

З а м е н и ц и :

проф. Панча Костић                      дипл. хем. Аца Поповић.

Односно одређивања улога појединих секција, на предлог претседавајућег усваја се једногласно да остане исти улог и ове године, т. ј. за сваког члана по 20 динара.

Истовремено скупштина усваја по предлогу г. Р. Живадиновића да и буџет за наредну годину остане исти, тј. 4.000.— динара.

Затим се прелази на следећу тачку дневног реда: утврђивање датума и места одржавања идуће Главне скупштине.

Др. А. Леко предлаже да се иста одржи у Крушевцу, како би се та секција која је до скоро била врло активна, поново оживела.

Др. инж. Р. Николић предлаже Крагујевац и верује да би се на тај начин тамо колеге потстрекле да оснују секцију.

Претседник прихвата овај предлог, напомињући да је Крагујевац један од већих центара наше индустрије и то нарочито са јаком развијеном војном индустријом и моли присутне да се сложе са предлогом г. Николића.

Скупштина једногласно прима предлог да се идућа главна годишња скупштина одржи у Крагујевцу.

После тога прелази се на последњу тачку дневног реда: Питања и предлози.

Претседавајући пита да ли неко има какво питање или предлог. Пошто се нико не јавља за реч, то он изјављује да би у вези предлога г. Вукадиновића било добро, кад би се у виду скупштинских одлука, а не резимеа дала публикација овом нашем раду с тим да се нарочито наведу оправдани захтеви за доношење Закона о хемичарима.

На крају скупштине претседник захваљује присутнима на посети и закључује главну годишњу скупштину желећи им леп провод на другом делу скупштине, т. ј. на излету до Опленца и Аранђеловачке бање.

### **Извештај Секције Београд.**

Београдска секција Хемиског друштва Кр. Југославије одржала је 10 маја 1939 своју редовну главну скупштину, на којој је управа секције поднела извештај о раду у 1938 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 13 оригиналних научних радова експерименталног карактера, 5 реферата и два некролога. Према 1937 години смањило се број оригиналних научних радова од 16 на 13, док се број страница повећао од 206 на 237.

Према закључку управе од 24 априла 1939 брисани су из списка чланова сва она лица, која већ годинама нису платила чланарину. Тако се број чланова, који је концем прошле друштвене године изнашао 285 смањило за 116, па сад изнаша 169.

У прошлој друштвеној години рад београдске секције није био тако плодан као прошлих година, чему су у немалој мери придонеле и тешке и несређене прилике у свету. Ипак је београдска секција имала прилике, да у својој средини поздрави проф. Ипатиева из Чикага и проф. Боденштајна из Берлина. Београдска је секција одржала 4 редовне месечне седнице, на којима су одржана 4 предавања. Предавали су проф. В. Ипатиев: „О катализи“; др. С. Јовановић: „О квантитативном одређивању антимона“; и проф. М. Боденштајн: „Mechanismus der katalytischen Ammoniakoxydation“, и „Drei Menschenalter des Chlorknallgases“.

Из извештаја благајника види се, да је благајна секције примила укупно дин. 33.257.03, а издала дин. 9.433.22.

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

Претседник: инж. Душан Томић.

Подпретседници:

др. Александар Леко

дипл. хем. Каролина Зега.

Секретари:

др. Станко Михолић

др. Јелена Ђорић.

Благајник: инж. Гојко Влајинац.

Чланови управног одбора:

Дипл. хем. Даница Бајић  
др. Александар Даманскиј  
др. Дејан Делић  
инж. Павле Христић  
инж. Марко Инђић  
др. Светозар Јовановић  
инж. Слободан Којић  
др. Момчило Мокрањац

др. Вукић Мишовић  
инж. Ђорђе Николајевић  
др. Стеван Николић  
др. Вељко Николић  
дипл. хем. Даница Станковић  
др. Панта Тутунџић  
инж. Милутин Вукадиновић.

**Чланови надзорног одбора:**

Претседник: дипл. хем. Светолик Дреновац.  
инж. Зора Марковић инж. Милан Пајевић.  
Редакциони одбор:

Уредник: др. Никола Пушин.

Помоћник уредника: др. Радивоје Живадиновић.

Секретар: инж. Љубомир Мирковић.

**Чланови:**

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

На предлог инж. Милана Пајевића скупштина ставља у дужност управи, да сама одреди делегате Београдске секције на главној скупштини друштва у Београду између оних чланова, који ће тој скупштини присуствовати.

**Извештај Секције Скопље.**

Извештај Управног одбора о раду Хемиског друштва Краљевине Југославије, Секција Скопље за радну 1938/39 год. прочитан на дан скупштине 14-V-1939.

**А) Акција управног тела.**

Управни одбор одмах по скупштини је известио Главну управу о своме конституисању достављајући јој у препису целокупан извештај са свима сугестијама, које су настале у току рада скупштине као предлог, захтев итд.

Управа је на захтев Банске Управе делегирала да нашу Секцију заступа у Бановинском одбору за гасну пропаганду секретара друштва г-цу Радмилу Ивановић хемичарку, и на тај начин активно сарађивала на изградњи плана за гасну пропаганду за Вардарску Бановину, који је наш делегат са г. др. Душаном Антићем, делегатом Хигијенског Завода израдила и који је од стране одбора примљен. Секретар Секције је у име исте и Хигијенског Завода одржала седам предавања из области Бојних отрова и то у: Скопљу, Куманову, Прилепу, Лесковцу, Власотинце, Лебане и Вучје. Управа је са својим члановима и члановима из рудника „Трепча“ дала конкретне предлоге Главној управи поводом питања о доношењу закона о хемичарима. Шта је урађено поводом доношења овога закона управи није познато јер није добила од Главне управе никакво извешће.

Агитовањем управе и ове године добила је часопис В. П. С. из Загреба на поклон за целу 1938 годину. Управа је ликвидирала рачуне са Главном управом. Наручила је за потребе својих чланова друштвене значке као и чланске карте и то:

- 1) Чланских карата комада 500 по цени дин. 37.50.
- 2) Друштвених значака комада 500 по цени дин. 600.

Управа је ове године организовала и извела одржање годишње скупштине Главне управе Хемиског друштва за Краљевину Југославију, која је одржана дана 13-VI-1938 године овде у Скопљу.

За одржање ове скупштине како претседник секције тако и сви чланови уложили су много труда и пожртвованости да би она што боље успела.

На самој скупштини одржали су реферате наши чланови и то:

1) Г. Владимир Мирковић са темом „Могућност индустријализације Јужне Србије“.

2) Г. Степа Илић, шеф хемиске лабораторије рудника „Звечан“ са темом „Какво треба да је образовање једног хемичара који ће се бавити хемиском праксом“.

Реферат г. инж. Мирковића штампан је и у локалном листу „Скопски Гласник“ за 1938 год. На самој скупштини посета је била велика како од стране званичних лица тако и од стране чланова. Поред многих званичних представника исту је посетио и г. Бан Мирко Новаковић. Успех исте је забележила како локална тако и шира штампа.

Управа је том приликом организовала излет у рудник „Трепчу“ и Матку да се види нова хидроелектрична централа. По завршеној скупштини приређена је закуска од стране предузећа-фабрике „Алкалоида“ учесницима. Увече дала је Управа учесницима вечеру у хотелу „Српски Краљ“.

#### Б) Финансије.

У току године наше друштво је било подпомогнуто прво од нашега г. претседника сумом од дин. 234 коју је примио на име путовања на скупштину Главне управе у Београд за путни трошак, који је новац дао Секцији и суме од 500.— дин. накнадно свега 734.— дин. на поклон. Од Градског Поглаварства у Скопљу 1.000.— дин. на име помоћи за дочек учесника на скупштину Главне управе из Београда, као и 300.— дин. од индустриског предузећа „Лепенац“. Иначе је друге трошкове друштво подмиривало од чланарина својих чланова.

#### В) Рад у друштву.

Наше друштво сада располаже са 30 чланова и то:

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

2.) Чланови ванредни: фирма „Јефтиноћа“, трговац г. Коста Блдан, Трговачко Индустриска Комора и Фабрика алкалоида, остали су редовни чланови. У току ове године Управни одбор је одржао четири редовне седнице, на којима су решавани текући послови, али у међувремену су секретар и претседник као и благајник друштва увек свршавали хитне послове који су захтевали брзу одлуку. Целокупна друштвена преписка износила је за протекло радно време 85 предмета.

Кореспонденција је вођена и то: са Главном управом, Трговачко Индустриском Комором, штампом, Народним Универзитетом, Градским Поглаварством, Банском управом, Косовском Митровицом и око припреме скупштине са многим јавним установама.

Ово је у главном цео рад ове управе за радну годину 1938/39 у нашој Секцији,

Подносећи наш рад Скупштини на оцену пре него што **замолнио** за разрешницу, хоћемо да се најсрдачније **захвалимо свима** онима који су ма чиме допринели да скупштина Главне управе успе и то: г. претседнику Секције др. Крсти Ставрићу који се пожртвовано залагао без да је жалио и труда и времена да све буде у реду, колегама за одржане реферате г. инж. Мирковићу и С. Илићу, фабрици алкалоида за дата превозна средства као и приређену закуску од стране предузећа „Алкалоид“. Предузећу рудника „Трепча“ за срдачан дочек скупштинских учесника. Градском Поглаварству и предузећу „Лепенац“ за материјалну помоћ. Универзитету — Студенском дому и Учитељској школи за уступљење преночишта. Трговачко-Индустријској комори за уступљену салу и свима нашим члановима молећи их да у новој управи пруже што више својих моћи и времена тако да рад у Секцији у овој години буде активнији и живљи. Са овим аманетом, желећи новој управи успешнији рад и више стварних прегаоца у подухватима рада Секције, част нам је замолити скупштину за разрешницу.

На завршетку протекле године, Надзорни одбор Секције састао се је и извршио преглед рачуна благајне, нашао је да је пословање уредно вођено, да је књига благајне уредна и да су сва књижења снабдевена потребним правдајућим документима.

Управни одбор је све пословање водио уредно, сви његови издаци су вршени правилно, у духу Правила Секције.

Надзорни одбор сматра: да је Управни одбор радио на корист Секције и целога чланства те предлаже да се да разрешница како Управном тако и Надзорном одбору, за њихов рад.

Изабран је следећи нови Управни и Надзорни одбор Секције:

Управни одбор:

Претседник: др. Крста Ставрић.

Подпретседник: проф. Сениша Војиновић.

Секретар: дипл. хем. Радмила Ивановић.

Благајник: проф. Нада Ђорђичковић.

Надзорни одбор:

Претседник: инж. Ђирило Томић.

Чланови:

проф. Ђура Микиељ                      инж. Војна Теофановић.

### **Извештај Секције Обилићево—Крушевад.**

На дан 12 маја ове год. наша је Секција одржала своју годишњу Скупштину, која је протекла нормално. На Скупштини је изабрана стара Управа, и једино је на место секретара II за кога је прошле године био изабран колега Митић Радмило, а који је доцније премештен из Обилићева, изабран нов члан те садашња управа изгледа овако: Претседник инж. Стеван Гајић, потпретседник дипл. хемичар Милан Тодоровић, секретар I инж. Миховић Бабић, секретар II инж. Морел Адолф, благајник инж. Милија Ненадовић. Надзорни одбор: инж. Жика Цветковић, инж. мајор Коју-Караиван Никола, и дипл. хем. Панча Настић.



# **ПРАВИЛА ХЕМИСКОГ ДРУШТВА КРАЉЕВИНЕ ЈУГОСЛАВИЈЕ**

## **I ИМЕ И СЕДИШТЕ ДРУШТВА.**

### **Члан 1.**

Хемиско друштво Краљевине Југославије постало је од Српског хемиског друштва, основаног 5 новембра 1897 године.

### **Члан 2.**

Седиште друштва и Главне управе је Београд.

### **Члан 3.**

Друштвени печат: Хемиско друштво Краљевине Југославије — Београд.

## **II СВРХА ДРУШТВА.**

### **Члан 4.**

Сврха друштва је да уједини све хемичаре Краљевине Југославије на заједнички рад на чистој и примењеној хемији, да узима иницијативу и саветодавну улогу по свима питањима која се тичу чисте и примењене хемије и да штити професионалне интересе својих чланова.

## **III ЧЛАНОВИ ДРУШТВА.**

### **Члан 5.**

Чланови друштва су: редовни, ванредни, почасни, велики добротвори, добротвори и утемељачи.

### **Члан 6.**

Редовним чланом друштва може постати сваки хемичар и технолог југословенског држављанства са признатом факултетском спремом, а на предлог два редовна члана.

### **Члан 7.**

Редовни чланови имају право учествовања на свима друштвеним скуповима. Они бирају и могу бити бирани у управе друштва.



## Члан 8.

Ванредним чланом може постати свако физичко или правно лице, на предлог два редовна члана.

## Члан 9.

За почасне чланове може Друштво изабрати на годишњој скупштини она лица која су се нарочито истакла у области хемиске науке или на унапређењу хемије и подизању индустрије у Краљевини Југославији.

## Члан 10.

Почасни чланови бирају се само по предлогу Главне управе или по предлогу од најмање 10 редовних чланова. Овај предлог мора бити стављен на дневни ред Главне скупштине.

За њихов избор потребно је најмање две трећине гласова од присутних.

## Члан 11.

Великим добротворима друштва постају они који приложе или завештају друштву у новцу, имању, књигама или збиркама најмање пет хиљада динара; добротворима постају они који приложе друштву најмање једну хиљаду динара, утемељачима постају они који приложе друштву најмање пет стотина динара. О пријему решава Главна управа.

## Члан 12.

Ванредни и почасни чланови, велики добротвори, добротвори и утемељачи имају сва права редовних чланова, осим права да гласају и да буду бирани у управе.

## Члан 13.

Редовни и ванредни чланови плаћају секцији при ступању у чланство уписнину од двадесет динара. Ту уписнину плаћају при поновном упису и они који су већ једном били чланови друштва, па су било из којих разлога престали бити чланови.

## Члан 14.

Сви редовни и ванредни чланови плаћају годишње својој секцији члански улог у висини коју одређује скупштина секције сваке године.

## Члан 15.

Редовно и ванредно чланство престаје смрћу, неплаћањем улога, својеволјним иступањем и искључењем.

## IV ГЛАВНА УПРАВА.

## Члан 16.

На челу Хемиског друштва Краљевине Југославије стоји Главна управа, која је претставник друштва и има задатак да руководи свима пословима Друштва, према одредбама ових правила.

#### Члан 17.

Главну управу Друштва сачињавају: председник, два потпредседника, секретар, благајник и сви председници секција. Текуће послове Друштва отправља председништво које сачињавају: председник или један од потпредседника, секретар и благајник. При решавању крупнијих питања, а на захтев два члана Главне управе, председништво мора позвати на седницу све чланове Главне управе или од ових прибавити писмена мишљења.

Пленарна седница Главне управе може се одржавати ако су присутне две трећине чланова. Чланови Главне управе који су дослали писмена мишљења сматрају се да су присутни седници.

Одлуке пленарне седнице су пуноважне ако су донете претом већином гласова. У случају једнаке поделе гласова одлучује глас председавајућег.

#### Члан 18.

У седишту Главне управе морају стално боравити председник или један од потпредседника, секретар и благајник. Пред властима претстављају Друштво председник или један од потпредседника и секретар.

#### Члан 19.

Председник, два потпредседника, секретар и благајник бирају се на главној годишњој скупштини за годину дана.

#### Члан 20.

Бирање Главне управе врши се тајним гласањем, ако то који од делегата затражи и то на посебним листићима овим редом: председник, два потпредседника, секретар и благајник. Право гласа на Главној скупштини имају изасланици секција, чланови Главне управе и надзоног одбора.

#### Члан 21.

Ако који члан Главне управе иступи пре истека рока, онда ће се упражњена места попуњавати привремено из саме Главне управе до састанка идуће Главне скупштине.

#### Члан 22.

Сва писмена документа и акта Друштва носеће, уз потписе председника или потпредседника и секретара, односно код новчаних докумената благајника, и друштвени печат.

#### Члан 23.

Главна управа рукује општом имовином Друштва и заступа га пред властима и према приватним установама, као и у свима друштвеним пословима.

#### Члан 24.

Главна управа је дужна да за сваку наредну годину састави

буџет који одобрава Главна годишња скупштина. Рачунска година поклапа се са календарском.

Члан 25.

Главна управа одобрава све издатке предвиђене буџетом. Новац се издаје из главне благајне у рачунским исправама само по решењу Главне управе, које претседник или његов заменик потпише.

Члан 26.

Главна управа водиће инвентар опште покретности друштвене (наменштај, књижнице, збирке итд.) и по извршеним отписима уносиће вредности у годишње билансе.

Члан 27.

Главна управа дужна је обавестити чланове о раду Главне скупштине.

Члан 28.

Главна управа има да се брине о издавању стручног часописа као органа Друштва. О уређивању и издавању часописа Друштво ће направити посебан правилник.

## V ГЛАВНА СКУПШТИНА.

Члан 29.

Главни контролни орган Друштва је Главна годишња скупштина. Задатак је Главне скупштине да даје суд о раду Главне управе, да одобрава буџет, да одређује висину улога појединих секција за Главну управу, да бира претседника, потпретседника, секретара и благајника и надзорни одбор и да у општим потезима утврђује програм рада Главне управе за идућу годину.

Члан 30.

Главна скупштина држаће се у месту које утврди претходна Главна скупштина.

Члан 31.

Ако које године не би било редовне Главне скупштине, онда ће чланови Главне управе и надзорног одбора вршити своју дужност и даље до идуће редовне или ванредне Главне скупштине.

Члан 32.

Главна скупштина састаје се једанпут годишње најдаље до краја месеца маја. Њу сачињавају: Главна управа, надзорни одбор и овлашћени изасланици, које секције бирају на својим годишњим скупштинама.

Члан 33.

Главној скупштини имају права присуствовати и сви остали чланови Друштва.

#### Члан 34.

Главна управа мора утврдити и објавити дневни ред Скупштини најмање месец дана раније. Предлози за Главну скупштину морају се упутити писмено Главној управи тако, да их она добије најкасније на четрнаест дана пре рока утврђеног за објављивање дневног реда Главне скупштине. О свим питањима и предлозима дневног реда мора Главна управа изнети своје мишљење.

О предлозима изнетим на самој Скупштини може се дискутовати, а за доношење одлуке може скупштина овластити Главну управу друштва.

#### Члан 35.

Скупштина може да ствара закључке ако на њој суделује две гређине прописаних делегата или њихових заменика. Одлуке су пуноважне ако за њих гласа више од половине присутних делегата. У случају да се скупштина не може одржати због недовољног броја чланова, онда ће се она одржати истога дана један час касније са истим дневним редом и са онолика чланова колико их буде присутно.

#### Члан 36.

За преглед рачуна као и за преглед благајне бира Главна скупштина сваке године три члана надзорног одбора од оних чланова који нису чланови Главне управе нити врше макакву дужност у Друштву.

Поред три члана надзорног одбора бирају се на Главној скупштини још и два заменика.

Одлуке надзорног одбора доносе се простом већином гласова.

Ако у којој години не би било Главне скупштине, онда ови чланови врше своју дужност до прве идуће Главне скупштине.

#### Члан 37.

На Главној скупштини се врше ови послови:

- а) бирају се два секретара за вођење скупштинског записника;
- б) расправља о поднесеним извештајима Главне управе; о укупном годишњем раду и стању друштва и о извештају надзорног одбора;
- в) прима или одбацује извештај Главне управе и надзорног одбора и даје им разрешницу у прошлој години;
- г) утврђује буџет за идућу годину;
- д) бира се: претседник, потпретседници, секретар, благајници чланови надзорног одбора и њихови заменици и чланови других одбора;
- ђ) бирају се почасни чланови;
- е) утврђују се разни правилници за рад у Друштву;
- ж) врше се измене друштвених правила;
- з) доносе се решења за која је, према правилима, позвана једино Главна скупштина.

#### Члан 38.

За рад по тачки ж) чл. 37 потребно је да се на скупштинама свих секција претходно изјасни већина присутних редовних чланова

Друштва. У живот ступају оне ~~измене~~ за које се изјасне бар две трећине изасланика на Главној скупштини.

#### Члан 39.

Сем редовне Главне скупштине могу се држати, у случају хитне потребе и ванредне Главне скупштине, али само са одређеним дневним редом.

Ванредне Главне скупштине сазива Главна управа или сама или по писмено израженој жељи бар две секције или једне трећине свих редовних чланова, на исти начин као редовне скупштине. Ванредне скупштине држе се у месту у коме се налази седиште Друштва.

### VI СЕКЦИЈЕ.

#### Члан 40.

У појединим местима Краљевине могу се оснивати секције Друштва. Називи појединих секција гласиће: Хемиско друштво Краљевине Југославије, секција . . . . .

#### Члан 41.

За образовање секције Друштва потребно је најмање десет редовних чланова.

#### Члан 42.

На челу сваке секције стоји управа.

#### Члан 43.

Секције ће своје послове свршавати на својим седницама и годишњим скупштинама.

#### Члан 44.

Ближи прописи о конституисању и раду секцијских управа и самих секција утврдиће се на скупштини секције нарочитим правилником, који мора бити у складу са правилима Друштва и који одобрава Главна управа Друштва.

#### Члан 45.

Свака секција је дужна да од својих прихода од чланских улога даје један део Главној управи Друштва, ради покрића друштвених трошкова. Величину тога дела одређује Главна скупштина Друштва.

#### Члан 46.

Секције бирају за Главну годишњу скупштину по једног изасланика на сваких десет редовних чланова, који су платили чланске улоге за претходно полугође. Остатак од шест до девет чланова даје такође право на избор још једног изасланика.

Поред изасланика секције истовремено бирају свакоме и заменика који учествује с једнаким правима на Главној скупштини у случају да је изасланик спречен да на њој учествује.

#### Члан 47.

Годишње скупштине појединих секција држаће се најкасније до краја фебруара месеца сваке године. Начин њихова рада биће прописан у правилницима секција.

#### Члан 48.

Правила постојећих друштава која уђу у састав овога Друштва престају важити и на место њих се у року од шест месеци морају израдити секциски правилници у складу са општим прописима ових правила.

#### Члан 49.

У случају да секција обустави рад, предају се имовина и архива те секције на чување Главној управи Друштва док се не створи могућност за понован рад те секције. Чланови секције која је обуставила рад могу прићи другим секцијама према властитом нахођењу.

### VII ДРУШТВЕНА ИМОВИНА И ПРИХОДИ.

#### Члан 50.

Приходи Друштва су уписнине и улози чланова, и добровољни прилози.

#### Члан 51.

Целокупна имовина Друштва остаје нераздељива целина докле год Друштво постоји.

На имовину Друштва, ни за време њеног опстанка, ни по престанку немају никаква права ни ондашњи ни бивши чланови, нити њихови наследници.

### VIII ОПШТИ ФОНД.

#### Члан 52.

По ступању ових правила у живот, образоваће се Општи фонд Друштва. Свака секција је дужна уложити према броју чланова једном за свагда по 10 (десет) динара за сваког члана као улог у Општи оснoвни фонд.

#### Члан 53.

Општем основном фонду предаваће секције на крају рачунске године половину прихода од уписнине ново примљених чланова. Том се фонду осим тога приводе све суме које му Гл. скупштина намени. Капитал фонда ће се капиталисати код Државне хипотекарне банке.

#### Члан 54.

Главницом општег основног фонда може располагати само Главна управа.

## IX ПРЕСТАНАК РАДА ДРУШТВА.

## Члан 55.

Друштво се растура у случају, када би број редовних чланова опао испод двадесет, или ако би две трећине свих редовних чланова одлучило да Друштво, ма из којих разлога, не може свој задатак да врши и мора да се растури, и то само на нарочито на два месеца раније заказаној Главној скупштини.

Одлука се има донети писменим гласањем свих како присутних, тако и неприсутних редовних чланова, чије су гласове дужне прикупити у запечаћеним ковертима управе појединих секција.

## Члан 56.

Ако се Друштво ма из којих разлога растури онда се његов новац и непокретна имовина предају Државној хипотекарној банци или сличној установи као нарочити фонд, чији се чист принос има на крају године стављати у подједнаким деловима на слободно располагање свим хемиским и хемиско-техничким заводима универзитета у Краљевини.

Ову поделу вршиће Ректор престоничког Универзитета.

Покретност Друштва има се такође уновчити и унети у овај фонд.

Сва пак ова имовина предаће се Друштву које би се доцније основало са задатком сличним ономе, који је овим правилима предвиђен.

## Члан 57.

Ова правила ступају у живот када их одобри г. Министар Унутрашњих послова.

Секретар,  
др. инж. Радомир Николић  
асист. Универзитета, с. р.

Претседник,  
инж. Коста Н. Тодоровић  
р. проф. Универзитета с. р.

Благајник,  
др. Радивоје Живадиновић  
асист. Универзитета. с. р.

Краљевина Југославија  
Министарство унутрашњих послова

Одељење за државну заштиту

I бр. 7793.

II априла 1938 год.

Београд.

На основу § 4 Тач. 4. Закона о удружењима, зборовима и договорима, Министарство унутрашњих послова изјављује, да нема разлога за забрану овог Удружења.

Такса је плаћена.

М. П.

По наредби  
Министра унутрашњих послова

Начелник,  
Драг. М. Лазић, с. р.

## СПИСАК чланова Хемског Друштва Краљевине Југославије

### Секција Београд.

- Алмажан Владимир, канд. инж. Личка бр. 9. (в. чл.) Суботица.  
Ангелов Никола, дипл. хем.  
Бајић Даница, проф. Општинска Хем. Лаб. Југовићева 1. Београд.  
Берић Милена, инж., Одељење царин., Мин. фин. Инвалидски Дом.  
Београд.  
Бесарабић Михајло, инж. Земљ. набављ. задруге. Франкопанова ул.  
Београд.  
Бешлин Стеван, инж. Завод за израду новчанца. Београд—Топчидер.  
Бошковић Наталија, инж. Од. Царина, Мин. фин. Драгачевска ул. 27.  
Београд.  
Бубановић Фран, проф. Унив., Медиц. Хем. Завод, Загреб, Шалата.  
Венгер Леополд, инж. Вајфертова Пивара. Београд.  
Викторовић Јован, канд. инж. Румунска ул. 9. Београд. (в. чл.).  
Влајинац Гојко, инж. Кн. Персиде ул. 63. Београд.  
Вујновић Никола, канд. инж. Поенкареова ул. 5/1 двор. Београд. (в. чл.).  
Вукадиновић Милутин, инж. Х. Л. Дир. Држ. Жел., Ст. Монопол 7.  
Београд.  
Гајић Владета, инж. Кондина ул. 13. Београд.  
Галеб Радомир, студ. Ашиковац 12. Сарајево. (в. чл.).  
Главаш Андрија, инж. Хем. Лаб. Мин. војске и морн. Београд.  
Гризоно Ванда, канд. инж. Ж. Клемансоа 14. Београд. (в. чл.).  
Даманскиј Александар, др. Војна одећа, Душанова ул. 1. Београд.  
Делић Дејан, др. Пољопривредна Станица, Београд—Топчидер.  
Димитријевић Ђорђе, инж. Хаџи Рувимова 19, Београд.  
Драгићевић Јованка, инж. Хем. Лаб. Упр. Мон. Ж. Клемансоа ул. 14.  
Београд.  
Драговић Лепосава, инж. Хем. Лаб. Царинарн. на Сави, Карађорђева  
ул. Београд.  
Дреновац Светолик, дипл. хем. Управа Монопола. Кн. Михајлова ул.  
Београд.  
Друецка Олга, дипл. хем., Кн. Михајлова ул. 20. В. Т. З. Крагујевац.  
Ђорић Јелена, др. инж. Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25. Београд.  
Живадиновић Радивоје, др. Андре Николића ул. 24. Београд.  
Живковић Јелена, проф. Београд.  
Зева Каролина, дипл. хем. Ламартинова ул. 23. Београд.  
Иликовић Властимир, инж. Кн. Павла ул. 48. Београд.  
Илчић Марко, инж. Струмичка 50. Београд.  
Јанковић Александар, инж. Рудник „Монтаниа“ Зајача (Дрин. бан.).  
Јанчић Милош, мајор. Гл. Војна Болница. Београд.  
Јелисавчић Илија, инж. Кнез Данилова ул. 59. Београд.  
Јовановић Илија, инж. Београд.  
Јовановић Светозар, др. Хем. Инст. Унив. Краљев. Трг. Београд.



- Јордовић Недељко, канд. инж. Кн. Љубице 2. Ужице. (в. чл.).  
 Јуришић-Маршићевић Љубица, дипл. хем., Хем. Лаб. Царинарница на  
 Сави, Карађорђева ул. Београд.
- Клинц Ладислав, др. инж., физиол. инст. Универз. Љубљана.  
 Којић Слободан, инж. Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.  
 Колар Драгутин, инж. Фабр. Шећера, Београд, Чукарица.  
 Косовљанин Душан, инж. Босанско Д. Д. Јајце.  
 Костић Душан, инж. Држ. Хем. Лаб. Кр. Милутина 25. Београд.  
 Ладањ Дионисије, инж. Бријанова ул. 7. Београд.  
 Лeko Александар, проф. Унив., Варшавска 21. Београд.  
 Лисовски Михајло, инж. Д-р. Кестера ул. 6. Београд.  
 Лозанић Миливоје, проф. Унив., Краљев Трг. Београд.  
 Лукић Емилија, дипл. хем. Општинска Хем. Лаб., Југовићева 1. Београд.  
 Марјановић Божидар, инж. Мирочка 5. Београд.  
 Марковић Зора, инж. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог,  
 Београд.
- Матавуљ Петар, проф. Унив. Хем. Инст. Мед. фак. Општа Државна  
 Болница, Београд.
- Милутиновић Никола, канд. инж., Вишњићева ул. 11. Београд. (в. чл.).  
 Мирковић Љубомир, инж. Његошева ул. 40/II. Београд.  
 Мићовић В. М. др. Хем. Лаб. Унив. Краљев Трг, Београд.  
 Михаилић Станко, др., Његошева ул. 59. Београд.  
 Мокрањац Момчило, др. Завод за израду новчаница. Београд-Топчидер.  
 Мундрић Глиша, др., Милешевска ул. 49. Београд.  
 Навра Карло, инж. Лисањски рудници, Ивањица.  
 Николајевић Ђорђе, инж. Хилендарска 25. Београд.  
 Николајевић Иванка, инж., Општ. Хем. Лаб. Југовићева 1. Београд.  
 Николић Влада, др., Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда, Милоша Великог,  
 Београд.
- Николић Вељко, др. инж. Андре Николића 17. Београд.  
 Николић Љубица, инж., Топчидерски венац 18. Београд.  
 Николић Радомир, инж. др., Хекторовића ул. 4. Београд.  
 Николић Стеван, др., Пољопривредни факултет, Земун.  
 Пајевић Милан, инж., Страхињића Бана 69. Београд.  
 Пејић Драгомир, инж., Маршал Пилсудски ул. 49. Београд.  
 Пелех Божена, инж., Бата. Борово.  
 Петровић Божидар, др. Саветн. Мин. Фин., Јове Илића 74. Београд.  
 Пешић Божидар, канд. инж. Душанова 16. Смедерево. (в. чл.).  
 Пешић Бранко, др., Мин. Пољопривреде, Београд.  
 Прикић Брана, инж., Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма,  
 Београд.
- Прикић Душан, инж., Фабрика вун. ткан. К. Илић и Син, Карабурма,  
 Београд.
- Пујић Ангелина, дипл. хем. Ђуре Даничића 13. Београд.  
 Пушин Никола, професор Универ. Молерова 54. Београд.  
 Рајтер Иван, проф., Приморска ул. 8. Загреб.  
 Решовска Једвига, др., Хем. Лаб. Дир. Држ. Жел., Београд, Ст. Мо-  
 нопол 7.
- Риковски Илија, др., Хем. Инстит. Пољопр. факултет, Земун.  
 Ристић Слободан, дипл. хем. Француска ул. 18. Београд.  
 Савић Всеволод, инж., Кн. Михајлова 12. Г. Кон А. Д. Београд.  
 Савић Ружица, инж. хем. Проте Матеје 34. Београд.  
 Семан Радмила, дипл. хем. Шумадијска ул. 7. Београд.  
 Стајевић Миодраг, дипл. хем., Завод за израду војне одеће. Душанова  
 ул. Београд.
- Станковић Даница, дипл. хем. Одељ. Пореза Мин. Фин. Милоша Ве-  
 ликог, Београд.
- Станковић Сениша, инж., Косте Стојановића 5. Београд.  
 Станојевић Аца, проф., ул. Капитана Завишића (Предграђе Краљице  
 Марије), Београд.

Стефановић Милица, проф. Држ. Трг. Акад., Београд.  
 Стојковић Сениша, проф., Рига од Фере ул. 7. Београд.  
 Ступар Петар, дипл. хем. Јаково (Срем).  
 Суслов Владимир, инж. О. Х. Л. Југовића ул. 1. Београд.  
 Тодоровић Коста, проф. Унив., Косте Стојановића 1. Београд.  
 Томић Вукосава, др., Румунска ул. 8. Београд.  
 Томић С. Душан, проф. Унив., Румунска ул. 8. Београд.  
 Тошић Јездимир, инж.  
 Трајш Едо, Standard Oil Co., Палата Акад. Наука, Београд.  
 Туржански Сергије, инж., Дубровачка ул. 42. Београд.  
 Тутунџић Панта, др. инж. Козјачка ул. 23. Београд. Сењак.  
 Урошевић Драгутин, инж., Козјачка ул. 17. Београд. Сењак.  
 Финци Соломон, инж. др., Јованова ул. 16-а. Београд.  
 Хасанагић Омер, дипл. хем. Лаб. Царин. на Сави, Карађорђева, Београд.  
 Христић Бисенија, инж. Румунска ул. 7. Београд.  
 Христић Павле, инж. Хем. Лаб. Мин. Шума и Руда. Београд.  
 Хрустановић Касим, инж. Кр. Петра 3. Приједор. Врбаска бан.  
 Чкоњовић Радмило, инж., Вилзонов Трг 2/III. Београд.  
 Шонда Коста, инж., Косовска ул. 5. Београд.  
 Шчербаков Алексије, проф. др. Држ. Хем. Лаб., Кр. Милутина 25.  
 Београд.

#### Секција Обилићево—Крушевац.

1. Андрић Дејан, инж.
2. Бабић Миховил, инж.
3. Будисављевић Будиша,
4. Гајић Стеван, Косовска ул. 22. Крушевац.
5. Димитријевић Мита, инж.
6. Ђокић Драгиша, инж.
7. Зоц Гаврило, инж.
8. Јенић Чедомир, инж.
9. Караиван Николај, инж.
10. Костић Александар, инж.
11. Лукић Мирослав, инж.
12. Максимовић Тома, инж. Параћин.
13. Марков, дипл. инж.
14. Митић Радмило, инж.
15. Морел Адолф, инж.
16. Настић Панча, дипл. хем.
17. Ненадовић Милија, инж.
18. Петровић Ђорђе, инж.
19. Руконић Грга, инж.
20. Скубиц Карло, инж.
21. Степановић Рудолф, инж.
22. Стојановић Првислав, инж.
23. Тодоровић Милан, дипл. хем. Кр. Милана, Крушевац.
24. Царић Јурај, инж.
25. Цветковић Живојин, инж., Обилићева ул. Крушевац.

#### Секција Скопље.

1. Англовар Владимир, инж. фаб. цемента Лепенац, Генерал Јанковић.
2. Аранђеловић Димитрије, дир. гимназије, Врање.
3. Ашери Елио, апотека „Вардар“, Скопље.
4. Благонаждежни Василије, проф. Учит. школе, Престононасл. Петра 45, Скопље.
5. Блidan Коста, Рашка ул. Скопље, (ванредни члан).
6. Богуславски Анатолије, дипл. хем.
7. Бубер Херберт, инж., Звечан—Косовска Митровица.

8. Војновић Синеша, проф. Вел. медресе, Кр. Александра ул. Скопље.
9. Гаон Мојсије, Ств. хромних руда Моис Асео, Урошевац.
10. Ђерђичковић Нада, проф. Женске гимназије, Скопље.
11. Дрозин Алексије, инж.
12. Ебнер Франц, Алатини, Радуша—Ханријево.
13. Ивановић Јаков, проф. Учитељ. школе, Скопље.
14. Ивановић Радмила, Хигијенски завод, Скопље.
15. Ивковић Живојин, инж., Звечан—Кос. Митровица.
16. Илић Стеван, дипл. хем., Звечан—Кос. Митровица.
17. Јанчевски Никола, Војно-Технички Завод. Ханријево.
18. Јанчуловић Јосип, Полошка 13, Скопље.
19. Казанецки Никола, Општинска Амбуланта. Скопље.
20. Канарев Константин, инж. Алатини Радуша.
21. Кумановски Михајло, проф. гимн. Приштина.
22. Љубецкиј Вера, проф. женске гимн. Скопље.
23. Максимовић Божидарка, Женска гимн. Принца Андреје 15, Скопље.
24. Митровић Љубиша, инж., Звечан—Кос. Митровица.
25. Микиељ Ђура, проф., Вучитрнска 14/II, Скопље.
26. Павловић Милош, инж. Звечан—Кос. Митровица.
27. Петрак Слава, 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 Степа, фабр. сапуна „Аеро“, Скопље.
36. Телебаковић Велимир, проф. гимн. Тетово.
37. Теофановић Војна, инж.
38. Томић Ђирило, Учитељ Томина 16, Скопље.
39. Трипчанчевић Ђорђе,
40. Тушаков Јоца, Војна болница, Скопље.
41. Ђирковић Александар, Тргов. Академија, Скопље.
42. Франсевић Елио, хем. Апотека „Нада“, Скопље.
43. Шарац Јосип, инж. Звечан—Кос. Митровица.
44. Трговинско-индустриска комора. Скопље, (ванредни члан).
45. Удружење Југословенских инжењера и архитекта — Секција. Поп Кочина 40. Скопље. (в. чл.).
46. Фабрика алкалоида, Скопље, (ванредни члан).

# **„ЖУПА“ А. Д.**

**ИНДУСТРИЈА ХЕМИСКИХ ПРОИЗВОДА**

**Крушевац—Дедина**

**ПРОИЗВОДИ:**

**Плави камен**

**Сумпорну киселину свих градија**

**Глауберову сђ**

**Зелену галицу**

**Гвоздену црвену 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. Пушин, Кр. Александра ул. 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око  $\frac{1}{2}$  стране) и 2) *извод* на француском, немачком или енглеском језику.

*Рукописи* морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су написани на машини, ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

*Цртежи* морају бити пажљиво израђени на белој дебљој хартији и то око два пута већи од клишеа, који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

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

Сваких 50 отисака више стају:

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

## Pažnja autorima.

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

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

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

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

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

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

Svakih 50 otisaka više staju:

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

## ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

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

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

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

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

### Ново изашла дела

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

Engleska-Jugoslavenska

## DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

bukovi retortni ugalj, sirčetnu 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. Адмирала Гепрата 103.

Поштарина плаћена у готову.

Књига 10.

1939.

Свеска 3 и 4.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Краљевине Југославије

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DU ROYAUME DE YOUGOSLAVIE

Уредник: проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Секретар:  
инж. Љ. М. МИРКОВИЋ.

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

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

Rédacteur:  
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

Secrétaire:  
Ing. Lj. M. MIRKOVIĆ.

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

БЕОГРАД  
1939



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

„Гласник“ излази тромесечно.

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

### САДРЖАЈ:

	Стр.
† Инж. Станко Исаиловић . . . . .	109
<b>В. М. Мишовић:</b> О конституцији хиналдинских киселина . . . . .	111
<b>Р. Бесарић и И. Риковски:</b> Садржај витамина „С“ у шипцима и пекмезу од шипака . . . . .	121
<b>С. Љ. Јовановић и А. М. Пујић:</b> Адиција засићених угљоводоника на двогубу везу незасићених угљоводоника у присуству алуминијумхлорида. (Претходно саопштење) . . . . .	159
<b>Stanko Miholić:</b> Хемијска анализа термалне воде и Врњајској Вапји . . . . .	163
<b>Властимир Ивковић:</b> Примена хидрометалуршке методе на живиној руди из села Мишића (Јужна Далмација) . . . . .	197
<b>Реферати:</b>	
Микроскопско одређивање тачке топљења . . . . .	203
Симултано одређивање елемената потенциометријском титрацијом . . . . .	205
О једном новом алкалоиду из макове биљке Dobivanje koksa iz raznih vrsta ugljena . . . . .	211

### Редакциони одбор:

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

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије

Књига 10.

1939.

Свеска 3 и 4.

## † Станко Исаиловић инжењер-технолог.

Рођен 25 новембра 1904 год. у Брежњу код Ваљева. Основну школу и гимназију завршио је са одличним успехом у Ваљеву 1923 год. Исте године уписао се на машински отсек Техничког факултета у Београду, на коме је положио припремни испит. По оснивању технолошког отсека прелази на овај, на коме је и дипломирао јуна месеца 1929 год.

Ђачки рок у војсци отслужио је у морнарици у Тивту, где је и произведен у чин рез. инж. официра морнарице.

Као инжењер-технолог почео је своју службу у фабрици шећера на Чукарици, да би затим прешао у фабрику хартије Милана Вапе. У државну службу прелази 1931 год. и то као суплент Средње техничке школе у Новом Саду, потом је премештен у Државну кожарску школу у Високом а затим у Средњу техничку текстилну школу у Лесковцу. Јуна месеца 1936 год. изабран је за асистента-волонтера на технолошком отсеку у Београду, на којој га је дужности и прерана смрт затекла.

Пок. Станко је био оличење искрености, доброте и дружељубља. Као син наше предратне учитељске породице, васпитан у духу безкомпромисног поштења и родољубља, претрпео је већ на првим корацима свог живота у пракси велика разочарања у ово наше послератно тако колебљиво друштво. Пок. Станко је и против своје воље и љубави, које је он толико имао за поверену му дужност, морао да напусти место наставника у Средњој техничкој текстилној школи у Лесковцу. Под врло тешким материјалним условима он се ипак прима дужности асистента-волонтера на технолошком отсеку и то без икаквог хонорара. Па ипак клонуо није. Деловао је и даље, под најтежим животним условима,

верујући, да ова колебљива времена немогу дуго трајати — када га је и смрт затекла.

Из своје уже струке пок. Станко је објавио низ чланака, и то: „Важније потребе и недостаци домаће текстилне индустрије“ — Индустијска одбрана, год. III, св. 8/9, стр. 14—16 (1935); „Значај лабораторије у текстилној индустрији“ — Југословенски текстилни вјесник, год. IX, св. 11, стр. 8—10 (1935); као одговор у полемици са г. Ф. Кочевићем, „Значај лабораторије у текстилној индустрији“, год. X, св. 5, стр. 7—9 (1936); „Бојење текстилних влакана“ — Југослов. текст. вјесник, год. VIII, св. 12, стр. 13—14 (1934); „О оснивању института за прераду вуне“ итд.

Нека је врла успомена колеги и члану нашег друштва пок. Станку.

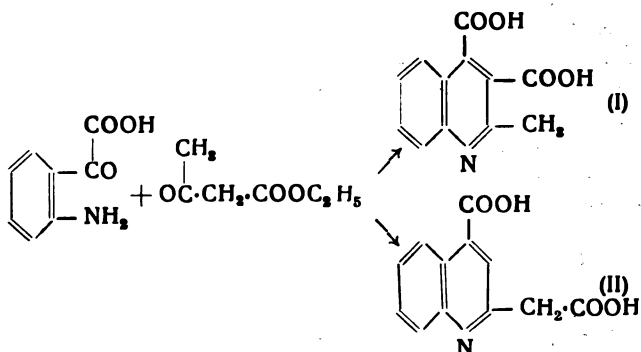
**В. Ивковић.**

## О конституцији хиналдинских киселина

од

В. М. Мићовића <sup>1)</sup>

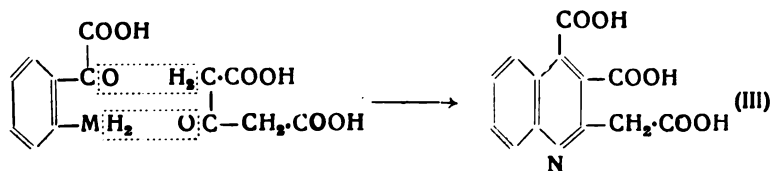
Кондензацијом изатинске киселине с ацетсирћетним естром Pfitzinger<sup>2)</sup> је добио хиналдин-дикарбонску киселину која је, према аутору, вероватно 3,4-хиналдин-дикарбонска киселина (I). При тој кондензацији, према томе како реагује ацетсирћетни естар, могу постати две киселине:



Walter<sup>3)</sup> је добио исту киселину као Pfitzinger кондензацијом диацетонитрила с изатинском киселином и сапонификацијом добивене цијанокиселине. Реакција се дакле и у овоме случају врши у истом правцу као и с ацетсирћетним естром.

При кондензацији изатинске киселине с ацетон-дикарбонском киселином, Engelhard<sup>4)</sup> није добио хиналдинтрикарбонску киселину (III) како би се очекивало, већ хиналдиндикарбонску киселину:

<sup>1)</sup> Види: V. M. Mitchovitch, Bull. soc. chim., (5) 6, 1156 (1939). — <sup>2)</sup> Pfitzinger, J. prakt. Chem., 56, 316 (1897) — <sup>3)</sup> Walter, J. prakt. Chem., 67, 504 (1903). — <sup>4)</sup> Engelhard, J. prakt. Chem., 57, 476 (1898).



Према аутору трикарбонска киселина која прво постаје губи један молекул угљендиоксида дајући тако дикарбонску киселину. Дискутујући која се од карбоксилних група елиминује, Engelhard долази до закључка да то не може бити карбоксил везан за  $-\text{CH}_2-$  у положају 2, већ једино карбоксил у положају 3 или 4, јер би се у првом случају добила Pfitzinger-ова 3,4-хиалдиндикарбонска киселина.

Киселине, према ауторима, имају ове особине:

#### Pfitzinger-ова киселина

кристализује у белим иглицама с 1 мол. воде;

загревана лагано топи се на  $236-237^\circ$ , а брзо на  $245^\circ$ , с распадањем; при загревању на  $100^\circ$  не губи сву кристалну воду;

загревана на  $120-130^\circ$  губи више него што одговара 1 мол воде;

загревана на  $150^\circ$  распада се;

Ag — со ове киселине садржи воду која се не може потпуно елиминovati и анализе дају вредности за Ag које су ниже за 0.5% од теориских.

#### Engelhard-ова киселина:

кристализује у иглицама обојеним слабо жуто с 1 мол. воде; топи се на  $228-229^\circ$ ;

загревана на  $105-110^\circ$ , скоро не губи од своје тежине;

загревана на  $125-130^\circ$ , губитак у тежини одговара приближно елиминавању 1 мол.  $\text{CO}_2$  и 1 мол.  $\text{H}_2\text{O}$ ;

загревана на  $140-150^\circ$  делимично се распада, а делимично сублимује;

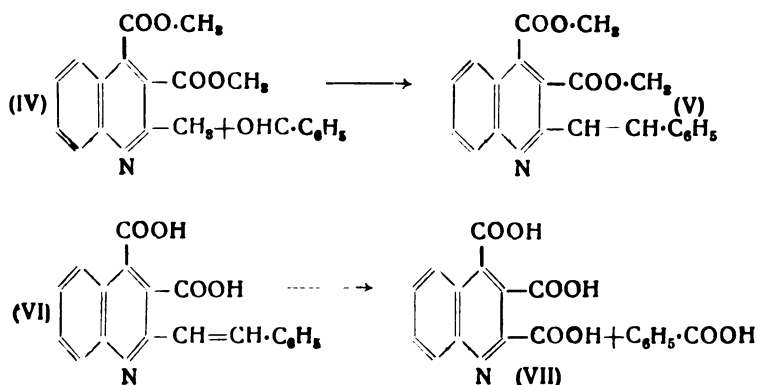
понаша се на исти начин.

Проучавајући ове кондензације ми смо доказали<sup>5)</sup> да се у оба случаја добива иста хиалдиндикарбонска киселина, али питање конституције ове киселине остало је и даље отворено. Из разлога које је навео Pfitzinger (*loc. cit.*) и с обзиром на тешкоћу естерификације било је вероватно да је ова киселина 3,4-хиалдиндикарбонска киселина, али то је требало доказати и ми смо то учинили на овај начин.

Познато је да слободна метил-група код хиалдина лако

<sup>5)</sup> V. M. Mitchovitch, C. r. 206, 1262 (1938).

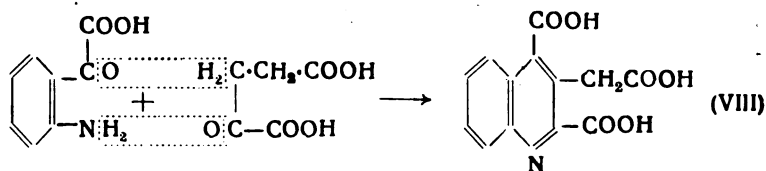
реагује с алдехидима. Полазећи од претпоставке да је и ово 3,4-хиналдиндикарбонска киселина, тј. дериват хиналдиног са слободном метил-групом, требало је очекивати да ће се и она кондензовати с алдехидима. Заиста њен диметил-естар (IV) кондензује се с бензалдехидом дајући диметил-естар бензилиден-хиналдиндикарбонске киселине (V). При сапонификацији естар даје одговарајућу киселину (VI) која, оксидована, даје даље хинолинтрикарбонску (VII) и бензоеву киселину:



На овај начин је дакле доказано да је киселина добијена кондензацијом изатинске киселине с ацетсирћетним естром 3,4-хиналдин-дикарбонска киселина.

При кондензацији изатинске киселине с ацетондикарбонском ( $\beta$ -кетоглутарном) киселином или њеним диетилестром добива се иста киселина као и с ацетсирћетним естром тј. 3,4-хиналдиндикарбонска киселина. Engelhard је мислио да, при овој кондензацији, прво постаје трикарбонска киселина која затим губи молекулу  $\text{CO}_2$  дајући дикарбонску киселину; по нашем мишљењу, ацетондикарбонска киселина губи 1 мол.  $\text{CO}_2$  у току реакције те тако даје исти производ кондензације као и ацетсирћетни естар.

У прилог нашег мишљења може се навести ово: а) да из киселине III постане 3,4-хиналдиндикарбонска киселина I, требало би да се елиминује карбоксил везан за групу  $\text{CH}_2$ , што је врло мало вероватно; б) што  $\alpha$ -кетоглутарна киселина, много постојанија од  $\beta$ -кетоглутарне (ацетондикарбонске) киселине, при кондензацији с изатинском киселином даје трикарбонску киселину VIII:



Добивена киселина VIII је постојана, па нема разлога да и хипотетична Engelhard-ова киселина III не буде стабилна.

### Експериментални део.

#### I

Ацетсирћетни естар и изатинска киселина кондензовани су прво онако како је описао Pfitzinger, затим смо радили на овај начин:

Изатин (15 гр.) се раствори у калијум-хидоксиду (100 cm<sup>3</sup> 30% KOH) на топлоти, па се охлађеном раствору дода ацетсирћетни естар (20 гр.) и кува за 30 минута до 1 сат, охлади и закисели хлороводоничком киселином (1:1). Хиналдинска киселина се одмах издваја; оцеди се на пумпи и опере. Да би се елиминовао изатин, киселина се раствори у натријумкарбонату на хладноћи, процеди се, филтрат закисели, па се киселина оцеди на пумпи, добро опере водом, затим алкохолом и осуши. Тако се добива 21 гр. или 83% од теориског приноса рачунато на употребљени изатин.

Киселина се пречишћава растварајући је на топлоти у прилично концентrirованој хлороводоничној киселини и кувајући за неколико минута са животињским угљем. Пошто се још врућ раствор процеди, филтрату се додаје хидроксида до алкалне реакције, па се хиналдинска киселина стави хлороводоничном киселином. Ми смо такође пречишћавали киселину регенеришући је из њена диметил-естра. Овако се добива киселина у безбојним кристалима који садрже један молекул кристалне воде. Загревана до константне тежине на 100° у вакуму од 0.5 m/m, киселина губи воду и постаје жућкаста. Молекулска тежина, одређена титровањем, износи 248.8 за киселину с кристалном водом, 229.4 за анхидровану киселину, а израчунате вредности су 249 и 231.

Што се тиче тачке топљења, добивају се различне вредности, као што је назначио Pfitzinger, према начину загревања.

*Диметил-естар* (IV). — Киселина се не може естерификовати обичним методима, али ми смо добили диметил-естар дејством диметил сулфата на калијумову со киселине.

Киселина (25 гр.+50 см<sup>3</sup> воде) се неутрализује разблаженим калијум-хидроксидом (раствор је износио око 200 см<sup>3</sup>), вода се отера у вакуму, па се сувој соли дода метил-алкохола (80 см<sup>3</sup>), затим диметилсулфата у вишку (30 см<sup>3</sup>). Када реакција попусти, загрева се још 30 минута на воденом купатилу, па се алкохол отера у вакуму, дода се воде и алкализује натријумкарбонатом, при чему се одваја уље које се при стајању счврсне; оцеди се на пумпи, добро опере водом, осуши и дестилује у високом вакуму. Естар кључа на 156°—157° под 0.7 м/м.

Приноси у чистом производу варирају од 48 до 58%, а узимајући у рачун регенерисану киселину од 64—68%.

Естар се раствара у петролеуметру (т. кљ. 35—70°) на топлоти одакле кристализује на хладноћи; он се може исто тако кристализовати из мале количине метил-алкохола. Топи се на 61°—62°.

Анализа

$C_{14}H_{18}O_4N$	израч.	C 64.84	H 5.06	N 5.40
	нађено	65.03	5.26	5.30

*Пикрат* овога естра се лако добива мешајући метил-алкохолни раствор естра с метилакохолним раствором пикринске киселине. Пикрат кристализује из метилалкохола у дивним жутим кристалима и топи се на 156°.

Анализа

$C_{26}H_{18}O_{11}N_4$	израч.	C 49.16	H 3.30	N 11.48
	нађ.	49.35	3.57	11.61

*Бензилиден-хиалдиндикарбонска киселина* (VI) и њен *диметил-естар* (V). — Огледи су нам показали да се диметил-естар хиалдиндикарбонске киселине кондензује с бензалдехидом већ на 100°, али много боље на вишој температури.

Диметилестар IV (51 гр.) помеша се с вишком свеже дестилованог бензалдехида (30 гр.) и загрева у затопљеној цеви за 3—4 часа на температури од 160°—165°. Бензалдехид се претера с воденом паром, охлади се, вода одлије, па се остатак раствори у алкохолу на топлоти. При стајању одвајају се кристали естра (V), који прекристализовани из



алкохола постају скоро безбојни с незнатном жућкастом ниансом; топи се на 124°.

Принос у чистом производу је 34%.

Анализа

$C_{11}H_{17}O_4N$	изрч.	C 72.59	H 4.94	N 4.04
	нађ.	72.60	5.05	4.21

Бензилиден-хиналдиндикарбонска киселина (VI) се добива сапонификацијом естра помоћу алкохолног калијумхидроксида. Кад је сапонификација завршена, алкохол се отера у вакуму, разблажи водом и пажљиво закисели разблаженом хлороводоничном киселином, при чему се издваја киселина у жутиим или неранцастим кристалима. Чиста киселина је угасито жута; њен разблажени раствор у алкалијама је безбојан, а кад се закисели, пожути.

Киселина кристализује с једним молекулом кристалне воде, лако се раствара у алкохолу, врло тешко у бензолу и топи се на 213° (сирова киселина топи се на 210°).

Анализа

$C_{19}H_{18}O_4N + H_2O$	изрч.	C 67.64	H 4.48	N 4.16
	нађ.	67.18	4.62	4.31

Сушена у вакуму изнад сумпорне киселине или фосфорпентоксида, киселина не губи сву кристалну воду; загревана на 100—110° у вакуму (око 0.2 m/m), она губи не само кристалну воду, већ још један молекул воде дајући тако *анхидрид*. Насупрот киселини, анхидрид се лако раствара у бензолу на топлоти одакле кристализује на хладноћи у лепим жутиим кристалима; топи се на 213°.

Анализа

$C_{18}H_{17}O_3N$	изрч.	C 75.72	H 3.68	N 4.65
	нађ.	75.95	3.96	4.77

Тачка топљења киселине је у ствари тачка топљења анхидрида, јер се киселина претвара у анхидрид пре него што се истопи. Заиста, када се киселина стопи, па прекристаллизује из бензола, добива се чист анхидрид. Дејством водених алкалија на топлоти, анхидрид се врло лако раствара, одакле се, кад се закисели, опет добива чиста киселина.

Оксидација бензилиден-хиналдиндикарбонске киселине (VI) у хинолинтрикарбонску киселину (VII). — Киселина (12 гр.) раствори се у разблаженом калијумхидроксиду (45 гр. КОН у 400 cm<sup>3</sup> воде) и додаје се у току једног часа, стално ме-

шајући, раствор калијумперманганата (15 гр.  $\text{KMnO}_4$  у 400  $\text{cm}^3$  воде), па се онда загрева на кључалом воденом купатилу. Кад се оксидација заврши, процеди се, талог добро опере врелом водом и филтрат концентрује у вакуму на малу запремину, па затим закисели хлороводоничном киселином. При стајању се одваја смеша хинолинтрикарбонске и бензо-еве киселине, која се осуши (добивено 9.5 гр.), па се затим загрева с бензолом и процеди. Бензолски раствор садржи бензоеву киселину, а на цедилу остаје хинолинтрикарбонска киселина.

2,3,4-Хинолинтрикарбонска киселина<sup>9)</sup> кристализује у ситним, жућкастим кристалима који се, брзо загревани, топе на 254° с распадањем; у води се тешко раствара, лакше у алкохолу одакле тешко кристализује.

Киселина садржи један молекул кристалне воде која се не може потпуно елиминovati загревањем у вакуму на 100°, јер се киселина при томе распада и незнатно сублимује. Дестилована с кречом даје хинолин.

#### Анализа

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	израч.	C 51.60	H 3.25	N 5.30
	нађ.	51.29	3.61	5.20
М.т. (титровањем)	израч.	279,	нађ.	278; 277.

*Триметил-естар хинолинтрикарбонске киселине.* — Овај естар смо добили на исти начин као код хиналдиндикарбонске киселине. Естерификација се врши врло тешко и принос је врло слаб (18%).

Естар кристализује из смесе бензола и лигроина; топи се врло оштро на 102.5°.

#### Анализа

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$	израч.	C 59.39	H 4.32	N 4.62
	нађ.	59.21	4.38	4.77

## II

*Кондензација изатинске киселине с ацетондикарбонском (β-кетоглутарном) киселином.* — Ова кондензација је извршена прво онако како је описао Engelhard (*loc. cit.*), затим смо варирали експерименталне услове (концентрацију и количину употребљеног алкалног хидроксида, температуру,

<sup>9)</sup> Подаци о особинама ове киселине су у литератури оскудни. Cf. Bernthsen и Bender, *Ber.*, 16, 1808 (1883). — Bernthsen, *Liebigs Ann.*, 224, 37 (1884). — B. D. Tewari и S. Dutt, *Chem. Zentr.* 1, 204 (1928).

време загревања итд.), па смо место киселине употребљавали њен диетил-естар и у овом случају вршили смо кондензацију у алкохолној средини и у води, најзад смо радили онако како смо то описали при кондензацији ацетсирћетног естра.

У свим случајевима добивена киселина била је идентична с 3,4-хиналдиндикарбонском киселином. Сви деривати киселине (*диметил-естар*, *пикрат диметилестра*, *бензилиденски дериват диметилестра* и *бензилиденска киселина*) топили су се на истој температури као и одговарајући деривати 3,4-хиналдиндикарбонске киселине, а тако исто и смеша ових деривата. Исто тако су се слагали и други аналитички подаци.

### III

*Кондензација изатинске киселине с α-кетоглутарном киселином.* — α-Кетоглутарна киселина справљана је према Blaise-y и Gault<sup>\*)</sup>-у, а кондензација је вршена овако.

Изатин (9 гр.) се раствори у концентрованом калијум-хидроксиду (150 cm<sup>3</sup> 30%) при загревању, па се охлађеном раствору дода кетоглутарна киселина (10 гр.) и загрева се да кључа за пола часа, затим се охлади и закисели хлороводоничном киселином (отприлике 20%). При стајању издваја се *хиолин-3-сирћетна-2,4-дикарбонска киселина* (VIII) у скоро безбојним кристалима; оцеди се на пумпи и добро опере водом. Киселина се пречишћава на исти начин као 3,4-хиналдиндикарбонска киселина; топи се с распадањем на 245°, а почиње да мрчи на 225°.

Принос је 71% од теориског приноса рачунато на изатин.

Анализа

C <sub>19</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub> N	израч.	C 56.73	H 3.30	N 5.09
	нађ.	56.49	3.60	5.03, 5.05
М.т.	израч.	275, нађ. (титрацијом) 274.		

*Диетилестар.* — Естерификована по обичним методама, киселина даје диетилестар који се, прекристалисан из алкохола, топи на 195° с распадањем и при саповификацији даје трикарбонску киселину.

М.т. израч. за C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N 331, нађ. (титрацијом) 329.\*)

(I Хемиски институт филозофског факултета Универзитета у Београду).

<sup>\*)</sup> Blaise и Gault, Bull. soc. chim., [4], 9, 451 (1911).

<sup>\*)</sup> Г. Петар Ступар извршио је већину одређивања С, Н и N. Ми му у овом приликом на томе захваљујемо.

## Кратак извод.

### О конституцији хиналдинских киселина

од

В. М. Мићовића

Кондензацијом изатинске киселине с ацетсирћетним естром или с ацетондикарбонском киселином добива се иста хиналдиндикарбонска киселина а не две различне киселине као што се то раније тврдило.

Ми смо доказали да је киселина добивена при овим кондензацијама 3.4-хиналдиндикарбонска киселина.

## Résumé.

### Sur la constitution des acides quinaldiniques

par

V. M. Mitchovitch

Par condensation de l'acide isatique avec l'éther acétylacétique ou avec l'acide acétonedicarbonique on obtient le même acide quinaldinedicarbonique et non deux acides différents comme on l'admettait auparavant.

Nous avons montré que l'acide obtenu dans la condensation est l'acide quinaldinedicarbonique - 3,4.

(Laboratoire de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Belgrade).



## Садржај витамина „С“ у шицима и пекмезу од шипака

од

**Р. Бесарића и И. Риковског.**

Позната је чињеница, да је у почетку проучавања витамина њима придавана знатно већа важност но што јесте. Доцније њима је оспоравано и оно што им стварно припада. За последње три деценије наука о витаминима је учинила огромне напретке тако, да се данас зна о сваком витамину више-мање тачно, колика је њихова важност и улога у организму и физиологији исхране.

Неуношење витамина у организам (људски или животињски) изазива обољење звана авитаминозе. Појава авитаминозе је редовно последица нерационалне и једностране исхране, што је нарочито случај код нашег народа и у летњим, а нарочито у зимским месецима.

Циљ нашег рада је био да укаже на могућност како се један од најважнијих витамина, витамин С, може преко досада занемариваних шипака — шипурака учинити приступачним широким народним слојевима.

С обзиром на важност витамина С за физиолошка и друга збивања у организму као и његову све већу примену у превентивној и куративној медицини, сматрали смо за потребно да, ма и у најкраћим потезима, изнесемо овде, пре излагања наших експерименталних дата, све оно што је до данас познато у најновијој литератури о витамину С.

### А. ОПШТИ ДЕО.

По v. Rubner-овом енергетском схватању измене материје и по од v. Voit-а изграђеној физиологији исхране, сасвим је довољно било да се у људски, одн. животињски организам унесе дневно извесна количина органских хранљивих материја као: беланчевина, уљених хидрата и масти уз воду, со, зачине и баластне материје (које храни дају погодан волумен) па да се он одржава одн. нормално развија и расте. Међутим, показало се је да то није тачно.

Ближом студијом у Азији већ давно познате болести бери-бери утврдило се, да ова потиче због поремећаја у организму услед једнолике исхране тамошњег становништва. Даљи опити на животињама

показали су, да исхрана истих поменутих животних материјама у **потпуно чистом стању** доводи до обуставе пораста и проузрокује читав низ разних обољења, која су најзад имала за последицу и смрт. Тек тада се је дошло до закључка, да се у природним, из биљног и животињског света црпеним намирницама налазе, истина у минималним количинама, извесне материје које као такве не долазе у обзир за стварање калорија и изградњу ћеличне материје. Те материје назвао је Funke витаминима, сматрајући да су то азотне материје, неопходно потребне за живот. Hopkins им је дао име „акцесорне хранљиве материје“.

Данас су познати витамини А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, С, D, Е, Н, К, Р као неопходно потребни људском организму, док за витамине В<sub>3</sub>—В<sub>7</sub>, Ј, L и фактор W то није утврђено.

Према напред изложеном, неуношењем ових материја, иако у минималним количинама, у организам, појављују се опасни поремећаји који се испољавају у већ давно познатим болестима, названим „авитаминозе“ као: бери-бери, пелагра, скорбут, рахитис и др.

Дати приоритет у важности једном витамину пред другим није могуће; ипак витамину С припада једна од најзначајнијих улога не само с обзиром на његово контра-авитаминозно дејство, већ и на његову општу функцију у људском организму.

#### О витамину С уопште.

Још Хипокрит и Плиније Старији описали су једну болест, звану „баук помораца“, која се је појављивала код лица, која су при другом морском путовањима, арктичким експедицијама или иначе били принуђени да се хране искључиво конзервама. Чим би пак почели да се хране свежим поврћем и воћем, болест би престајала, а њене последице ишчезавале.

**Симптоми** овог обољења били су: крвављење слузокоже и десни, олабављивање зуба, отицање чланака, анемија, извесне карактеристичне промене на костима и зубима. Као даљи симптоми познати су: промена крви, смањење отпорности организма према инфекцијама и отровима, нервозна испољавања, колебање телесне температуре, поремећај у пигментном газдовању итд.

Доцнијим проучавањима болести показало се, да од ње могу оболети сем човека још и мајмуни, пси, свиње, срне и заморчад. Друге животиње као пацови, птице и др. не могу од ове болести оболети.

Као што је напред поменуто, уношење свежег поврћа и воћа у организам спречавало је, одн. обустављало даље развијање ове болести; према томе значи, да се је у њима налазила извесна делујућа материја којој је то специфично дејство припадало. Као што је доцније било утврђено, та материја била је витамин С.

#### Хронолошки датуми у историји витамина С.

1912: Holst и Fröhlich доказали су експериментално на животињама, да је скорбут једна авитаминоза.

1928: Szent Györgyi је изоловао из надбубрега једну ма-



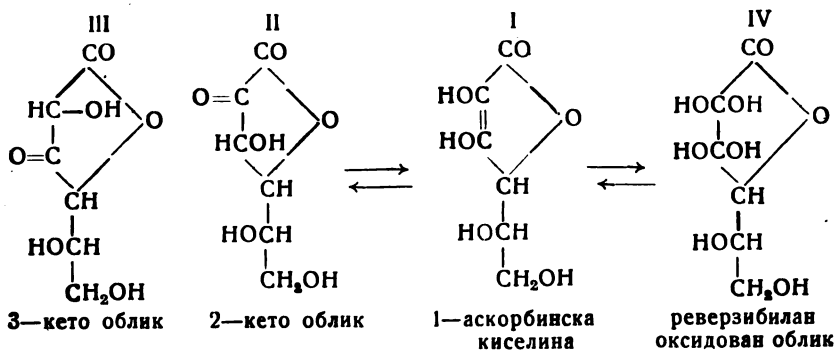


Поврће	Садржај мгг витамина у 100 гр. материје		Поврће	Садржај мгг витамина у 100 гр. материје	
	пресан	куван		пресан	куван
Стари грашак (сув)	0	0	Рибизле црвене	20(15—30)	—
Сочиво суво	0	0	„ црне	120(90—160)	—
Соја пасуљ	—	—	Малине	25(20—25)	—
<b>Кромпир</b>			Јагоде	70(40—90)	—
Кромпир (јуни)	28(25—35)	—	Купине	5(2—15)	—
„ (октобар)	24(21—32)	18(13--23)	Огрозд	35(20—50)	—
„ (новембар)	20(16—26)	15(11--19)	Боровнице	9(5—8)	—
„ (фебруар)	14(7—19)	12(7—17)	Бруснице	5(2—8)	—
„ (април)	10(6—4)	8(5—13)	Грожђе	3(2—4)	—
„ (јуни) стари	9(7—13)	7(5—9)	<b>Ораси</b>		
<b>Воће</b>			Ораси зелени	450	—
Јабуче	7(3—8)	—	„ зрели	40(30—50)	—
Каша од јабука	5	—	Лешници	40(30—50)	—
Крушке	5(3—6)	—	Бадеми	—	—
Дуње	15	—	<b>Млеко, млечни производи, јаја.</b>		
Шљива плава	6(3—11)	—	Млеко жене	3—7	—
„	9	—	Кравље млеко лети	1—2	—
Брескве	8(7—10)	—	Кравље млеко зими	0,1—1	—
Кайсије	5(3—10)	—	Јаја	0	—
Трешње црвене	10(5—14)	—	Сир	0	—
„ црне	10(5—14)	—	<b>Месо и органи</b>		
Шипци	1150(500—1400)	—	Говеђа дигерица	15	—
Лимуни	60(40—60)	—	Телећа	20	—
Поморанџе	60(40—80)	—	Свињска	20	—
Мандарине	25	—	Икра бакалара	35(20—50)	—
Диње	55(20—30)	—	Corpus luteum	0,14—0,23 гр.	—
Тикве	7	—	Thymus	0,05—0,06 гр.	—
Ананас	8	—	Кора надбубрега (говече)	0,16—0,18 гр.	—
Урме	3	—			
Банане	10—(8—10)	—			
Смокве суве	5	—			

### Хемија витамина С.

**Конституција** витамина С (аскорбинске киселине) утврђена је радовима Haworth-a, Hirst-a, Micheel-a и др. Он је у ствари енолизован лактон (фуранолактон, формула I) оксикетонских киселина, којих теориски могу бити две (формуле II и III). Врло је вероватно да енолни облик не стоји ни у каквој равнотежи са овим кето-облицима, јер ултравиолетни спектар витамина С означава тотално енолизовање. Према томе, хемиски карактер витамина С условљен је двема ОН-групнама чији су С-атоми међусобно везани двоструком везом као и фурановим прстеном. Молекул (по формули I) садржи два асиметрична С-атома; према томе могућна су два пара оптички изомерних модификација: I и d-аскорбинска киселина и l и d-изоаскорбинска кисе-

лина. Од свих ових биолошки активна је само 1(+)-аскорбинска киселина, док остале имају врло слабо или никакво биолошко дејство.



**Називи и хемиско обележје.** Раније се витамин С звао антискорбутин (Holst 1912.), хексуронска киселина (Szent Györgyi 1928). Данас се назива витамин С, аскорбинска киселина, антискорбутски витамин. Хемиска обележја за овај витамин су: 1(+)-аскорбинска киселина, 1-ксило-аскорбинска киселина, 1-трео-3-кетохексонске киселине лактон, 3-кето-1-гулофуранолактон итд.

**Физичке и хемиске особине.** Аскорбинска киселина C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> је безбојна кристална материја. Има тачку топљења 192°, молек. теж. 176, еквив. 88. Спец. скретање  $[\alpha]_D^{20}$  износи у воденом раствору +24°, у метанолу +50°. Лако се раствара у води, доста добро у метилалкохолу, у вишим алкохолима се теже раствара. Нерастворан је у етеру и петролетеру. Кисео карактер аскорбинске киселине условљавају суседне (енолизоване) ОН-групе (не група СООН која образује постојани фуранов прстен — лактон). Киселина фунгира као једнобазна, јер се у воденом раствору дисосује свега један Н-јон (из једне ОН-групе).

Енолизоване групе условљавају даље и велику редуктивну моћ аскорбинске киселине. Тако на пр. редукује витамин С врло лако Фелингов раствор, соли тешких метала, К-перманганат, јод (у јако киселом раствору), боје (нпр. 2,6-дихлорфенолиндофенол — види практ. део) преводећи их у леуко-једињења. Од материја која се налазе у живом организму једино још глутатион има сличну редуктивну моћ.

Аскорбинска киселина је врло осетљива према свим оксидационим средствима, па и ваздушном кисеонику, нарочито у неутралном и алкалном раствору, док је у киселом раствору релативно постојана. У кристалном стању је према кисеонику потпуно постојана.

При опрезном оксидовању настаје један реверзибилан продукт (формула IV), који има још антискорбутско дејство; јаче оксидовање га разара потпуно. Оксидовање бива врло лако у присуству соли тешких метала (нарочито Cu) и оксидазе. У биљним и животињским организмима постоје антиоксиданти, који спречавају његово оксидовање и чине га постојаним у дотичним организмима.

Повишавање температуре такође врло утиче на витамин С. Дужим кувањем на  $t$  од  $100^{\circ}$  (па макар и у отсуству ваздуха) уништи се готово сав витамин. Краће кување (10—15 мин.), нарочито у слабо киселом раствору није штетно по исти. Најбоље је свако загревање витамина С (упаравање раствора, сушење, кување воћа и поврћа и др.) вршити у вакуум-у.

#### **Постојаност витамина С у плодовима и соковима из њих.**

При предњем опису хемиских својстава витамина С истакнуто је, да је исти постојан у киселим растворима, да је непостојан у неутралним и алкалним, јер бива лако оксидован већ од ваздушног кисеоника. Према томе, постојаност витамина С у плодовима, соковима од истих, поврћу итд. могла би се тумачити, поред осталог, и том околности да се у њима налази увек већа или мања количина орган. киселина (јабучне, лимунове, винске и др.).

Klodt и Stieb<sup>1)</sup> су студирали утицај извесних хемиских једињења на стабилност витамина С. При том су утврдили, да рафинована сахароза, декстроза, а нарочито кухињска со потпомажу постојаност витамина, док, напротив, сирови шећер је смањује. Исто тако и метали судова у којима се држе и чувају плодови или сокови истих, имају разво дејство на постојаност витамина С.

Тако су поменути аутори утврдили да бакар најлакше разара витамин С, нешто теже цинк, затим калај и гвожђе, док најповољније дејство на њега има алуминијум. Одржавање, па чак и евентуално повећавање редуктивне моћи витаминских екстракта (нарочито сока од лимуна) чуваних у гвозденим или калајним (калансаним) судовима, своде аутори не на одржање стабилитета витамина С, већ на грађење редуктивних феро-, одн. стано-једињења.

Најзад поменути аутори закључују, да стабилност витамина С, насупрот честим подацима из литературе, не зависи толико од температурних промена, нарочито кувања и дужине тог кувања, колико од начина и услова чувања истога.

#### **Улога и начин деловања витамина С у биљном и животињском организму.**

У погледу улоге витамина С у организму (посебно у животу ћелије), постоје обимна, иако још незавршена испитивања, на чије резултате указујемо овде само у најкраћем изводу.

С обзиром да се витамин С налази нарочито у зеленим деловима биљке као и с обзиром на клинички изглед С-авитаминозе, смело би се закључити, да он игра прворазредну улогу у животу ћелије.

Недостатак витамина С у организму изазива поремећај читавог низа ћелијских функција, чије су последице: 1) разна крвављења (десни зуба, мускулатуре, коже и поткожног ткива итд.); 2) промене на коштаном систему (услед растројства рскавичавих ћелија); 3) исто тако и

<sup>1)</sup> Revue des progrès therapeutiques (1939), стр. 164.

промене у гениталном апарату (које се испољавају у разарању фоликуларног апарата и јајних ћелија).

Сва ова оштећења и поремећаји ћеличних функција су реверзibilни, тј. могу се вратити у нормално стање уношењем довољне количине витамина С у организам, сем ако је процес растројства и сувише далеко отишао.

Ближа испитивања улоге витамина С у животу ћелије дала су следеће резултате:

1) у вези са дехидроаскорбинском киселином игра он улогу једног „редокс“ — система; ближе речено, аскорбинској киселини приписује се важна улога у управљању ферментативним збивањима у биљном, а и животињском организму. Тако на пр. може дехидроаскорбинска киселина да оксидује фермент дехидрокоцимазу у коцимазу.

2) Даље је утврђено да је витамин С активатор фермената који разлажу беланчевину као: папаина, катепсина, аргиназе; с друге стране констатован је кочећи утицај витамина С на  $\beta$ -амилазу и  $\beta$ -*h*-фруктозидазу.

3) При  $\text{pH} > 7.4$  убрзава усиравање крви *in vitro*, што се објашњава активирањем тромбина.

4) У физиолошком погледу важна је чињеница, да он појачава активност извесних материја у организму као адреналина, холина.

5) Значајну улогу игра витамин С и у физиологији надбубрега; но ово указује његова хипертрофија при скорбутном обољењу. Убризгавање адреналина смањује садржај витамина С у надбубрегу.

6) Даље, витамин С повољно делује при поремећајима у измени пигментне материје, и спречава грађење меланоидног пигмента.

7) Значајна је улога витамина С и у изградњи хормона у људском организму. По хистохемским испитивањима *Tonutti*-а, нагомилавање витамина С у жлездама са унутрашњим лучењем нема значај обичног слагања, већ је то животна потреба тих жлезда за витамином С као активатором при изградњи хормона у овима.

### **Значај нормалног снабдевања организма витамином С. Хиповитаминоза.**

У нормалним приликама појава скорбута (С-авитаминозе), бар у Европи, доста је ретка. У колико би се и појавила, њу је лако утврдити и лечити. Узроци скорбутном обољењу леже, као што је већ речено, у недостатку витамина С у храни која се уноси у организам. Симптоми обољења су описани напред. Дијагнозу није тешко поставити; лечење је брзо и успешно уношењем у организам потребних количина витамина С.

Међутим, чешћа и опаснија је С-хиповитаминоза. Под овим се подразумевају често неодређена или латентна обољења услед довољног уношења витамина С у организам, а која чине да се организам не осећа здравим. Јер треба знати, да је појава типичне авитаминозе, у овом случају скорбута, само крајњи стадиум једне поремећене измене материје.

*Szent Györgyi* дефинише потпуно здравље као „здравље које се не може ничим више потенцирати“. Према томе, између пот-

пуног здравља и типичне С-авитаминозе има безброј прелаза у којима се организам налази у једном латентно нездравом стању.

Узроци хиповитаминозе леже:

а) у недовољном снабдевању организма витамином С. Ово наступа или услед једностране исхране, што је врло чест случај код нашег народа; или услед нерационалног искоришћавања (справљања) при исхрани иначе витамином С богатих намирница.

б) У повећаној потреби организма за витамином С услед разних његових стања као: пораста, напорног телесног рада, трудноће, лактације итд.

в) Услед поремећене резорпције витамина С (и поред довољно унете његове количине у организам) услед патолошке стомачне и цревне флоре или поремећених хем. процеса.

**Симптоми** хиповитаминозе су доста општег, неодређеног карактера. Ту спадају: посусталост, нарочито у пролеће; немање апетита; тешко дисање, срчане тегобе, реуматична обољења, нарочито голеница; наклоност за катарална обољења органа респираторних и за варење; склоност за крвављење десни. Код деце долази још и спутавање пораста у висини и тежини, појава слузасто-крвавог измета итд. Тако је Frideriksen (Копенхаген) утврдио код деце у данским школама латентни скорбут који се испољавао у немању апетита, хематурији мањег значаја и др.

**Дијагноза** хиповитаминозног стања често није лака; ово стање се може утврдити или хистолошком анализом или још боље одређивањем С-витаминског огледала у крви.

#### Дневна потреба људског организма за витамином С.

von Wéndt вели да уношење довољне количине витамина С у организам повећава његову способност за рад, олакшава измену материје, а тиме потенцира и саму отпорност организма према обољењима.

Па колика треба да буде та количина витамина С, коју дневно треба унети у организам, па да се избегне не само скорбут, него и још опасније хиповитаминозно стање? То је питање било дуго спорно. Једни су (Rietschel) тврдили да није потребно више од 15—20 мгр.; други опет (von Wéndt) су доказивали, да је потребно неколико стотина милиграма.

Поборници мале дозе витамина С указивали су на чињеницу, да се у многим земљама људи исхрањују храном, која не садржи ни онолико витамина С колико они предлажу, па се ипак тамо не појављује скорбут; даје, да витамини уопште, а витамин С наполе, делују у организму каталитички и да се, према томе, као такви не троше, па их не морамо уносити у организам у већим количинама. Све је то међутим погрешно. Према горе наведеноме о С-хиповитаминози, не сме се уносити у организам само онолика количина витамина С, колико је потребно да се не појаве знаци акутног скорбута; јер ако се он и не појави, појавиће се сигурно С-хиповитаминоза, која је гора и од самог скорбута, пошто људи годинама осећају једно нездравом стање у организму а не знају од чега то потиче.

С друге стране, тврдња, да је витамин С само катализатор и да се као такав не троши у организму, такође је нетачна; јер ако се витамин материјално не троши, он се „дегенерише“ и мора се обнављати. Ово у толико више, што витамин С има у организму опште-биохемиски значај, као и да је „његово антискорбутско дејство само један део његових многоструких животних функција у људском организму“.

По истраживањима Schroeder-а и др. потребно је уносити дневно по 50 мгр. витамина С, па да се код једног одраслог и здравог организма одржи С-витаминско огледало на константној висини. Своју тезу, поред других испитивања, поткрепљује он и аргументом, да одојче добија дневно (у 2.—3. месеца живота) мајчиним млеком око 30—60 мгр. витамина С. Па кад је та количина потребна за нормално развијање дечјег организма, у толико пре биће потребна једном одраслом и здравом организму.

Разумљиво је да се та количина не може сматрати као нешто константно; напротив, она се често мора и повећавати, напр. при инфективним обољењима, трудноћи, лактацији итд.

#### С-витамински стандард.

Као ранија интернационална јединица важило је дејство 0,1 см<sup>3</sup> готово неутралсаног и процеђеног лимуновог сока, чији је рН износио око 6,0. Та количина би одговарала отприлике 0,05 мгр аскорбинске киселине.

Данашња интернационална јединица је (према конгресу 1934 год. у Лондону) 0,05 мгр чисте, кристалне l-аскорбинске киселине.

#### Фармакологија витамина С.

Фармаколошка испитивања са витамином С почињу стварно тек од онда када је он издвојен као одређена хемиска материја. Та испитивања у толико су важнија и интересантнија, јер је било потребно утврдити, у колико антискорбутско дејство витамина С стоји у вези са његовим општим дејством у организму. Јер свакодневно се откривају све новија и новија његова физиолошка својства, тако да се он с правом може убројати у најефикасније лекове данашњице.

Тако је у овом правцу, експериментима на човеку и животињама, досада утврђено:

- 1) Да нема никакво токсично дејство у организму, унет перорално или парентерално и у већим дозама у њега;
- 2) Велике количине витамина С унете у организам изазивају (по Rietzsche-у) С-хиповитаминозу, која се огледа у узнемирености, бесаници, диспептичким појавама, тромбоцитози (Schroeder) итд.
- 3) Интравенозно убризган у великим количинама снижава крвни притисак;
- 4) Потенцира дејство извесних медикамената, а снижава њихово токсично дејство;
- 5) У комбинацији са хормонима из коре надбубрега делује врло ефикасно при тешким опекотинама; исто тако и при дифтеричним обољењима;
- 6) Има способност да регенерише крв;

7) И ако изгледа да нема директног дејства на измену материје, ипак, с обзиром на његов утицај на ферментне реакције, сме се претпоставити, да има неке везе при интермедиерној измени масних и беланчевинастих материја;

8) Са изменом материје угљених хидрата уопште стоји тако у вези што као дехидраза одваја водоник из угљених хидрата и доводи до гликолизе истих;

9) При обољењима од рака код животиња нема никаквог утицаја на брзину растења пресађеног тумора, нити на дужину живота оболеле животиње, без обзира да ли јој се даје у великим количинама или се елиминише потпуно из хране.

#### Клиничка употреба витамина С.

1) Према свему досада изложеном јасно је, да би најглавнија клиничка употреба витамина С била при лечењу скорбута. Ма да се скорбутна обољења са пуним симптомима данас ретко срећу, ипак нису искључена као последица других обољења, напр. тифуса, стомачног чира итд., где би се она појавила услед дуге диеталне исхране. Интравенозно уношење витамина С у оболели организам у дозама од 50—100 мгр дневно, лечи за најкраће време и најтеже случајеве. Још важнија куративна употреба витамина С била би за лечење хиповитаминозног стања. Који су симптоми хиповитаминозе, описано је напред. Утврђивање хиповитаминозног стања врши се најсигурније одређивањем С-витаминског огледала у крви. Као што је већ поменуто, дневним уношењем по 50 мгр витамина С у организам лече се сигурно хиповитаминозна обољења.

2) Природни или синтетички витамин С има, сем антискорбутног дејства, и друга лековита својства, као што је то случај и са осталим витаминима. Једна од његових најглавнијих клиничких употреба јесте као одличног хемостиптикума. Тако на пр. при разним хеморагичним диатезама, разним Purpura haemorrhagica, тромбопенији, хемофилији итд., интравенозним давањем витамина С ове одмах престају. И при другим тешким унутарњим крвављењима (плућним, стомачним, бубрежним итд.) парентерално уношење витамина С у организам у дозама од 200—500 па и до 1000 мгр дневно, успешно зауставља иста. До његове употребе у ове сврхе дошло се имајући на уму чињеницу, да недостатак витамина С у организму изазива крвављења.

3) Још у првим почецима проучавања лековитих својстава витамина С примећено је било, да животиње врло брзо подлегну инфективним обољењима, ако би се исхрањивале без витамина С.

Доцнија проучавања на људском организму показала су, да организам засићен витамином С теже бива нападнут од инфективних болести као: дифтерије, тифуса, пнеумоније, грипе и др. па и хроничких инфекција као туберкулозе. Зато је он (а тако исто и витамин А) назват и „антиинфективни витамин“. Ово антиинфективно дејство витамина С изгледа да почива на повећаној изградњи антитела и бактерицидији крви. У већини напред поменутих случајева: служи витамин С само као профилактично средство; терапеутска употреба налази

примене код извесних инфективних обољења као пнеумоније, парадентозе и др. и почива на једном знатном засићењу организма овим витамином.

При реуматичним обољењима, као и при сваком другом заразној обољењу, организам потребује повећану количину витамина С. Куплау<sup>2)</sup> наводи, да заразни артритиси, субакутни и хронични, иду напоредо са недостатком витамина С у организму. Употребом витамина С (нарочито у комбинацији са пирамидоном) било је могуће уклонити, више или мање, симптоме ових обољења.

4) Антианемично дејство витамина С било је и раније познато. Данас се он употребљава врло успешно за лечење анемије код деце која наступа као последица хроничних заразних обољења; исто тако и за лечење секундарне анемије по скорбутском исцељењу. У циљу постизавања што бољих резултата, врши се његово комбиновање са гвожђем.

Какав је однос витамина С према систему за изградњу крви, није се до сада могло утврдити, иако постоје позитивни знаци за то (повећање ретикулоцита у крви по интравенозном убризгавању витамина С). Због тога Seyderrhelm и говори о „подмлађивању“ крви помоћу витамина С.

5) Позната је чињеница, да сви витамини у својој сарадњи при биолошким збивањима у организму, нарочито утичу на функцију гастроинтестиналног тракта. Тако на пр. при недостатку витамина С у организму, изложена су црева инфективним обољењима; исто то важи и за појаву чирева у стомаку и дванаестопалачном цреву. Према томе, издашно уношење витамина С у организам (нарочито у комбинацији са витамином В<sub>1</sub>), успешно лечи обољења ове врсте уз једновремено заустављање крвавења.

Исто тако при резорптивним сметњама помаже витамин С сам или у комбинацији са соком од лимуна (нарочито код анацидних болесника), пошто је он у киселом медиуму отпорнији. Међутим сва ова његова куративна својства долазе у питање, ако су у цревима настајене извесне врсте бактерија које витамин С лако разаравају.

6) У развијању и одржавању зуба одн. коштаног система уопште, игра витамин С врло важну улогу.

Кварење зуба изгледа да је, у првој линији, последица погрешне исхране. Под овим се подразумева мања потрошња поврћа а већа угљених хидрата. Али и недостатак витамина С у храни изазива промене на деснима уз крвавење истих. У самим зубима пулпа се, преко више дегенеративних процеса, претвара у једно безканално чврсто ткиво. Исто тако и процеси калцификација су нередовни. Издашно уношење витамина С у организам уклања ове појаве врло брзо. Код жена у другом стању примећене су сличне појаве на деснима и зубима при отсуству витамина С. Из тог разлога препоручују многи аутори повећану употребу витамина С код жена у том стању. Ово важи и за

<sup>2)</sup> Ztbl f. inn. Med. 1937, № 21.



одојчад, да би се њихово развијање зуба обавило под што бољим околностима.

Исто тако и при фрактурама костију витамин С помаже њихово срашћивање а при претходном довољном уношењу тог витамина у организам отежава њихово настајање. Према томе, у свим овим случајевима долази витамин С у обзир пре као превентивно но као куративно средство.

7) Деца рођена пре времена била су одувек изложена великој смртности. Јагосчка<sup>3)</sup> је таквој деци тешкој испод 2 кгр давао велике количине витамина С или их је убризгавао материма, да би ове преко њиховог млека доспеле до детета. На тај начин смртност такве деце смањена је од 42% на 8%.

8) Крвављење после мраса (са појавом крви у мокраћи и столицама), срчане тегобе, диуреза, катаракт код старији особа, неподношљивост извесних медикамената итд., сва се та обољења могу делом или потпуно исцелити давањем већих количина витамина С *per os* или субкутано.

9) У најновије време студиран је утицај састава и начина исхране одн. витамина С на полну функцију, измену материје при трудњи, лактацији и др. У свима тим случајевима утврђен је несумњиво његов знатан утицај тако, да би се он у поремећајима ових функција могао корисно употребити у куративне сврхе.

10) При употреби два или више витамина једновремено мора се водити рачуна о томе, да ли они један другог у дејству помажу или слабе, тј. делују синергистички или антагонистички.

Тако на пр. утврдили су Mouriquand и Michel за витамин С да се његово дејство потиरे ако се у организам уз њега уводи једновремено и уље из рибе јетре (витамин А и D). Напротив комбинована употреба витамина С и В<sub>1</sub> показала се је нарочито ефикасна при лечењу стомачног чира, за време бабиња, мускуларне атрофије, парализе после полиомиелитичних обољења итд.

Од великог броја приказа и реферата из литературе овде су наведени само они који су од интереса и за шири круг читалаца. Као што се из истих види, клиничка примена витамина С је већ данас врло велика. Ван сваке је сумње, да ће се у будућности откривати новија и ефикаснија лековита својства овог витамина, чиме ће његова важност у профилактичној и куративној медицини постати још већа.

### Производња витамина С.

Витамин С може се добити или из биљне природе, тј. плодова и поврћа или синтетички.

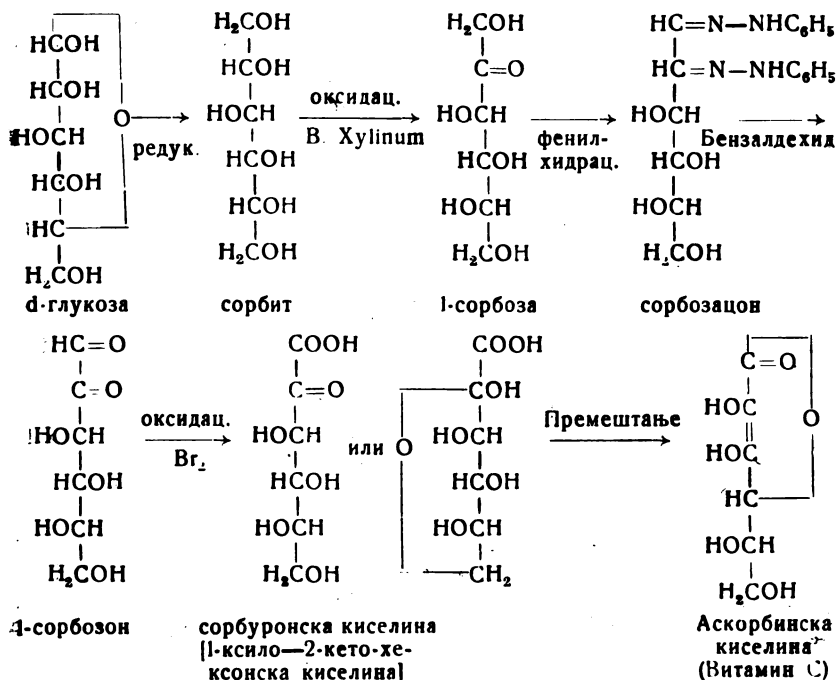
Од биљних сировина које за ову сврху долазе у обзир јесу лимуни, паприке, шипци, лишће раведа, перунике итд. Тако нпр. из 50 кгр. паприке добија се 26 гр. чистог витамина С; 1 л. лимуновог сока даје 100—150 мгр. аскорбинске киселине; из 5 кгр. лишћа перунике добија се око 6 гр. аскорбинске киселине; 100 кгр. раведовог лишћа дају око 25 гр. витамина С; 1 кгр. шипака даје 1—10 гр. ви-

<sup>3)</sup> Münch. Med. Wschr. 1938, № 48

тамина С. При добијању витамина С из шипака поступа се на следећи начин: зрели плодови се цеде или још боље екстрахују водом, екстракт филтрује, упари и прелије алкохолом. Витамин прелази у алкохол, одакле, по филтровању и концентровању раствора, искристалише. Метода за добијање витамина С из шипака по Tillmans-у и сарадницима<sup>4)</sup> је мало приметнија али даје чист производ. Принос 50—60%.

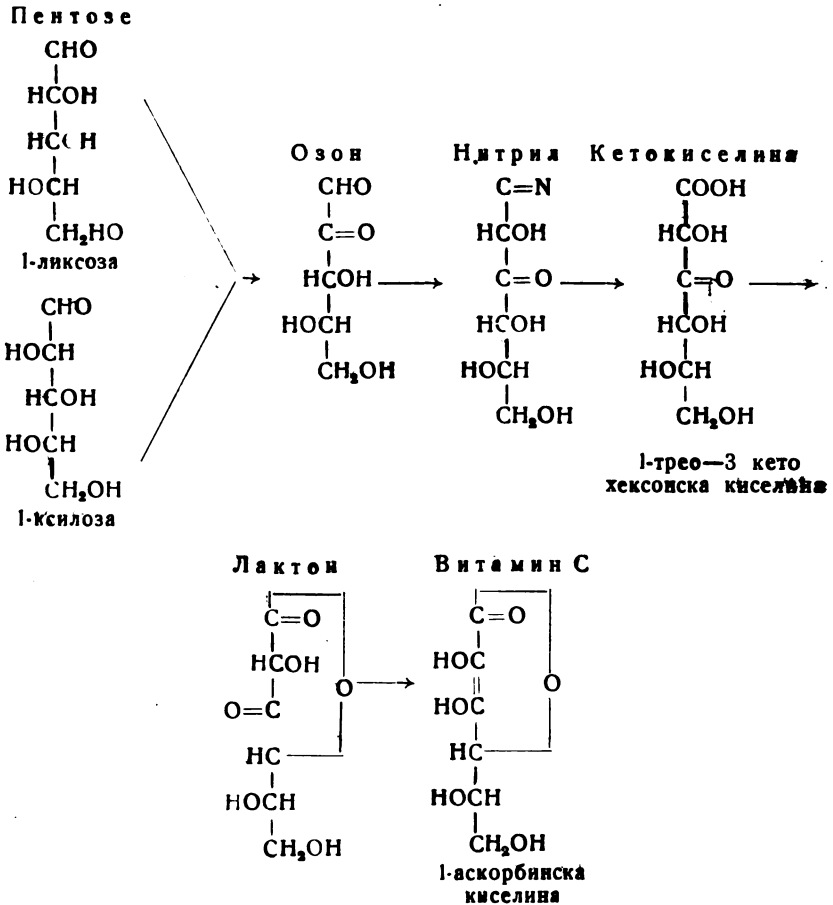
За синтетичко добијање витамина С постоји данас више метода. При изграђивању синтетичких метода пошло се од чињенице, да отварањем лактонског прстена витамина С и изомеризовањем на ендиол-групи постаје једна хексонска киселина. Од многобројних метода за синтетичко добијање витамина С наводимо свега две најпознатије: прву преко 2-кето-хексонске киселине (по Michael-у) и другу преко 3-кето-хексонске киселине (по Reichstein-у и Baird—Haworth-у или метода преко озона и цианводоничне киселине).

**а) Синтеза преко 2-кето-хексонске киселине.** 2-кето-хексонске киселине, које имају конфигурацију одговарајућу l-аскорбинској киселини, јесу: l-ксило-2-кетохексонска и l-ликси-2-кетохексонска киселина. Прва се добија оксидујући озоне награђене из l-идозе, l-гулозе и l-сорбозе; друга постаје оксидовањем озона из l-талозе, l-тагатозе и l-галактозе. Од свих ових l-шећера најпогоднији као полазна материја је l-сорбоза, која се добија преко d-сорбита из d-глукозе. Из следеће схеме виде се међупродукти, преко којих се долази до стварања витамина С.



<sup>4)</sup> Z. f. U. Lebensmittel **65**, 145 (1933).

б) Синтеза преко 3-кетохексонске киселине. Ова синтеза полази од озона који је наглађен из пентоза: 1-ксилозе или епи-1-ликтозе. Адирањем цианводоничне киселине (или још боље KCN + CaCl<sub>2</sub>) на озон ових добија се нитрил, чијим даљим сапонификавањем постаје 1-трео-3-кетохексонска киселина, која затим под извесним погодбама гради лактон, енолизује се и прелази у аскорбинску киселину. Све те радње претстављене су прегледно следећом схемом:



Од препарата који долазе у промет и садрже чисту кристалну аскорбинску киселину (у таблетама или ампулама) познати су Sebion (E. Merck), Cantan (I. G. F.), Redoxon (Hoffmann—La Roche). У нашој земљи израђује фармацеутска индустрија такође препарате витамина С. То су: Cevita (Kaštel) и Proscorbin (Kemika). Препарати се употребљавају перорално или парентерално.

### Квалитативно и квантитативно одређивање витамина С.

**Доказ присуства витамина С** у поврћу, воћу и др. врши се најсигурније биолошким испитивањем, које је скопчано са приметним и дугим радом. У ту сврху служе најбоље заморчад стара 6—8 недеља, тешка 300—350 гр. Ако се ова хране диеталном храном (у којој нема витамина С), после 15 дана наступа опадање тежине, а доцније (после 25—30 дана) и смрт. Ако се пак појединим животињама додају уз храну (у којој нема витамина С) променљиве количине материје која се испитује на витамин С, може се утврдити (мерењем тежине, сецарањем угинулих животиња итд.) да ли га у њој уопште има и која је најмања заштитна доза тј. она која зауставља опадање тежине и појаву скорбута.

За хемиско одређивање витамина С постоје више метода — према материјалу који се испитује. За одређивање витамина С у поврћу и плодовима (нарочито шипцима) показала се је као најпогоднија метода по J. Tillmans-у у извођењу по Strohecker—Vaubel-у помоћу 2,6-дихлорфенолиндофенола (види практичан део).

О вредности хемиског одређивања витамина С види стр. 140.

### Б) СПЕЦИАЛНИ ДЕО.

#### Извори за снабдевање људског организма витамином С.

Пошто је у општем делу приказана улога и важност витамина С за људски организам, поставља се практично питање, како би се он могао доставити организму у потребној количини најпогоднијем и најјевтинијем путем.

Таблица II

Поврћа и воћа која долазе у обзир за снабдевање витамином С ширих народних слојева.

Поврће	Садржај мгг витамина у 100 г. материје		Поврће	Садржај мгг витамина у 100 г. материје	
	пресан	куван		пресан	куван
Купус бели	30(20—40)	3—5	Краставци	7 (5—10)	—
Кисео купус	2530 <sup>5)</sup>	10(5—20)	Парадајз	30(2—40)	—
Спанаћ	50(30—60)	4(2—10)	Кромпир (јуни)	28(2—35)	—
Салата у главицама	10 8—12)	—	(новембар)	20(1—26)	15(11—19)
Празилук	20	—	(април)	10 6—14)	8 (5—13)
Лук	5	—	<b>Воће и плодови</b>		
Рен	100	—	Шипци	1250(500—1400)	
Паприка	175	—	Диње	25(20—30)	
			Трешње	10 (5—14)	

Проучавајући таблицу I и II видимо, да витамина С има у знатним количинама у разним плодовима, поврћу, лишћу, животињским органима итд., али да ови у многим случајевима практично не долазе у обзир за снабдевање људског организма витамином С, јер су делом

<sup>5)</sup> Б. Вајић, Глас. Ц. Х. З.

скуп и неприступачни ширим слојевима народа, делом неупотребљиви за јело. Тако су поврће и зачини, у којима се витамин С налази у знатној количини, додуше јевтини али релативно од мање или веће користи према томе, како се употребљавају. Ако се уносе пресни у организам, онда, узимајући количину од 50 мгр. витамина С као дневну потребу организма, било би потребно унети у исти: око 170 гр. купуса, исто толико киселог купуса, 500 гр. салате, 250 гр. празилука, 1000 гр. лука, 800 гр. краставаца, 170 гр. парадајза, око 100—150 гр. паприке итд. или одговарајућу мешавину. Од овог пресног поврћа дошли би практично у обзир само купус, (кисео купус), парадајз и паприке иако их начин њихове употребе по градовима (као салате) знатно поскупљује. Ипак, с обзиром да је наш радни свет у погледу исхране врло скроман и да се лети задовољава са комадом хлеба и неколико парадајза и паприка, та би количина поврћа била довољна да његовом организму обезбеди витамински минимум.

Међутим и ово и друго поврће у куваном стању је минималне вредности у погледу снабдевања организма витамином С. Тако би било потребно појести: 1/2 кгр. киселог купуса, килограм слатког купуса, 1,2 кгр. спанаћа, 1/2 кгр. келерабе итд. да би се организму доставила потребна количина витамина С, што би претстављало осетан баласт за желудац.

Од воћа (плодова) које садрже витамин С дошло би у обзир за употребу код ширих слојева народа, према својим ценама, само: трешње, бостан и шипци. Прве две врсте плодова стоје на расположење свега 1—1½ месеца у години.

Из напред изложеног види се, да поврће и воће богато витамином С долази у разматрање за снабдевање људског организма истим само за време летњих месеци (око 3 месеца; рано и позно поврће не долази у обзир због својих високих цена); зими (око 7 месеци) оно из наведених разлога долазе још мање у обзир. Према томе настаје питање да ли би се зими неки други извор могао користити за снабдевање ширих слојева народа витамином С.

Ми смо обратили пажњу на шипке (шипурке), плодове врло богате витамином С. Шипци успевају у нашим крајевима у великим количинама, не захтевају никакву културу а својим јевтиним ценама приступачни су сваком.

#### **Могућност употребе шипака као С-витаминског снабдевања организма.**

Шипци као плодови јевтини а уз то врло богати витамином С (просечно 30—50 гр. шипака = 30 зрна садрже око 50 мгр. витамина С) могли би се по нашем мишљењу корисно употребити као снабдевачи људског организма витамином С из следећих разлога:

- 1) Шипци долазе на тржиште онда (октобар—новембар) кад поврће са истога нестаје;
- 2) Шипци се лако прерађују у врло цењен и укусан пекmez не губећи при том много од свог витаминског садржаја, тј. ако се справљање врши рационално.
- 3) Шипци се могу добро конзервисати, па према томе употре-

бити у познијим зимским месецима за спремање пекмеза, сосова, чајева итд.

4) Наш свет, нарочито градско становништво, троши велике количине шећера за справљање слатка, мармелада, желеа итд.; међутим корисније би било кад би се спремала за зиму већа количина пекмеза од шипака, који би био не само посланица, већ и хранљиво средство које садржи у себи састојке потребне организму за његову животну функцију.

5) Једна замерка која би се могла учинити употреби шипака била би та, што је за њихову прераду у пекмез потребна извесна количина шећера. За градско становништво ова незгода не долази толико у обзир, пошто оно троши шећер и тако у знатним количинама; једино за радни и сеоски свет би то претстављало осетнији издатак. Међутим, кад се упореде користи које шипци дају са издацима за шећер, превага ће ипак бити на првој страни у толико пре, што по нашем испитивању (види доцније) за справљање пекмеза од шипака издалека није потребна онолика количина шећера, коју наше домаћице троше при справљању овог и других пекмеза<sup>6)</sup>. Ипак, можда би и употреба скробног шећера (ма и делимице) могла помоћи олакшању економске стране овог питања.

Наша разматрања важе и за чајеве од конзервисаних шипака уместо других од лишћа, трава, корења итд. које наш свет у зимским месецима пије.

#### Правац и обим наших испитивања.

Наша испитивања упућена су у следећим правцима:

1) Испитивани су домаћи шипци — плодови дивљих и питомих ружа — у погледу садржаја витамина С и то: у зеленом, полузрелом и зрелом стању.

2) Испитивани су шипци полузрели (тврди, црвени) који су остављени да дозру, да би се утврдило, како се креће њихов садржај витамина за време дозревања.

3) Испитивани су конзервисани (осушени) шипци стари једну и две године у погледу садржаја витамина С.

4) Испитивани су разни пекмези справљени од шипака и то: а) свеж пекмез справљен на домаћи начин; б) свеж пекмез спремљен на домаћи начин са скраћеним временом кувања; в) пекмез справљен од пиреа шипака, куван са шећерним сирупом кратко време; г) пекмез справљен на домаћи начин, стар годину дана; д) пекмез-конзерва фабрике С.; њ) пекмез справљен из конзервисаних шипака, старих 1 годину.

Справљање ових разних врста пекмеза као и њихово испитивање

<sup>6)</sup> У добро справљеном пекмезу који садржи бар 1 mgr. витамина у гр. масе, садржи се у 50 гр. истога (дневна потреба људског организма за витамином С) око 15—16 г. шећера. Према томе, један организам трошио би месечно око 450—500 гр. сахарозе, које по данашњим ценама стаје око 7—8 дин., дакле један издатак, који је доступачан и ширим слојевима народа.

витаминског садржаја имало је за сврху да се утврди: од каквих шипака и којим начином справљен пекмез садржи највећу количину витамина С да би се његовом најмањом потрошњом унела у организам потребна дневна количина витамина С.

**Досадашњи радови других аутора у горе означеном смеру<sup>7)</sup>.**

Ф. V. v. Нанн. Аутор је конзервисао шипке тиме, што их је млео и сабијао у шипке, ове увијао у воштану хартију и тако чувао до 2 године. По њему, до тог времена, остао је С-витамински садржај непромењен. Одређивање витамина је вршио биолошким путем. (Z. f. U. L. 66, 261—270, 1933).

Н. С. Јарусова. Ауторка је исривала антискорбутно дејство осушених шипака помоћу биолошке методе и при томе утврдила приближно вредност 1 кгр. таквих шипака на 20.000—40.000 биолошких јединица. Вопросы питания 5. № 6, 69—72, (1936).

Н. Шапилевскаја. У својим радовима утврдила је ауторка хемиским и биолошким методама, да 1 кгр. праха сувих шипака садржи око 20.000 биолошких јединица витамина С, док прах сувих меснатих делова, без семења, садржи око 40.000 биолошких јединица. Вопросы питания, (1937).

Н. Шапилевскаја. Ауторка је затварала херметички прах осушених шипака и утврдила, да се после 1/2 године чувања није променио садржај витамина С у њему. Вопросы Питанија, 6. № 1, 65—71, (1937).

Р. L. Meiling. У овом раду аутор је показао, да разне мармеладе од шипака при погодном зготовљавању (10 минута кувања) садрже велику количину витамина С (1,5 мгр, у гр. масе). Исто то важи и за чај од меснатих делова и семења. Затим аутор наводи како се све клинички може употребити мармеладе од шипака. Ztbl. inn. Med. 58, 289—302, (1937).

Н. Winkelmann. Аутор је утврдио, да пире од свежих шипака садржи око 400 мгр. витамина С; пире неколико недеља старијих шипака око 200 мгр.%, неколико месеци старијих 193 мгр.%, кувани 118 мгр.%, хладна исцрпина осушених плодова 8,5 мгр.%, топла (10 минута кувања) 30 мгр.%, топла исцрпина од осушених меснатих делова 170 мгр.%, чај од осушених меснатих делова (15:500 воде) 34—44 мгр.%. Hippokretes 9, 714—17, (1938).

Marianne Alstede. При хладном справљању мармеладе (са 1 делом шећера) показала је ауторка да се у истим одржи највећа количина витамина С (418 мгр. на 100 делова плодова). Ако се мармелада загреје до кључања и брзо охлади, садржи свега 197 мгр. У техничким мармеладама садржај витамина С био је нешто преко 100 мгр. Münch. med. Wochenschrift, 85, 159, (1938).

К. Г. Карасев. Алтајски шипци садрже, по овом аутору, око

<sup>7)</sup> Ниже наведени подаци обухватају литературу за последњих 10 година по проблемима који се третирају у овом раду, у колико су објављени у Chem. Zentralblatt-у.

35,000 биолошких јединица витамина С по кгр. материјала но чији се број при чувању, услед губитка воде, повећава. *Вопроси Питанија*, 7, № 3, 155, (1938).

W. Goldberg u. E. O. F. Walsh. Аутори су утврдили, да се у 100 гр. незрелих, жутих, шипака садржи 385 мгр. аскорбинске киселине; док зрели, црвени садрже свега 308 мгр. Семење не садржи витамина С. Сушењем на  $t$  од  $70^{\circ}$  изгуби се 80—90% витамина, док сушењем на  $60^{\circ}$  око 50%. *Pharmac. J.* 141, [4], 87, 551, 26, 11, (1938).

K. Köttschau, Die Hagebutten in ihrer Bedeutung für die C-Vitaminversorgung. Ближи подаци недостају. *Umschau Wiss. Techn.* 42, 1047—48, (1938).

E. Zarins u. C. Putnina. Аутори су испитали 22 разне врсте шипака и утврдили велику разлику у њиховом садржају витамина С. (68—1455 мгр. у 100 гр. материје). *Acta Univers. Latviensis, Chem. Ser.* 4, 431—40 (1939).

### О шипцима уопште.

Шипци су привидан плод ружа дивљих, полудивљих и питомих (*Fructus rosae*, spec. var. fam. *Rosaceae*). За домаћу (а и другу) употребу долазе у обзир понајвише плодови дивљих ружа као *Rosa canina*, *R. pomifera*, *R. rubiginosa* итд. које расту око ограда вртова, њива, шума итд. и то како у равници тако и по брдима (до 1500 м. висине). За њено успевање није потребна никаква култура; биљка се прилагођава сваком терену и врло је отпорна чак и према наглим временским променама. Зрно шипка је у ствари привидан плод, јер је постало из ложе ружиног цвета, док су прави плодови коштице (у виду семења) које су смештене у унутрашњости зрна између оштрих длака. Зрно шипка по формирању је тврдо и добије временом отворено црвену а доцније кад омекне („сазри“) затворено црвену боју. Меснати делови садрже шећера, гумастих, беланчевинастих и штавских материја, јабучне и лимунове киселине као и знатне количине витамина С.

Шипци се употребљавају у домаћинству а и фабрикама животних намирница у свежем и конзервисаном стању за справљање пекмеза, супа, сосова, конзерава итд.; исто тако служи и као полазан материјал за добијање витамина С.

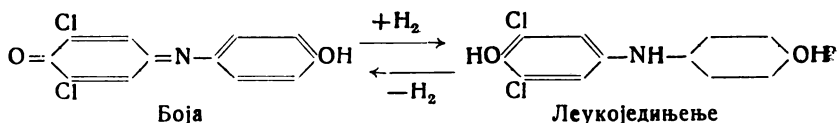
Коштице (семење) се употребљавају у народној медицини против жучних, бубрежних и бешичних обољења.



### Аналитичко одређивање витамина С у шипцима и пекмезу.

За аналитичко одређивање витамина С у шипцима и пекмезу употребљена је метода J. Tillmans-a титрацијом помоћу 2,6-дихлорфенолиндофенола у извођењу по Strochескег—Vaubel-y<sup>8)</sup>.

Позната је чињеница, да је витамин С као снажно редукујуће средство у стању да редукује индофенол-боје у леуко једињења. Та његова особина искоришћена је за његово квантитативно одређивање. Као индофенол-боја показао се као најпогоднији 2,6 дихлорфенолиндофенол:



који једновремено служи и као индикатор при титровању.

#### а) Справљање раствора 2,6 дихлорфенолиндофенола.

За справљање  $\frac{n}{1000}$  раствора дихлорфенолиндофенола растворено је 0,25 гр. истога (препарат Френкел-Ландау) у 100 см<sup>3</sup> вруће дестиловане воде, при чему се највећи део боје раствори. После стајања, уз често мућкање, раствор се филтрује кроз наборен филтар у боцу од 1 л. и волумен дотера дестилованом водом тачно на 1000 см<sup>3</sup>.

Титар редоксиндикатора одређен је чистом аскорбинском киселином (препарат Френкел-Ландау). У ту сврху растворено је тачно 0,1 гр. кристалне киселине у 100 см<sup>3</sup> 0,2% сир-

<sup>8)</sup> Klotz и Stieb (Revue des progrès therapeutiques, 1930.) су одлучно противни употреби хемиских метода за одређивање витамина С и тврде, на основу њихових опажања, да редуktivно својство многих, аконе и свих, наводно С-витаминских екстракта, нема никакве везе са витамином С, већ потиче од присутних металних једињења, која имају редуktivна својства. Према томе они препоручују, као једини исправан пут, одређивање витамина С биолошким путем.

Ми сматрамо да је ово становиште поменутих аутора и сувише искључиво. Специјално за одређивање витамина С у шипцима хемиским методама, исте су потпуно употребљиве и дају добре резултате већ из разлога што сок добијен из шипака цеђењем или екстраховањем (водом) не садржи, сем витамина С, никаквих других материја пратилица са редуktivним својством, које би могле упливсати на резултате хемиско-аналитичког одређивања.

ћетне киселине, тако да 1 см<sup>3</sup> овог раствора садржи 1 mgr. витамина С<sup>9</sup>). За титровање је узимано по 1 или 5 см<sup>3</sup> раствора (= 1 одн. 5 mgr. витамина) и исто вршено или у слабо киселом медиуму (рН изнад 5,2) док се не појави постојана прљаво-плава боја, или у изразито киселом раствору (додавањем неколико капи концентроване сирћетне киселине, да рН буде = 3), док раствор не добије ружичасто-црвену боју. При таквом раду потребно је било за 5 mgr. витамина С 54—56 см<sup>3</sup>  $\frac{n}{1000}$ -раствора боје или за сваки mgr. витамина 10,8—11 см<sup>3</sup> раствора боје. Према томе, сваком см<sup>3</sup> раствора боје одговарало је 0,095—0,090 mgr. витамина С.

**б) Справљање витаминског екстракта.** Шипцима зрелим, полузрелим или зеленим отсецани су врхови са ножем који не рђа, затим уздуж расечени и меснати део одвојен од семења у циљу посебног испитивања. Меснати делови су ситно сечени, семење туцано у порцеланском авану. За екстраковање је узимано 2—4 гр. меснатих делова (или исто толико семења); материјал је екстрахован са 0,2% раствором сирћетне киселине (око 70 см<sup>3</sup>), куван за време од 10 мин. у струји СО<sub>2</sub>. По кувању и брзом хлађењу материјал је филтрован у отсуству ваздуха, уз спровођење СО<sub>2</sub>, кроз Бихнеров левак у боцу за сисање (Saugflasche), која је била везана на водену пумпу. Испирање талога вршено је 2—3 пута са малим количинама (10—15 см<sup>3</sup>) 0,2% сирћетне киселине тако, да филтрата буде око 90 см<sup>3</sup>. Вишеструко искувавање материјала у циљу потпуног екстраковања витамина показало се као непотребно, јер већ првим кувањем практично сва количина витамина одлази у раствор. Затим је екстракт допуњен тачно до 100 см<sup>3</sup>.

При одређивању витамина С у пекмезу поступак је био у толико олакшан, што су искувани шипци обично цеђени (пасирани) пре мешања са шећером и на тај начин ослобођени баласних материја као семења, покожице, длачица и др. Према томе у овом случају екстракт би могао бити справљен растварањем извесне количине пекмеза у 0,2% сирћет-

<sup>9</sup>) Овакав раствор и поред брижљивог чувања, после месец дана садржао је још само 67% првобитне количине витамина; кувањем на ваздуху за време од 10 минута раствор губи и до 97% витамини.

ној киселини; при нашим одређивањима ипак је раствор претходно филтрован а затим дотериван на одређени волумен као и на потребно рН.

**в) Титровање витаминског екстракта.** Од екстракта спремног на предњи начин узимано је 5—10 см<sup>3</sup> (према количини витамина) и уз увођење гаса СО<sub>2</sub> додаван раствор 2,6 дихлорфенолиндофенола до промене боје. Пошто је интервал превртања боје индикатора ограничен двема вредностима за рН (4,2 црвено и 5,2 плаво), то су могуће и две врсте титровања: једна на „црвено“ у изразито киселом раствору и друга на „плаво“ у слабо киселом раствору.

При титровању на „плаво“ додавано је у екстракт по 3—4 капи засићеног раствора Na-ацетата тако, да рН у екстракту буде преко 5. Већа количина ацетата у циљу смањивања киселости екстракта није потребна с обзиром да се у шипцима не налази много киселине. Крај титровања познаје се по сиво-плавој боји коју добија екстракт.

**Титровање на „црвено“** вршено је уз додавање 4—6 капи концентроване сирћетне киселине тако, да рН буде 2,5—3. Боја екстракта, по завршеном титровању, треба да буде ружичаста. При нашим одређивањима показало се као погодније „црвено“ титровање, пошто су екстракти шипака и пекмеца били више-мање црвенкасто-мрко обојени. За семење и за незреле шипке се по вољи могло употребити било плаво или црвено титровање, пошто су њихови екстракти били безбојни одн. слабо-жућкасто обојени. Ми смо ипак, контроле ради, и код тамније обојених екстракта употребљавали и један и други поступак.

У извесним случајевима, нарочито код екстраката конзервисаних (осушених) шипака чија је боја била и сувише тамна, па се напред поменута титровања нису могла користити, употребљавана је тзв. **метода помоћу нитробензола** по Siebert-у. Принцип ове методе лежи у томе, што се крај титровања утврђује екстраховањем вишка боје помоћу нитробензола. Техника методе састоји се у томе да се једним од горе наведених поступака одреди приближно редуктивна моћ екстракта. На пр. узето је било 20 см<sup>3</sup> и при титровању утрошено 18 см<sup>3</sup> индикатора. Затим се у неколико стаклених цеви за центрифуговање успе иста количина екстракта (по 20 см<sup>3</sup>), укапље у сваку неколико капи конц. сирћетне кисе-

лине и дода по 16, 18, 20, 22 см<sup>3</sup> раствора  $\frac{n}{1000}$  боје. Пошто се течности мућкањем помешају, сачека се  $\frac{1}{2}$ —1 мин., дода у сваку цев по 3 см<sup>3</sup> свеже дестилованог нитробензола, мућка тако да се не награди емулзија и остави да стоји. Ако би се емулзија ипак наградила, онда се цеви центрифугују краће време при чему се награде два слоја: доњи од нитробензола у који прелази вишак боје и горњи од екстракта. Ако се утврди, да прелаз боје бива између 18 и 20 см<sup>3</sup>, онда се пуни екстрактом нова серија цеви у које се додаје 18, 18,5, 19, 19,5 см<sup>3</sup>, па се поступа на горе описани начин док се не утврди тачан број см<sup>3</sup> при коме се дешава прелаз боје. Тај прелаз тј. крај титровања огледа се у боји нитробензола која треба да буде још жућкаста а не црвенкаста. При извесној увежбаности грешке не могу бити веће од 0,2—0,3 см<sup>3</sup>.

#### **Могућност конзервсања шипака и њиховог искоришћења у том стању као витаминског извора.**

Позната је чињеница, да се шипци могу лако конзервирати сушењем. Да би испитали како се најрационалније врши сушење и како се креће садржај витамина током самог сушења, поступано је на следећи начин.

**а) Сушење шипака на ваздуху.** Концем новембра узето је око 1 кгр. шипака, очишћено од изгњечених, трулих и прљавих зрна, разастрто по једном картону и остављено на умерено топлом и промаховитом месту уз чешће превртање. До почетка марта шипци су били још врло мало мекани, са почетком лета потпуно тврди и суви. У оба случаја меснати део се могао лако одвојити од семења. При испитивању количине витамина С у шипцима за време сушења утврђено је, да се иста испочетка привидно повећава (услед губитка воде) а затим смањује; ипак то смањивање не бива рапидно тако, да и у потпуно сувом стању шипци садрже, према пореклу и начину сушења, још увек 20—30% првобитне количине витамина.

**б) Сушење шипака у вакуум-у.** С обзиром на раније изложено, да се највећа количина витамина С налази у полузрелим (затворено црвеним, тврдим) шипцима, ми смо покушали да их конзервишемо сушењем у том стадиуму, и то при смањеном притиску (у ексикатору) да би тиме убрзали

одвајање воде а сачували, колико је више могуће, садржај витамина. За ову сврху узети су шипци са просечним садржајем витамина 6 мгр./гр. и сушени у вакуум-ексикатору на  $t^{\circ}$  од  $45^{\circ}$  за време од око 30 часова. При том су шипци изгубили воде око 38% од првобитне тежине и постали смежурани и тврди, дакле конзервисани. Осушени меснати делови садржали су витамина 8,1—8,3 мгр./гр.

Очигледно је, да је ово привидно повећавање витаминског садржаја ишло на рачун изгубљене воде. Према томе, оваквим начином сушења шипака њихов садржај витамина С, бар за то време није се променио. Међутим после 8 месеци чувања у ексикатору (са  $\text{CaCl}_2$ ) исти шипци изгубили су још око 12% од своје тежине, док су меснати делови садржали 5,6—5,8 мгр/гр витамина С. Пошто су шипци губитком воде који износи око 50% од првобитне тежине шипака практично изгубили сву влагу а количина витамина у граму суве материје остала је приближно иста као и у сировој материји (5,8—6 мгр) значи, да је овим дужим стајањем већ конзервисаних шипака ипак изгубљено око 50% витамина.

Из предњег се види, да се конзервисањем не може одржати првобитна количина витамина у шипцима за неограничено време; ипак горе описаним начином сушења остаје у конзервисаним шипцима витамина око два пута више но у онима који су сушени на ваздуху.

Практична вредност конзервисања шипака лежи у томе што шипци, који се појављују на тргу од половине октобра до конца новембра, у колико одмах не буду прерађени, могу се лако конзервисати и преко целе зиме корисно употребљавати за справљање пекмеза, чајева и др.

## ИСПИТИВАЊЕ ШИПАКА И ПЕКМЕЗА.

### А. Испитивање шипака свежих и конзервисаних.

- 1) Садржај витамина С у шипцима из околне Београда и Земунa<sup>10)</sup>.

Према подацима из литературе<sup>11)</sup> види се, да шипци могу садржавати око 500—1400 мгр витамина С у 100 гр.

<sup>10)</sup> Види бројне податке на стр. 146. <sup>11)</sup> Die Vitamine... стр. 272.

материје тј. око 5—14 мгр/гр. Да би утврдили колико витамина С садрже домаћи шипци, вршена су испитивања на шипцима из околине Београда и Земуна и то на материјалу онаквом, какав је набављен са трга тј. мешавина потпуно меких (зрих) полумеких и тврдих зрна. При испитивању утврђено је следеће:

а) У домаћим шипцима варира количина витамина С у врло широким границама. Тако било је примерака који су садржали свега 0,54 мгр. витамина у 1 гр. меснатих делова<sup>12)</sup>, док су други садржали у истој количини и до 10 мгр.;

б) плодови дивљих ружа садржали су редовно знатно веће количине витамина но они питомих;

в) највећу количину витамина садрже полузрели<sup>13)</sup> шипци, чији меснати делови садрже од 4,4—9,9 мгр.;

г) семење (у самој ствари прави плодови руже) садржи сразмерно мало витамина: између 0,1—0,6 мгр.

Од интереса је било даље утврдити, како је витамин С распоређен у појединим деловима једног зрна шипка. У ту сврху извршена су претходно мерења на неколико зрнеља једне партије шипака из околине Београда и при том утврђено, да меснати делови без покожице чине око 58,5% плода; сама покожица износи око 5,5%, семење око 34% а врхови плода око 2%. Затим је у зрнима ове исте партије вршено одређивање витамина у појединим деловима и при том утврђено следеће: у 1 гр. меснатих делова са покожицом било је 1,53—1,54 мгр. витамина; у 1 гр. меснатих делова без покожице 1,66 мгр., у 1 гр. покожице 1,19—1,30 мгр.; семење: 0,14—0,19 мгр.

## 2) Испитивање конзервисаних (сувих) шипака.

Да би се утврдило колико конзервисани шипци садрже још витамина С, испитивани су шипци стари 1 годину из околине Београда и стари 2 године из околине Беле Цркве. У оба случаја конзервисани су потпуно зрели плодови дужим сушењем на ваздуху. Приликом испитивања утврђено је, да меснати делови првих садрже 1,01—0,97 мгр. витамина,

<sup>12)</sup> Сви подаци у будуће односиће се на 1 гр. материје. <sup>13)</sup> Под полузрелим шипцима подразумевају се они, који су потпуно поцрвенели, али су им меснати делови још тврди.

док семење садржи свега 0,18—0,19 мгр. Други, старији шипци показивали су овакав садржај витамина: месо 0,52—0,56, семење 0,09—0,12 мгр. Доцније биће показано, како се из ових шипака може справљати пекмез и колики је његов витамински садржај.

3) Утицај стања зрелости шипака на садржај витамина С.

Да би се утврдило како се креће садржај витамина са зрењем плодова, испитивани су зелени, полузрели и потпуно зрели плодови једног истог ружиног цбуна као и случајни примерци. Испитивања су показала следеће: 1) Зелени шипци садрже сразмерно врло мало витамина С. Плодови питомих ружа садрже између 0,2—0,6 мгр. витамина. Нешто више витамина има у плодовима дивљих ружа и то од 1,2—1,5 мгр. 2) Полузрели шипци садрже највећу количину витамина и то: плодови питомих ружа садрже знатно мање витамина но плодови дивљих ружа. У меснатим деловима првих је утврђено око 1—1,2 мгр., док се количина витамина у другима кретала између 4,5—10 мгр. 3) Зрели (мекани) шипци садржали су знатно мању количину витамина но полузрели; у зрелим плодовима питомих ружа количина витамина износила је од 0,5—1 мгр., док се код плодова дивљих ружа кретала између 1,5—2 мгр.

Из предњег се види, да количина витамина С у шипцима расте поступно са зрењем истих, достиже један максимум а затим опада. То опадање иде до извесног минимума (просечно 1 мгр.). Затим наступа једно стационарно стање, потом се количина витамина привидно полако повећава за 20—30%, па и до 100% према стању сушења истих тј. губитку воде да би у сувом стању шипака затим даље полако опадала.

Следећи аналитички подаци најбоље приказују кретање количине витамина С у шипцима према стању зрелости истих <sup>14)</sup>:

1) шипци потпуно зелени: 1 гр. меслате материје садржи	1,35—1,44	мгр
2) „ зелени, мало поцрвенели	1,98—2,07	„
3) „ мање зелени, јасније црвени	2,70—2,79	„
4) „ јасно црвени	3,33—3,42	„
5) „ затвореније црвени	3,60—3,64	„

<sup>14)</sup> Испитивани шипци добављани су из Кошутњака.

6)	затворено црвени (још тврди)	5,40—5,45
7)	затворено црвени (у стању омекшавања)	4,70—4,75
8)	зрели, мекани	3,0 —3,05

### Б. Испитивање пекмеза од шипака.

У претходном одељку показано је колико витамина С садрже шипци из околине Београда у свежем и осушеном стању. У овом одељку износимо други део наших испитивања, наиме:

1) колико витамина С садрже пекмези од шипака справљени на обичан, домаћи, начин;

2) да ли би и како требало рационалније справљати пекмез од шипака, да би у њега ушла што већа количина витамина;

3) како се може справљати пекмез од конзервисаних шипака и колики је његов витамински садржај.

а) **Испитивање готових пекмеза.** Домаћи пекмез од шипака справља се, укратко описано, на следећи начин: шипци очишћени од врхова, петељака и др. нечистоће и опрани ставе се у суд са доста воде и кувају дотле, док се не претворе у кашу. Иста се још у врућем стању гњечи (пасира) кроз грубу цедиљку (алу) да би се пире одвојио од семења а делом и покожице. Затим се пире, према потреби, разблажи водом и цеђењем кроз густо платно одвоји од финих длачица. Потом се у исти додаје потребна количина шећера (сахарозе) и кува, уз мешање, до густе конзистенције. Очигледно је, да такав начин справљања пекмеза не изгледа рационалан, јер се материјал и сувише дуго кува (по неколико часова) а мешањем остаје дуго у додиру са ваздухом, па би се могло претпоставити да највећи део витамина С бива при том уништен. Међутим следеће анализе показују да се по кувању ипак сачува знатна количина витамина С.

1) Домаћи пекмез справљен на горе описани начин, гушће укуван, стар 1 годину, садржао је у 1 гр. масе 0,45 мгр. витамина С.

2) Домаћи пекмез стар око 2 месеца, ређи (са око 70% воде) справљен на горе описани начин од мешавине тврдих и меких, потпуно зрелих, шипака, са просечним садржајем 3,3 мгр. витамина, садржао је 0,95 мгр. витамина.

3) Домаћи пекмез стар 3 месеца густе конзистенције,



справљен са више шећера а куван кратко време, са око 32% воде, садржао је 1,06 мгр. витамина С.

4) Пекмез фабрике С. врло густо укуван, са око 25% воде, садржао је свега 0,14 мгр. витамина.

**Израчунавање.** Пошто у овим случајевима није спроведено конзеквентно квантитативно одређивање свих потребних саставница почев од сирових шипака па до пекмеза, то се из резултата испитивања а с обзиром на мерења изнета на стр. 141 могу извести само приближни закључци.

За пример узмимо пекмез под 2). Под претпоставком да је употребљен 1 кгр. шипака, да од тога отпада 60% на меснате делове, као и да је у 1 гр. истих било просечно 3,3 мгр. витамина, садржали су меснати делови употребљених шипака укупно 1980 мгр. витамина С.

С обзиром да се из 1 кгр. шипака добија око 1 кгр. пекмеза нормалне конзистенције, као и да је овај пекмез био нешто ређи, можемо претпоставити да је количина пекмеза из 1 кгр. шипака износила око 1,2 кгр.. У граму истога утврђено је 0,95 мгр. витамина. Према томе, цела количина пекмеза садржала је 1140 мгр. витамина тј. 57,5%. Из овога се закључује да је дугим кувањем овде изгубљено око 40% витамина С.

**Закључак.** Из горе наведених резултата види се, да при употреби приближно истих сировина, пекмез садржи у толико мање витамина, у колико је дуже куван као и у колико је старији.

**б) Покушај бољег справљања пекмеза.** Да би се из шипака превела у пекмез што већа количина витамина, модификовано је справљање у толико што је цеђење (пасирање) зрелих шипака вршено у хладном стању а кување пиреа са шећером сведено свега на 13—15 минута.

**1. Справљање.** Шипци потпуно зрели са просечним садржајем 1,5 мгр. витамина, протиснути су у хладном стању кроз густо сито и тиме пире одвојен од семења и највећег дела покожице и длака. Затим је узето на 15 гр. пиреа исто толико шећера, 45 см<sup>3</sup> воде и маса кувана свега 13 минута. Тежина готовог пекмеза била је 43,5 гр., ретке конзистенције. У 1 гр. овако справљеног пекмеза било је 0,5 мгр. витамина С.

**2. Справљање.** Зрели, потпуно мекани шипци са просечним садржајем витамина 1,66 мгр. протиснути су у хладном

стању кроз густо сито; од пиреа узето је 12 гр., додато исто толико шећера, 30 см<sup>3</sup> воде и кувано 12 минута. Тежина пекмеза износила је 30 гр.. Конзистенција истога била је нормална. Реакција на лакмус јасно кисела. 1 гр. пекмеза садржао је 0,7 mgr. витамина. Даљем кувањем пекмеза за ½ часа и поновним испитивањем утврђено је, да се количина витамина није променила.

**3. Справљање.** С обзиром да полузрели шипци садрже највећу количину витамина С, учињен је покушај да се и такви шипци прераде у пекмез. У ту сврху употребљени су потпуно тврди, јасно црвени шипци са садржајем витамина 2,6—2,7 mgr/гр. Спремање је извршено на следећи начин: 20 гр. меснатих делова + 50 см<sup>3</sup> воде кувано је 30 минута. Омекшала маса протиснута је кроз густо сито, при чему се добије 33 гр. пиреа. На ситу остаје знатна количина покожице (5,5 гр. тј. око 25%), што не би био случај, да је маса дуже кувана. На горњу количину пиреа додато је исто толико сахарозе, 65 см<sup>3</sup> воде и кувано свега 15 минута. Справљен пекмез тежио је 90 гр. Конзистенција истога била је ретка. У 1 гр. пекмеза утврђено је 0,40—0,45 mgr. витамина. Пекмез, иако израђен од шипака пре зелених но полузрелих, имао је доста пријатан укус, само се није дуго могао држати.

#### Израчунавања.

ад 1. У 15 гр. пиреа налазило се укупно 22,5 mgr. (15×1,5) витамина. Из те количине пиреа + шећера + воде добијено је 44 гр. пекмеза са укупном количином витамина 22 mgr. (44 × 0,5). Према томе, одржање витамина по справљању пекмеза било је око 100%.

ад 2. 12 гр. пиреа садрже 19,2 mgr. витамина. У добијеној количини пекмеза (30 гр) садржало се свега 21 mgr. витамина. И у овом случају види се да је искоришћење витамина око 100% (нешто мање или веће отступање од 100% тумачи се аналитичким грешкама).

ад 3. У 33 гр. пиреа било је 37,7 mgr. витамина 90 гр. пекмеза садржало је 36 mgr. витамина; према томе искоришћење витамина износи око 100%.

**Закључак.** Кад се упореди ови резултати са онима под а) види се: 1) да овим начином справљања прелази у пекмез

готово сва количина витамина шипака; 2) да су за справљање пекмеца највредноснији шипци тврди, затворено црвене боје; 3) да дужина кувања има утицаја на искоришћење витамина само у случају, ако исто сувише дуго траје; краће кување, до 45 минута, нема утицаја.

#### **в) Покушај справљања пекмеца из конзервисаних шипака.**

1) У ову сврху употребљени су прво шипци стари 1 годину са просечним садржајем витамина С 1 mgr/гр. Справљање пекмеца извршено је на следећи начин: 15 гр. материјала ослобођеног од семења дигеровано је са 30 см<sup>3</sup> воде на воденом купатилу на t° од 50—60° за време до ½ часа. Затим је кашаста маса прогњечена кроз густо сито, при чему ју добијено 20 гр. пиреа и 15 гр. чорбе. У ту масу додато је 20 гр. шећера, 25 см<sup>3</sup> воде и кувано 15 минута. Количина готовог пекмеца износила је 55 гр. Пекмез је био нешто тамније боје али пријатног укуса и ни по чему се није разликовао од пекмеца справљеног од свежих шипака. Испитивањем истог утврђено је да се у 1 гр. масе садржи 0,30 mgr. витамина С.

2) Друга једна проба вршена је са 15 гр. материјала, само је дигеровање извршено са 0,2% сирћетном киселином, остали поступак био је као и горе. Количина пекмеца износила је 57 гр.; 1 гр. је садржао 0,35 mgr. витамина С.

3) У исту сврху употребљени су и шипци стари 8 месеци, конзервисани у вакуум-у. За справљање пиреа узето је 9 гр. суве меснате материје (са 5,6—5,8 mgr/гр. витамина) и дигеровано са 30 см<sup>3</sup> воде на воденом купатилу за време од 30 минута. Затим је маса пропасирана кроз густо сито и добијено 20 гр. пиреа. За справљање пекмеца поступано је као и у пробама под 1) и 2) тј. на 20 гр. пиреа узето је 20 гр. шећера, 25 см<sup>3</sup> воде и кувано 15 минута. Количина добијеног пекмеца износила је 42,6 гр. У 1 гр. истога утврђено је 0,88—0,93 (просечно 0,9) mgr. витамина.

#### **Изрчунавања.**

ад 1) Узето 15 гр. сувих меснатих делова шипака à 1 mgr. = 15 mgr. витамина; добијено 55 гр. пекмеца à

0,3 мгр. = 16,5 мгр. витамина. Искоришћење витамина око 100%.

ad 2) Употребљена иста количина материјала тј. садржај витамина = 15 мгр.; добијено 57 гр. пекмеза à 0,35 мгр. = 19,95 мгр. витамина. И у овом случају искоришћење витамина је 100%.

ad 3) У 9 гр. сувих меснатих делова шипака à 5,7 мгр. садржало се укупно 51,3 мгр. витамина; у добијених 42,6 гр. пекмеза à 0,9 мгр. било је свега 33,4 мгр. витамина. У овој проби искоришћење витамина је нешто мање, око 75% (тачно 74,8%).

**Закључак.** Као што се из предњих података види, и при искоришћењу конзервисаних шипака за справљање пекмеза (а и за другу употребу), количина витамина С остаје сачувана тј. прелази готово квантитативно у пекмез под условом, да кување не траје сувише дуго и да се за справљање употребе шипци конзервисани на начин под б) (стр. 143).

### ОПШТИ ЗАКЉУЧЦИ.

Из свега до сада изложеног могли би се извести следећи закључци:

#### а) За шипке.

1) Шипци дивљих ружа садрже више витамина С но они питомих;

2) У односу на разне стадиуме зрелости шипака, највећу количину витамина С садрже полузрели, тврди, затворено црвени шипци;

3) Шипци дивљих ружа из околине Београда и Земуна, полузрели, садрже од 4,5—10 мгр./гр. витамина С.

4) Шипци се врло лако могу конзервисати. Конзервисањем (сушењем) губе исти око 50—80% свог садржаја витамина у току једне године; крајем друге године овај губитак је још већи. Према томе, практичне користи од конзервисаних шипака може се имати само у првој години конзервисаног стања;

5) Да би конзервисани шипци садржали што већу количину витамина С, треба свеже шипке конзервисати у полузром стању, по могућству за што краће време и при ниској температури.

6) С обзиром да шипци и са мањом количином витамина С садрже истога у полузрелом стању око 5 гр. по килограму, могли би се корисно употребити као извор за снабдевање ширих народних слојева витамина С, истина не у сировом, већ у прерађеном стању; ово у толико пре, што шипци дозревају у октобру кад је већ прошло време другим изворима (поврћу, воћу) који су богати витамином С као и што се и у конзервисаном стању могу употребити у исту сврху.

### б) За пекмез од шипака.

1) Ако се жели добити пекмез богат витамином С, треба га справљати из полузрелих (тврдих, затворено црвених) шипака;

2) Начин справљања пекмеза има утицаја на одржавање количине витамина С шипака, свежих или конзервисаних. У колико се материјал дуже кува, у толико је већи губитак витамина. Краћа кувања (па и до  $\frac{3}{4}$  часа укупно) немају разорно дејство на витамин;

3) При уобичајеном, домаћем начину спремања пекмеза изгуби се око 40—60% па и до 80% витамина; по скраћеном начину справљања прелази у пекмез готово целокупна количина витамина из шипака.

4) Пекмез нормалне густине (тј. ни сувише редак, ни сувише густо укуван) треба % садржати толико витамина С, да она његова количина која је потребна да се њоме премаже једна кришка хлеба, а то је 30—50 гр., садржи у себи око 50 мгр. витамина (дневна потреба људског организма) тј. да сваки грам пекмеза садржи 1—1,5 мгр. витамина. Веће количине пекмеза (100—150 гр.) са мањим садржајем витамина не би долазили у обзир, јер их организам не би радо свакодневно примао а сем тога такво снабдевање организма витамином С било би и скупо.

5) Пекмез справљен од конзервисаних шипака не изостаје, по укусу, ништа од онога справљеног од свежих шипака. Ако се његово справљање врши по скраћеном поступку од рационално конзервисаних шипака, не сувише старих, онда се и по садржају витамина С овакав пекмез приближује оном справљеном од свежих шипака.

## АНАЛИЗЕ.

### I. Зелени шипци.

#### а) Плодови питомих ружа.

- 1) Округли, крупни, башта А. Рајхелт, Земун. Месо: 0,54—0,65 мгр. Семење: 0,09—0,10 мгр.
- 2) Овални, крупни, факултетска башта, Земун. Месо: 0,17 мгр. Семење: 0,06—0,07 мгр.
- 3) Округли, крупни, приватна башта, Београд: Месо: 0,18—0,22 мгр.

#### б) Плодови дивљих ружа.

- 1) Дугуласти средње величине, околина Београда: Месо: 1,35—1,45 мгр.
- 2) Дугуласти средње величине, окол. Беогр.: Месо: 1,35—1,44 мгр.
- 3) Дугуласти средње величине, врло мало црвени с једне стране, околина Београда: Месо: 1,98—2,07 мгр.

### II. Полузрели шипци.

#### а) Плодови питомих ружа.

- 1) Округли крупни тешки око 8 гр., башта А. Рајхелт, Земун. Месо: 1,09—1,14 мгр. Семење: 0,16 мгр.
- 2) Овални крупни, тешки око 2,5 гр., факултетска башта, Земун. Месо: 0,9 мгр. Семење: 0,12 мгр.
- 3) Округли ситни, тешки око 0,5 гр. од руже пузавице, приватна башта, Београд: Месо: 1,01 мгр. (шипци садрже око 69% меса и 31% семења).

#### б) Плодови дивљих ружа.

- 1) Дугуласти, средње величине, околина Земуна. Месо: 9,8—9,9 мгр. Семење: 0,63—0,67 мгр.
- 2) Овални, мешане величине, околина Земуна. Месо: 4,4—4,5 мгр. Семење: 0,22 мгр.
- 3) Дугуласти, мешане величине, околина Београда. Месо: 5,8—6,3 мгр. Семење: 0,36—0,38 мгр.
- 4) Дугуласти, крупнији, окол. Беогр.: Месо: 6,17 мгр.  
Исти шипци конзервисани уз евакуисање на 45° (при чему губитак воде износи 38% од тежине плодова): Месо: 8,1—8,3 мгр.  
Исти шипци после 8 месеци чувања у ексикатору (при чему губе од тежине још 12%): Месо: 5,6—5,8 мгр.
- 5) Дугуласти ситнији, околина Београда: Месо: 5,58—5,76 мгр.
- 6) Дугуласти средње величине, отворено црвене боје, околина Београда. Месо: 2,6—2,7 мгр. Семење: 0,13 мгр.
- 7) Дугуласти већи, тек слабо поцрвенели, окол. Беогр.: Месо: 2,92—3,06 мгр.
- 8) Дугуласти осредњи, слабо црвени, околина Београда: Месо: 2,70—2,79 мгр.
- 9) Дугуласти већи, јасно црвени, окол. Беогр. Месо: 3,33—3,42 мгр.

- 10) Дугуљаст велики, затвореније црвени, окол. Беогр. Месо: 3,60—3,64 мгр.
- 11) Дугуљасти још тврди, затворено црвени, окол. Беогр. Месо: 5,40—5,45 мгр.
- 12) Округли, тешки око 2 гр. тврди, црвени, са Копаоника: Месо: 8,2—8,3 мгр.

### III. Зрели шипци.

#### а) Плодови питомих ружа.

- 1) Округли крупни, башта А. Рајхелт, Земун. Месо: 0,95—0,99 мгр.
- 2) Овални крупни, факултетска башта, Земун: Месо: 0,47 мгр.

#### б) Плодови дивљих ружа.

- 1) Овални, мешане величине, окол. Земуна: Месо: 1,5—1,6 мгр. Семење: 0,11—0,12 мгр.  
Исти шипци, смежурани (у стадиуму сушења): Месо: 1,8—1,9 мгр. Семење: 0,11—0,13 мгр.  
Исти шипци, суви: Месо: 1,18—1,19 мгр. Семење: 0,21—0,23 мгр.
- 2) Дугуљасти различне величине, окол. Земуна: Месо: 4,0—4,3 мгр. Семење: 0,11—0,13 мгр.  
Исти шипци 10 дана доцније: Месо: 3,0 мгр.  
Исти шипци још 3 дана доцније: Месо: 1,8—1,9 мгр.
- 3) Дугуљасти, ситнији, околина Београда: Месо: 1,66 мгр.
- 4) Дугуљасти затворено црвени, у стању омекшавања, околина Београда: Месо: 4,70—4,75 мгр.  
Исти шипци, потпуно меки (5 дана доцније): Месо: 3,0 мгр.
- 5) Округли, тешки око 2 гр. потпуно меки, са Копаоника: Месо: 2,9—3,0 мгр.

### IV. Конзервисани (суви) шипци.

- 1) Шипци стари 1 годину, окол. Беогр.: Месо: 0,97—1,01 мгр. Семење: 0,18—0,19 мгр.
- 2) Шипци стари 2 године, окол. Беле Цркве. Месо: 0,52—0,56 мгр. Семење: 0,09—0,12 мгр.

### V. Пекмези.

#### а) Пекмези справљени од свежих шипака.

- 1) Шипци од којих је справљен пекмез садрже у 1 гр. меса 1,5—1,54 мгр. витамина. Начин справљања пекмеза види на стр. 148. У 1 гр. пекмеза садржи се 0,47—0,50 мгр. витамина.
- 2) Шипци од којих је справљен пекмез садрже у 1 гр. меса 1,66 мгр. витамина. Начин справљања пекмеза види на стр. 148, 1 гр. пекмеза садржи 0,7 витамина.
- 3) Шипци од којих је справљен пекмез садржи у 1 гр. меса 3,3 мгр. витамина. Начин справљања пекмеза види на стр. 147, 1 гр. пекмеза садржи 0,95 мгр. витамина.

4) Пекмез справљен на домаћи начин, са више шећера, куван кратко време, са 32% воде садржи у 1 гр. масе 1,06 мгр. витамина.

5) Пекмез справљен на домаћи начин, куван дуго, стар 1 годину. 1 гр. масе садржи 0,45 мгр. витамина.

6) Пекмез (конзерва) фабрике С. садржи у 1 гр. масе 0,14 мгр. витамина.

б) Пекмези справљени од конзервисаних шипака.

1) Пекмез справљен од конзервисаних шипака старих 1 годину са 0,97—1,01 мгр. витамина у 1 гр. масе. Начин справљања пекмеза види на стр. 148, 1 гр. масе садржи 0,31 мгр. витамина.

2) Пекмез справљен од истих шипака као под 1), само мацерираних са 0,2% сирћетном киселином. Начин справљања исти као и горе. 1 гр. масе садржи 0,35 мгр. витамина.

3) Пекмез справљен од шипака конзервисаних у разређеном простору. Шипци из којих је справљен пекмез садрже у 1 гр. 5,6—5,8 мгр. витамина. Начин справљања пекмеза види на стр. 148, 1 гр. масе садржи 0,88—0,93 мгр. витамина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stepp, Kühnau, Schroeder: Die Vitamine und ihre klinische Anwendung, Verlag F. Enke 1939.

2. Seitz F.; Vitamine und Hormone, Verlag S. Hirzel 1939.

3. Haurowitz F.: Fortschritte der Biochemie III Teil. Verlag Th. Steinkopf 1938.

4. Bomskov Ch.: Methodik der Vitaminforschung, Verlag G. Thieme 1935.

5. Gstirner F.: Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden, Verlag F. Enke 1939.

6. Schulz F.: Grundriß der chemischen Physiologie. Verlag, G. Fischer 1938.

7. Revue des progrès thérapeutiques 1939—1940.

8. Brockhans, Konversationslexikon 1923—1934.

9. Poulsson, Lehrbuch der Pharmakologie, Verlag S. Hirzel 1937.

Хемиска Лабораторија Пољопривредно-Шумарског факултета Универзитета у Београду.

Јули 1940 год.

Примљено 19 октобра 1940 год.

### Zusammenfassung.

#### Über den Vitamin-C-Gehalt der Hagebutten und deren Muse

von

R. Bessarić und J. Rikowski.

Die Versorgung des menschlichen Organismus mit der nötigen Vitamin-C-Menge in den Sommermonaten ist unschwer,



insbesondere hierzulande, da dem Volke billige und vitamin-C-reiche Lebensmittel wie Gemüse, Früchte usw. zur Verfügung stehen. Anders im Winter; da sind dem Volke nur Kartoffeln zugänglich, deren Vitamin-C-Gehalt mit dem Lagern langsam abnimmt sowie konserviertes Gemüse wie Sauerkraut, Paprika usw. Indessen ist der Wert dieser Lebensmittel als Vitamin-C-Versorger des menschl. Organismus recht zweifelhaft, da in rohem Zustand entweder gar nicht oder nicht in so beträchtlicher Menge genossen werden können, um den Vitamin-C-Bedarf des Organismus zu decken. Außerdem geht durch die Zubereitung dh. durch längeres Kochen ihr Vitamingehalt fast ganz verloren.

Aus diesem Grunde wurde die Aufmerksamkeit der Autoren auf die Hagebutten gelenkt, die Scheinfrüchte der wilder Rose sind, die in großen Mengen allerorts gedeihen, vitamin-C-reich sind, jedoch bis jetzt, abgesehen von ihrer geringen Verwendung zur Musbereitung, als Vitamin-C-Spender nicht beachtet wurden.

Das Ziel dieser Arbeit war zweierlei: einerseits festzustellen, wieviel C-Vitamin die Habegutten aus unmittelbarer bzw. fernerer Umgebung Beograd's enthalten; andererseits zu prüfen wieviel C-Vitamin die nach häuslicher Art zubereiteten Muse enthalten sowie die Zubereitungsbedingungen zu ermitteln, unter welchen das C-Vitamin der Hagebutten in maximo in das Mus übergeführt werden kann.

### a) Untersuchung der Hagebutten.

Es wurde insgesamt 20 Fruchtarten der wilden, halbwilden und kultivierten Rosen in verschiedenen Stadien der Reife untersucht. Dabei ist folgendes festgestellt worden:

1) Unreife (grüne Früchte) enthalten am wenigsten C-Vitamin; ihr Vitamin-C-Gehalt bewegt sich zw. 0,2—0,6—1,5 mgr. pro gr. Fruchtfleisch.

2) Am meisten C-Vitamin enthalten halbreife (harte, hell- und besonders dunkelrote) Früchte. Ihr Vitamin-C-Gehalt wurde, je nach der Art, zw. 4,5—6—10 mgr pro gr. Fruchtfleisch festgestellt.

3) Einen mittelmäßigen Vitamin-C-Gehalt besitzen die reifen (weichen) Früchte und zwar von 1,5—4 mgr pro gr. Fruchtfleisch.

4) Die Samen der Früchte, eigentl. die wahren Rosenfrüchte enthalten, unbeachtet ihrer Reife, durchschnittlich 0,1—0,7 mgr. Vitamin.

5) Mit fortschreitendem Eintrocken reifer Früchte. erhöht sich infolge des Wasserverlustes, vorübergehend ihr Vitamingehalt um einige %; dieser Aufstieg erreicht in kurzer Zeit seinen Höhepunkt und von da an beginnt eine zwar langsame aber ständige Abnahme des Vitamin-C-Gehaltes infolge seiner wahrscheinlichen Zersetzung.

6) Getrocknete (konservierte) Hagebutten, 1—2 Jahre alt, enthielten 0,97—1,01 mgr bzw. 0,52—0,56 mgr. Vitamin pro gr. Fruchtfleisch, was einen Verlust gegenüber dem Vitaminstand frischer Hagebutten von 60—80% darstellt.

7) Es wurden Versuche angestellt, halbreife, dunkelrote Hagebutten in luftverdünntem Raume bei niedriger  $t^{\circ}$  rasch zu trocknen. Dabei wurde anfangs, wie oben, durch fortschreitende Entwässerung eine Erhöhung des Vitamin-C-Gehaltes festgestellt, dann eine Abnahme, die jedoch nach 8-monatlichem Lagern etwa 50% der ursprünglichen Menge ausmachte.

#### **b) Untersuchung der Muse.**

Zuerst wurden Muse verschiedenen Alters (von 2 Monaten bis 1 Jahr alt) untersucht, die nach häuslicher Art zubereitet worden sind. Diese Art der Zubereitung besteht in langem Digerieren der Früchte sowie längerem Kochen des durch Passieren der weichgekochten Hagebutten erhaltenen Breies. Der ganze Kochprozeß beträgt 5—6 Stunden. Es ist begreiflich, dass infolge dieses Umstandes der größte Teil des Vitamins verloren geht. So enthielt z.B. ein, nach oben beschriebener Weise zubereitetes Mus, 1 Jahr alt, 0,45 mgr Vitamin pro gr. Masse. Ein anderes, 2 Monate alt. 0,95 mgr. Dieses Mus wurde aus den Hagebutten die 3,3 mgr. Vitamin enthielten, zubereitet. Wieder ein anderes, 3 Monate alt, enthielt 1,06 mgr. C-Vitamin. Endlich das Mus der Konservenfabrik S. enthielt pro gr. Masse nur 0,14 mgr. Vitamin. Bei allen diesen Musen betrug die Vitamin-C-Ausbeute höchstens 20—30% der ursprünglichen Menge.

Des weiteren wurden Versuche zu einer verbesserten Muszubereitung angestellt. Diese bestand darin, dass reife Früchte kalt durchpassiert, halbreife mit Wasser nur soweit diegeriert wurden, bis sie zum Passieren geeignet waren. Der so erhaltene

Brei wurde dann mit Saccharoselösung (1 Teil Zucker auf 1 Teil Brei) kurze Zeit (12—15 Min.) gekocht und dadurch ein Mus normaler Konsistenz erhalten. Der ganze Kochprozeß soll  $\frac{3}{4}$  Stunden nicht überschreiten. Bei solcher Zubereitungsart ist fast die ganze Vitamin-C-Menge im Mus erhalten geblieben.

**Beispiel.** Reife Hagebutten mit 1,66 mgr. Vitamingehalt wurden kalt durchpassiert, von dem Brei 12 gr. genommen und mit ebensoviel Zucker sowie 30 gr. Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht. 1 gr. Mus enthielt 0,7 mgr. Vitamin, was einer Ausbeute von fast 100% entsprach.

Schließliich wurde Probe unternommen, aus getrockneten (konservierten) Hagebutten ein Mus zu bereiten. Dabei wurde so verfahren, dass die getrockneten, von Samen befreiten Fleischteile (rostfreies Messer!) im Wasserbade bei einer  $t^{\circ}$  von 50—60° ca 30 Min. mit Wasser digeriert waren. Die weiche Masse wurde dann durch ein Seidensieb durchpassiert und der erhaltene Brei mit entsprechendem Quantum Zuckerlösung weitere 15 Min. auf dem Drahtnetz gekocht. Vitaminausbeute war fast 100%..

Bei einer anderen Probe wurde das Digerieren der Hagebutten mit 0,2% Essigsäure durchgeführt, jedoch konnte dadurch keine nennenswertere Erhöhung der Vitaminausbeute erzielt werden.

Auch die in luftverdünntem Raume getrockneten, halbreifen, Hagebutten wurden in obenbeschriebener Weise zur Musbereitung verwendet. Die Vitaminausbeute betrug etwa 75%.

Aus dem oben dargelegten ist ersichtlich, dass vitamin-C-reiche Muse (mit 1—1,5 mgr. und mehr Vitamin pro gr. Masse) am besten aus halbreifen (dunkelroten, harten) oder aus den in diesem Zustande getrockneten (konservierten) Hagebutten durch kurzes Kochen (nicht über  $\frac{3}{4}$  St.) zubereitet werden können. Ein Brotaufstrich mit so vorbereitetem Mus sichert dem menschl. Organismus die tägliche Vitamin-C-Bedarfsmenge.

Aus dem Chem. Laboratorium der Forst- und Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität in Beograd.

Juli 1940.

Eingegangen 19-X-1940.

**Адиција засићених угљоводоника на двогубу везу  
незасићених угљоводоника у присуству  
алуминиум-хлорида**

— Претходно саопштење —

од

**С. Љ. Јовановића и А. М. Пујићеве.**

Алкиловање парафина помоћу олефина детаљно је проучавао В. Ипатијев са сарадницима<sup>1)</sup>. Они су радили с парафинима од бутана до додекана, сматрајући да је реакција за парафине општа с изузетком метана и етана, који дотада још нису алкиловани, и да су олефини којима се може алкиловати: етилен, пропилен и бутилен. Олефине веће молекулске тежине нису употребљавали.

Питање да ли и једињења с двогубом везом и већом молекулском тежином могу адирати засићене угљоводонике је не само од теориског значаја већ и од велике практичне важности. Катран наших шкриљаца даје у главном уља малог вискозитета и великог јодног броја. Оваква уља не долазе у обзир као мазиво, али можда би могла да послуже као добра сировина за синтезу уља за мазиво, ако би ова реакција ишла, а нарочито, ако би се могли употребити разни угљоводоници.

Полазећи од уља с великим јодним бројем добили смо уље чији је јодни број незнатан и коме се просечна молекулска тежина приметно повећала.

Смањење јодног броја и повећање молекулске тежине може потицати: 1) од полимеризације; 2) да су незасићена једињења наградила адициона једињења с алуминиумхлори-

---

<sup>1)</sup> Ipatieff, Grosse, Pines u. Komarewsky, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 913 (1938).

дом те на тај начин просто елиминована из уља, и 3) од адиције засићених угљоводника на двогубу везу.

Полимеризација је искључена због тога што би се у том случају просечна молекулска тежина морала много више повећати и што смањивање јодног броја не би могло бити толико велико колико је у нашем случају.

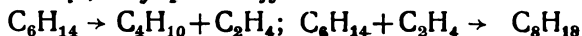
Случај под 2) није вероватан, јер би уље које морамо сматрати смесом разних једињења требало да садржи, поред засићених једињења веће молекулске тежине, сва незасићена једињења у облику једињења знатно мањих молекулских тежина. Ово не изгледа много вероватно због тога што је узета фракција с релативно уским интервалом кључања. Због овог као и још неких других индикација ми искључујемо ову могућност.

Према томе смањивање јодног броја и повећање молекулске тежине треба приписати адицији засићених угљоводника на двогубу везу.

Адиција угљоводника могла се вршити на два начина:

- 1) аутодеструктивним алкиловањем и
- 2) да је уље просто адирало засићене угљоводнике из додатог нормалног бензина.

Под тз. аутодеструктивним алкиловањем Ипатијев подразумева на пр., ову реакцију



тј. да је као крајњи резултат награђен један виши и један нижи парафин. Овако награђени нижи парафин може се адирати и тако би се смањило и јодни број. Ова реакција није искључена, али нама изгледа да у овом случају реакција претежно иде тако што уље просто адирало састојке нормалног бензина. Због малих количина материје решење овог питања морали смо да одложимо, тако да засада остаје питање још отворено да ли је на двогубу везу адирани парафин, који потиче из самог уља или су адирани засићени угљоводници из нормалног бензина. Неоспорно је међутим утврђено да и незасићена једињења веће молекулске тежине могу да адирати, у присуству алуминиум-хлорида, засићене угљоводнике и да се тако добивају стабилна уља.

### Експериментални део

Уље с којим смо радили имало је ове особине:

У високом вакуму дестилује од	156°—200°C.
Парафина, садржи	1.5%
Тачка запаљивости	166°
Тачка мржњења	—11°
Просечна мол. тежина (бензол, криоскопски)	270
Јодни број	55
Вискозитет	$E_{20} = 2.32$ ; $E_{50} = 2.26$

Уље (40 гр.) растворено је у нормалном бензину\* (160 гр.). У трогрлом балону сићена је ова смеша сувим хлороводоником а затим уз благо загревање, стално уводећи гасовиту хлороводоничну киселину и енергично мешајући, унето је 6.3 гр. алуминиумхлорида. У току од 1 часа температура је повишена на 60° и увођење хлороводоничне киселине као и мешање продужено је, на тој температури, још један час, затим је реакциона смеша остављена да стоји 40 часова.

Реакциони производ састојао се из два слоја. Горњи слој је био мрко црвене боје и могао се лако одлити од доњег, густог слоја. Тежина доњег слоја била је 18 гр.

Горњи слој испиран је водом затим алкалајима, па опет водом, и онда је сушен. Пошто је отеран бензин и реакциони производи ниже тачке кључања, прво на обичном а затим под смањеним притиском, (1° купатила = 130°, притисак = 11 мм), добивено је 30.5 гр. отворено жутог уља ових особина:

Парафина садржи	1.3%
Тачка запаљивости	166.5°
Тачка мржњење	—11°
Просечна мол. тежина (бензол криоскопски)	314
Јодни број	3.74
Вискозитет	$E_{20} = 3.91$ ; $E_{50} = 1.98$

Ово уље није се променило за 11 месеци. После оволиког стајања поново му је одређен јодни број и молекулска тежина и нађено је да су остали непромењени (јодни број = 3.78, МТ = 318).

Све анализе извршила је г-ца Олга Ђурковић, хем. Уп-

\*) Нормални бензин узет је зато што нисмо могли набавити друге угљоводонике.

раве држ. монопола, на чему јој и овом приликом много захваљујемо.

### Извод.

Алкиловање парафина помоћу олефина детаљно је проучавао В. Ипатијев са сарадницима. Они су радили с парафинима од бутана до додекана, сматрајући да је реакција за парафине општа с изузетком метана и етана који дотада још нису алкиловани, и да су олефини којима се може алкиловати: етилен, пропилен и бутилен. Олефине с већом молекулском тежином нису употребљавали.

Ми смо радили са олефинима веће молекулске тежине и утврдили смо да и таква једињења могу адирати засићене угљоводонике у присуству алуминиумхлорида.

Хемијски институт филозофског факултета Универзитета у Београду и Лабораторија Одељења за течна гориво Управе држ. монопола.

### Résumé.

**Addition des hydrocarbures saturés à la double liaison des hydrocarbures non saturés en présence du chlorure d'aluminium.**

— Note préliminaire —

par

S. L. Yovanovitch et m-lle A. M. Pouitch.

V. Ipatieff avec ses collaborateurs a fait une étude approfondie sur l'alkylation des paraffines avec les oléfines. Ils ont fait des essais avec les paraffines à partir du butane jusqu'au dodécane. D'après les auteurs la réaction est générale pour toutes les paraffines excepté le méthane et l'éthane qui jusqu'à présent n'ont pas pu être alkylés. Les auteurs considèrent aussi que les oléfines qui peuvent alkyler sont: l'éthylène, le propylène et le butylène. Ils n'ont pas fait des essais avec les oléfines de poids moléculaire plus élevé.

Nous avons travaillé avec les oléfines de poids moléculaire élevé et nous avons constaté qu'on peut faire l'addition des hydrocarbures saturés en présence du chlorure d'aluminium, à la double liaison des oléfines dont le poids moléculaire est grand.

## **Kemijska analiza termalne vode u Vrnjačkoj Banji**

od

**Stanka Miholića**

Između starih masiva, od kojih se jedan prostire na području centralnog dijela istočnih Alpa, hrvatsko-slavonskog međurječja i sjeverozapadne Srbije, dok drugog čini gornjodinarska zona na zapadu, te rodopske mase na istoku, proteže se prelazna zona, duž koje se na mnogim mjestima javljaju ofiolitski eruptivi. Ta se prelazna zona pruža u svom sjevernom dijelu u sjeverozapadnoj Srbiji u pravcu NNW-SSE, skreće u srednjem dijelu u NW-SE pravac, da se u svom južnom dijelu, kojim rastavlja rodopsku od pelagonske mase, opet vrati u NNW-SSE pravac. Ova promjena pravca u vezi je s otporom, koji je orogenetskim pokretima u gornjoj kredi i tercijaru pružio pelagonski masiv, koji se javlja kod Peći, pa se onda proteže preko Šar-planine do u Tesaliju. Taj je masiv stvoren već prije gornje krede<sup>1)</sup>. Međutim bi se ta prelazna zona mogla produljiti i dalje prema sjeveru preko Save, jer tipične elemente: paleozoik, u koji je usađen kredin fliš i koji probijaju ofioliti nalazimo primjerice i u Fruškoj gori. Srednji i južni dio ove zone, koji u Kasandrinom zalivu ponire u Egejsko more, obično se nazivlje vardarskom zonom<sup>2)</sup>). Slična prelazna zona također obilježena ofiolitima dijeli gornjodinarsku zonu od hrvatsko-slavonskog međurječja.

U pogledu granica pojedinih masiva i prelaznih zona ne slažu se svi autori. Po E. Suess-u<sup>3)</sup> graniče Dinaridi na sjeveroistoku sa starim masivom rodopskim, koji se širi istočnom Srbijom i čiji se zadnji izdanak diže u blizini Zagreba. Na jugu

<sup>1)</sup> F. Kossmat, *Geologie der zentralen Balkanhalbinsel*, 1924, str. 34.

<sup>2)</sup> *Ibid.*, str. 171. <sup>3)</sup> E. Suess, *La face de la terre*, 3 (1), 450 (1921).



pak Dinaridi obuhvaćaju čitavu dolinu Vardara do Soluna, dok okolina Seresa, a možda i okolina Doirana pripadaju još rodopskom masivu <sup>4)</sup>. J. Cvijić <sup>5)</sup> drži, da su Kotlenik i Rudnik dijelovi prelazne zone rodopske mase, dok J. M. Žujović <sup>6)</sup> smatra i terene od Beograda na jug preko Kosmaja i Rudnika prelaznom zonom između rodopske mase i mlađjih nabora. F. Kosmat <sup>7)</sup> smatra otočne brdine sjeverozapadne Srbije i hrvatsko-slavonskog međurječja dijelom rodopske mase, čiji nastavak čine stara kristalinična područja istočnih Alpa u Štajerskoj <sup>8)</sup>, dok za Kopaonik drži, da spada u pogranično područje rodopske mase <sup>9)</sup>. Vardarska pak zona, koja je po F. Kosmat-u <sup>10)</sup> dio tonalitnog mediteranskog vijenca, čini granicu između gornjodinarske zone i rodopske mase. Ta je zona jako borana i prožeta mlađim intruzijama i eruptivima. Njeni se počeci javljaju već u sjeverozapadnoj Srbiji, nekoliko kilometara od Krupnja u vidu uske triadičke sinklinale uklopljene u paleozoik <sup>11)</sup>. U području Maljen-planine vardarska se zona proširuje. Javlja se kreda, koja transgredira preko starijih naslaga. Zona ide dalje Jelica-planinom, pa onda Kopaonikom. G. Wilson <sup>12)</sup> naprotiv smatra vardarsku zonu kao i jedan dio gorja u hrvatsko-slavonskom međurječju dijelom Dinarida, dok bi Fruška gora i brdine u sjeverozapadnoj Srbiji pripadale međugorju. Od Karpata dijeli Dinaride rodopska masa, koja se pruža do u blizinu Kosmaja. I po M. Lukoviću <sup>13)</sup> nema oštre granice između vardarske zone i gornjodinarske zone, dok područje sjeverozapadne Srbije i hrvatsko-slavonskog međurječja luči od rodopske mase kao prelaznu zonu prema panonskom basenu, koja u svojim općim geološkim odnosima mnogo nalikuje na gornjodinarsku zonu. L. Kober <sup>14)</sup> smatra crtu, koja ide južno od Pohorja između Drave i Save do ušća Drine, pa zatim vardarsku zonu, koja kod Soluna izbija na Egejsko more granicom Dinarida i međugorja. Kamniške Alpe činile bi po Kober-u zajedno sa gorjem u hrvatsko-slavonskom međurječju unutarnju

---

<sup>4)</sup> Ibid., str. 433. <sup>5)</sup> J. Цвијић, Геоморфологија, 1, 238 (1924). <sup>6)</sup> J. M. Жујовић, Општа геологија, 1923, str. 296. <sup>7)</sup> F. Kosmat, Geol. zentr. Balkan., str. 123. <sup>8)</sup> Ibid., str. 183. <sup>9)</sup> Ibid., str. 86. <sup>10)</sup> Ibid., str. 184. <sup>11)</sup> Ibid., str. 84. <sup>12)</sup> Геолошки анали балканског полуострва, 11 (2), 41 i Fig. 1. (1933) <sup>13)</sup> XV<sup>e</sup> Congrès international d'Hydrologie, de Climatologie et de Géologie Médicales, Belgrade, 1936, str. 543 i tabla 1. <sup>14)</sup> L. Kober, Der geologische Aufbau Österreichs, 1938, str. 148.

zonu Dinarida, koja od Cortina d'Ampezzo skreće prema istoku i jugoistoku. Jugozapadno od te zone ležala bi po L. Kober-u bosanska serpentinska zona, koja završava kod Karlovca i Zagreba, a predstavljala bi pokrov (bosnidi).

U pogledu starosti ofiolitičkih eruptiva prelazne zone također se razilaze mišljenja, ali se danas svi slažu u tome, da su ta eruptiva starija od gornje krede<sup>15)</sup>. O. Ampferer i W. Hammer<sup>16)</sup> stavljaju erupcije peridotita na Zlatiboru u paleozoik, a jednako pada po J. S. Tomiću<sup>17)</sup> pojava peridotitskog kamenja, iz kojeg je nastao serpentin Kotlenika, po svoj prilici takodjer u paleozoik, dok M. Gočanin na svojoj geološkoj karti serpentine u okolici Vrnjačke Banje označuje kao devon, vjerojatno po analogiji sa znatnim pojavama devonskih bazičnih eruptiva u variscičkom području<sup>18)</sup>. F. Kossmat<sup>19)</sup> pak navodi dokaze, iz kojih slijedi, da su ta eruptiva mlađa od triasa. Najvjerovatnije je, da pripadaju srednjoj i gornjoj juri, a možda još i donjoj kredi. Po V. K. Petkoviću<sup>20)</sup> serpentin je sigurno stariji od krede i senonski slojevi leže transgresivno preko serpentina, koji bi mogao biti samo gornjo-jurski ili stariji. Isto stanovište zastupaju i drugi geolozi (A. Brammell, G. Wilson).

Osim ofiolitskih eruptiva javljaju se u prelaznoj zoni u donjem miocenu i trahitičke i andezitičke erupcije<sup>21)</sup>, koje probijaju kredin fliš i paleozojske slojeve, a prate ih mjestimice znatna rudišta poglavito olova, manje cinka i vrlo malo bakra. Rudišta pokazuju dakle tipičnu mladu alpinsku metalizaciju. Ta se rudišta javljaju kod Novog Brda i Trepče, zatim dalje prema sjeverozapadu na Kopaoniku, pa na Kosmaju i Avali. Mi dakle vidimo, da su i ofioliti i andeziti vezani na istu zonu, pa se sad postavlja pitanje, ne radi li se tu o jednoj prastaroj tektonskoj zoni, duž koje su se u razno vrijeme opetovano javljale pukotine i rasjeline i ne proteže li se ta zona i dalje prema sjeveru, analogno poznatoj zoni Rajna-Oslo, koju nalazimo dalje prema zapadu. Erupcije trahita doista se javljaju u produženju gornje zone kod Budimpešte, pa u istočnoj Slovačkoj. Druga

---

<sup>15)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 16. <sup>16)</sup> Denkschriften Akad. Wiss. Wien, math. nat. Kl. 98, 11 (1921). <sup>17)</sup> J. C. Томић, Котленик, 1926. str. 2. <sup>18)</sup> F. Kossmat, Die mediterranen Kettengebirge, (2) 1926, str. 48. <sup>19)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 16. <sup>20)</sup> Геолошки анали балк. полуострва, 11 (1), 216 (1932). <sup>21)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 147.

linija trahitičkih i andezitičkih eruptiva prati bosansku serpentinu zonu, a ide i dalje od nje prema zapadu, gdje ih nalazimo kod Rimskih Toplica i Laškog, te kod Smrekouca istočno od Klamniških Alpa<sup>22)</sup>. Metalizacija ove zone mnogo je slabije izražena.

U pogledu orogenih pokreta u prelaznoj zoni moramo istaći, da najstariji utvrđeni pokreti pripadaju variscičkom orogenu<sup>23)</sup>. Ipak imamo osnovnog razloga, da pretpostavljamo u jugoistočnoj Evropi i mnogo starije pokrete. S. v. Bubnoff<sup>24)</sup> misli, da bi se u centralnom, kristaliničnom dijelu Balkana mogli nalaziti i prekambrijski kompleksi, ali pošto najstariji paleontološki određeni slojevi na Balkanu pripadaju siluru, ne može se eventualna prekambrijska orogeneza sa sigurnošću dokazati.

F. K o s s m a t<sup>25)</sup> naslućuje u tinjčevim škriljalcima Trojaci-serije, koji bi po njemu odgovarali sličnim škriljalcima u istočnim Alpama (Murtalske Alpe i Štajerske centralne Alpe), ekvivalente algonkijskim slojevima, koji se u Fenoskandiji i u Laurentiji javljaju kao krupni konglomerati. Ti se tinjčevi škriljanci javljaju kako u oblasti pelagonskog, tako i u području rodopskog masiva. Iz toga bi mogli da zaključimo, da je u vrijeme mladeg arhajskog orogena područje vardarske zone i dio rodopske mase bio pokrit morem, pa da u tom području tada nije bilo orogenih pokreta.

O. H. E r d m a n n s d ö r f e r<sup>26)</sup> proučavao je metamorfno-kamenja na zapadnoj granici rodopske mase (Prnar Dagh i Belašica). To kamenje F. K o s s m a t<sup>27)</sup> drži paleozojskim, a u njemu se javljaju u WNW pravcu milonitne zone mjestimice silificirane tako, da na nekim mjestima potsjećaju na skandinavski leptit. Po mišljenju E r d m a n n s d ö r f e r - ovom istraženi kristalinični škriljanci deformirani su prekrystalino t.j. njihova je tektonika starija od metamorfoze, koja je po K o s s m a t - u variscička.

Prvi sigurno utvrđeni orogeni pokreti spadaju u gornji karbon. Da u širem području Alpa dolaze jasni znaci variscičkih orogenih pokreta, o tome ne postoji danas već nikakova sumnja.

<sup>22)</sup> Ibid., str. 148. <sup>23)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 128. <sup>24)</sup> S. v. Bubnoff, Geologie von Europa, 1, 8 (1826). <sup>25)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 58. <sup>26)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. Wiss. phys. math. Kl. **32**, 576 (1929). <sup>27)</sup> Ber. math. phys. Kl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, **70**, 275 (1918).

Diskordancija, koja se gotovo redovno javlja izmedju donjeg perma i karbona i koja odgovara pojavi, koja je u variscickom gorju srednje Evrope vrlo raširena, ukazuje i na postojanje variscickih orogenih pokreta na Balkanu<sup>28)</sup>. Karnske Alpe sastoje se prema istraživanjima F. Heritsch-a<sup>29)</sup> iz variscicke podloge, u kojoj variscicki orogen obuhvaća slojeve od donjeg silura (ordovicij) do donjeg karbona i od alpskog orogena više kratogenog karaktera, koji obuhvaća slojeve od gornjeg karbona do triasa. Iste odnose kao u Karnskim Alpama imamo i dalje prema istoku. Tako na pr. u Košuti u Karavankama<sup>30)</sup> imamo također dva sistema: variscicki i alpski. I u Kamniškim Alpama imademo iste prilike. Dalje tok variscickog gorja leži po F. Kossma-t-u<sup>31)</sup> unutar pojasa, koji je kasnije bio poprištem alpskog orogena, ali ga možemo pratiti pomoću već pomenute variscicke diskordancije u istočnim Alpama, madžarskom gorju, u Banatu, istočnoj Srbiji, Macedoniji i Maloj Aziji. F. Kossma-t<sup>32)</sup> u svojoj skici mediteranskog gorja prikazuju tok variscickog orogena u jugoistočnoj Evropi tako, da jedna jača grana tog gorja sjeverno Sudeta skreće prema SSW, u području Karnskih Alpa zakreće prema SE ravnom crtom, koja bi od Fruške gore išla prema Halcidici, dok druga slabija grana obavića panonsku nizinu i jače je izražena tek u Banatskom gorju.

Alpska orogeneza konačno tako je očita u našem području, da se kod nje ne moramo dalje zadržavati, ali ćemo istaći, da svuda nalazimo tektonske pokrete još i u najnovije vrijeme. Kao posljednji pak znaci vulkanske djelatnosti javljaju se na čitavom Balkanskom poluostrvu, a jednako i oko eruptivnih zona panonske ravnice nebrojene terme i kiselice često porudane u termalne linije<sup>33)</sup>.

I širim područjem Vrnjačke Banje prolazi jedna takva termalna linija, koja obuhvaća ove mineralne vode<sup>34)</sup>: Vrnjačka Banja, Rudnici (Tabela I, 1), Crnšava Gornja (Tabela I, 2), Veluće (Tabela I, 3), Velika Vrbnica (Tabela I, 4), Trebotin (Tabela I, 5), Žarevo (Tabela I, 6), Pe-

<sup>28)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 55. <sup>29)</sup> F. Heritsch, Die Karnischen Alpen, 1936, str. 157. <sup>30)</sup> L. Kober, Der geologische Aufbau Österreichs, str. 156. <sup>31)</sup> F. Kossmat, Die Mediterranen Kettengebirge, str. 41. <sup>32)</sup> Ibid., Sl. 4. na str. 30. <sup>33)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 148. <sup>34)</sup> С. Радовановић, Подземне воде, 1897, str. 130 i Српски архив за цел. лекарство, 24, 178 (1922).

peljevac (Tabela I, 7), Lomnička kisela voda (Tabela I, 8), Dvorani (Tabela I, 9), Buci (Tabela I, 10) i Sezemče. Kako se iz analiza razabire, kemijski je karakter tih voda vrlo različit.

1. Rudinci. Analizirao M. T. Lecco. (Леко—Шчербаков—Јоксимовић, Лековите воде у Краљевини СХС, 1922, str. 214).
2. Crnišava Gornja. Analizirao M. T. Lecco. (Ibid., str. 229).
3. Veluće. Analizirao M. T. Lecco g. 1901. (Ibid., str. 148).
4. Velika Vrbnica. Analizirao M. T. Lecco g. 1901. (Ibid., str. 153).
5. Trebotin. Analizirali M. Nikolić i A. Zega g. 1899. Споменик Српске кр. акад., 40, 30 (1902).
6. Žarevo. Analizirali M. Nikolić i A. Zega g. 1905 (Леко—Шчербаков—Јоксимовић, Лековите воде, str. 166).
7. Perpeljevac. Analizirao M. T. Lecco. (Ibid., str. 204).
8. Lomnička kisela voda. Analizirali M. Nikolić i A. Zega g. 1900. (Споменик Српске кр. акад., 40, 33 (1902).
9. Dvorani. Analizirao M. T. Lecco g. 1893. (Леко—Шчербаков—Јоксимовић, Лековите воде, str. 162).
10. Buci. Analizirali M. Nikolić i A. Zega g. 1905. (Ibid., str. 147).

Stvoriti si točnu sliku geoloških odnosa u okolini Vrnjačke Banje iz dosta oskudnih podataka u literaturi vrlo je teško i to jedno zbog toga, što pojedini autori daju jednom te istom sloju potpuno različite nazive, a drugo i radi toga, što ne daju točne oznake mjesta, sa kojih su pojedini uzorci uzimani. Tako se paleozojski škriljavec zove: tinjčevim škriljavcem, filitom i glinenim škriljavcem, serpentin zove se kvarcitom, sericitom, dolomitom i antigoritom, a kretacejski fliš glinenim škriljavcem, pješčenjakom, laporom ili glinom.

Prve geološke podatke nalazimo kod S. A. W. v. Herder-a<sup>35</sup>). On spominje sive i crne glinene škriljavce, koje pokriva crvenkasti do blijedosivi laporasti pješčenjak, glina i konglomerati. Glinene škriljavce probija na više mjesta serpentin. Na kontaktu škriljavci su metamorfozirani. A. Boué<sup>36</sup>) navodi samo tercijarne i kvarterne naslage u dolini zapadne Morave. Kratku geološku karakteristiku Kopaonika daje J. Panchić<sup>37</sup>). Po njemu se Kopaonik sastoji iz gnajsa, tinjčevih škriljavaca i sienita. Samo se na dva mjesta javljaju uske grede

<sup>35</sup>) S. A. W. v. Herder, *Bergmännische Reise in Serbien ausgeführt im Jahre 1835*, 1846, str. 79. <sup>36</sup>) A. Boué, *Esquisse géologique de la Turquie d'Europe*. 1840, str. 73. <sup>37</sup>) J. Панчић, *Копанник и његово подгорје*, 1869, str. 7.

TABELA I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na	19.10	34.42	12.62	15.70	30.66	5.48	10.68	31.14	4.41	31.51
K					0.53	0.94		2.12		1.38
Li								0.03		
NH <sub>4</sub>					0.22			0.14	0.10	3.01
Ca	5.05	5.19	7.96	7.80	4.58	25.36	17.48	4.25	14.57	
Mg	8.77	2.15	13.61	11.70	3.69	4.98	7.66	2.56	5.09	0.82
Cl	15.76	0.67	1.15	430	7.21	0.82	3.39	4.59	4.90	3.95
SO <sub>4</sub>	24.26			4.15	2.99	0.05		6.83		32.28
S										0.01
CO <sub>2</sub>	25.63	55.94	61.01	54.78	48.73	57.73	56.13	47.15	35.63	25.25
SiO <sub>2</sub>	1.30	1.01	3.39	1.48	1.14	3.47		1.05	13.73	1.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.43		0.09	0.14	0.75		0.11		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.19	0.26		0.11	0.42	4.66	0.03	21.57	0.11
Salinitet (u 100 dje- lova vode):	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Slobodni CO <sub>2</sub> :	0.7695	2.080	1.562	2.326	2.043	1.229	0.2360	3.631	0.1020	0.9500
Temperatura:	0.3000 13°C	1.500 15°C	1.500 15.6°C	2.200 12.6°C	1.218 11.0°C	1.572 6.1°C	1.000 13°C	1.970 5.4°C	0.0800	0.2591 15.6°C

vapnenca, dok se cijelo podnožje sastoji od serpentina. W. v. Zsigmondy<sup>38)</sup> ističe u svom izvještaju, da se teren u najbližoj okolini Vrnjačke Banje sastoji iz tinjčevog škriljavca i iz serpentina, koji se pruža smjerom NW-SE. Kroz tinjčev škriljavac prolazi kvarcitna žica debljine oko 1,90 m, a iz serpentina izbijaju bezbrojni izvori termalne vode. Po S. A. Radovčanoviću<sup>39)</sup> sastavljaju teren u glavnom glineni škriljavci i filiti, dok neposrednu podlogu čine karbonski škriljavci, preko kojih dolazi serpentin u kome su se stvorile pukotine, kroz koje je prolazila termalna voda. U vezi sa ovom pojavom stoji i stvaranje kvarcita. Serpentin djelomice pokrivaju kretacejski vapnenci i sarmatski lapori. U tim je slojevima erodirana dolina Vrnjačke Reke i ispunjena diluvijalnim i aluvijalnim šljunkom i pijeskom. Ovaj nanosni teren ne stoji ni u kakvoj vezi sa termalnom vodom, ali se voda izlazeći iz serpentina u njemu širi tako, da je njome cio taj teren impregniran.

J. Žujović<sup>40)</sup> daje sljedeći geološki opis šare okoline Vrnjačke Banje: Područje se najvećim dijelom sastoji iz azojskih filita, tinjčevih, hloritnih i glinenih škriljavaca sa slojevima bijelog mramora. Na njima leže slojevi crnih glinenih škriljavaca, čistih ili pjeskovitih, koji bi po izgledu mogli biti paleozoik. Kroz ove terene probijaju žice serpentina, od kojeg su izgrađeni i Goč i Ljukten. Posljednja takova serpentina masa u Vrnjcima debela je oko 2000 m. U njoj je uklopljena kvarcitna masa, iz koje izbija termalna voda. Crni glineni škriljavci pokriveni su mjestimice mezozojskim terenima (kreda), koji se sastoje iz crvenih i zelenih slojeva pješčenjaka i lapora, a na ove se slažu tercijarni tereni podijeljeni na tri više ili manje rastavljene partije, a sastoje se iz mekog, žutog ili crvenkastog lapora sa *Cipridinama*. Zapadno od Vrnjačke Banje dolaze izdanci riolita i riolitnog tufa.

Po F. Kossmatu<sup>41)</sup> gornja kreda leži diskordantno na ofiolitičkim eruptivima. Ona ima pretežno karakter sjeveroalpinskih gosavskih slojeva, a u unutrašnjem pojasu, gdje transgredira na paleozojske škriljavce, prelazi u fliš, koji ipak mjestimice sadrži vapnene rudistne naslage.

G. 1922.—1923. izveo je u području termalnih izvora Vrnjač-

<sup>38)</sup> Српски архив за цел. лекарство, (1) 3, 125 (1879). <sup>39)</sup> Годишњак рударског одељења, 1, 206 (1892). <sup>40)</sup> Ј. Жујовић, Геологија Србије, 1, 102 (1893). <sup>41)</sup> F. Kossmat, Geol. zentr. Balkan., str. 24.

ke Banje geološka ispitivanja V. P e t k o v i ć, dok je A. Š č e r b a k o v taj kraj proučio u balneološkom pogledu <sup>42)</sup>). Po njima na zapadnoj strani područja dolazi škriljavac, od kojeg se sastoji brdo Duge. U dolini Slatine taj je škriljavac pod utjecajem mineralne vode promijenjen. Sa južne i jugoistočne strane graniči sa škriljavcem serpentin, u kojem se mjestimice nalaze mase škriljavca. To su ostaci terena, koje je prigodom erupcije probila bazična magma. Na kontaktu sa serpentinom škriljavac je metamorfoziran. U pravcu NW-SE serpentin je promijenjen, a javljaju se i znatne kvarcitne mase različite boje i strukture. Najznatnije kvarcitne mase nalaze se na potezu Brankova Glavica—Crkveno Brdo—Orlovac. Ova grupa predstavlja vjerojatno staru termalnu liniju, duž koje su nekoć izvirali izvori mnogo veće temperature i mineralizacije. Neki od tih starih izvora obilježeni su pojavom dolomita (na pr. u dolini Lipovačke Reke). Prema sjeveroistoku graniči kvarcit sa laporovitim pješčenjakom vjerojatno mezozojske starosti. To je granica tektonske prirode, duž koje se je pješčenjak spustio prema NE. Dolinu Vrnjačke i Lipovačke Reke pak ispunjavaju diluvijalni i aluvijalni sedimenti. Tri tektonske linije presijecaju područje: 1. Linija hladnih mineralnih izvora, koja ide od Snežnika najprije NNW smjerom, zakreće u području Slatine prema NW, siječe dolinu Lipovačke Reke i gubi se dalje prema zapadu. 2. Linija termalnih izvora, koja od jugoistočne izbočine Crkvenog Brda ide u WSW-ENE pravcu i 3. Linija, koja ide duž SW obronka Orlovca smjerom NW-SE crtom, koja dijeli kvarcite od laporovitih pješčenjaka. Ova linija danas ne daje više mineralnu vodu. Rezultate svojih istraživanja prikazali su V. P e t k o v i ć i A. Š č e r b a k o v <sup>43)</sup> na jednoj geološkoj karti u velikom mjerilu (1:5000), koja je nažalost ostala u rukopisu.

Za glinene škriljavce na Kotleniku J. S. T o m i ć <sup>44)</sup> drži, da vjerojatno pripadaju paleozoiku, ali da se radi pomanjkanja fosila ne može utvrditi točna starost. Flišoliki pak pješčenjaci leže na vapnencima, za koje drži <sup>45)</sup>, da po svoj prilici idu u donju kredu, pa ih po analogiji sa sličnim pješčenjacima iz okoline Beograda takodjer stavlja u donju kredu, a to tim prije, što preko njih leže daciti i andeziti, za koje misli, da padaju u miocen <sup>46)</sup>. Iza toga staložili su se u mladem tercijaru, u jezeru,

<sup>42)</sup> Геолошки анали балк. полуострва, 8 (1), 205 (1925). <sup>43)</sup> Ibid., 11 (1), 184 (1932). <sup>44)</sup> J. С. Томић, Котленик, стр. 2. <sup>45)</sup> Ibid., стр. 12. <sup>46)</sup> Ibid., стр. 124.



koje je pokrivalo čitavo područje, a iz kojega su virili samonajviši vrhovi Kotlenika, gline, pijesak i šljunak. Ovi slojevi spadaju u gornji miocen ili donji pliocen<sup>47)</sup>). Tektonski pokreti nisu prestali ni u pliocenu. Tako su slojevi sa *Melanopsis* na Kotleniku nagnuti pod kutom 20—70°.

G. Wilson<sup>48)</sup> izučavao je geološke prilike na Kopaoniku. Na filitima možda rano-paleozojske starosti leže glineni vapnenci, vapnenci i vapneni konglomerati, za koje on drži, da pripadaju srednjem ili gornjem siluru na osnovu nalaza fosila (*Streptelasma* i *Orthoceras*). Preko njih javlja se transgresivno-kretacejski fliš, a preko fliša miocenski andezitni tuf, pješčenjaci i lapori.

Po M. Gočaninu<sup>49)</sup> najstariji teren u okolici Vrnjačke Banje čini serija glinenih škriljavaca, od kojih jedan dio najvjerovatnije pripada donjem karbonu, dok drugi, koji se završava vapnencima, pripada gornjem karbonu i permu. Kroz ove slojeve probija serpentin. Preko škriljavaca i preko serpentina leže diskordantno pješčenjaci donje krede, a preko ovih u dolinama tercijar (neogen), diluvij i aluvij. M. Gočanin izradio je kasnije i geološku kartu užeg banjskog područja u mjerilu 1:5000. Ta se karta u mnogočem razlikuje od karte V. Petkovića, a i od vlastitih ranijih podataka samog autora. M. Gočanin označuje škriljavac kao karbon, dok serpentin stavlja sad u devon i smatra ga tako starijim od škriljavaca. Serpentiniski tereni zapremaju na Brankovoj Glavici i Crkvenom Brdu mnogo manju površinu, a mjesto toga označeni su sjeveroistočni dijelovi tih uzvisina kao glineni škriljavci i pješčenjaci, koje M. Gočanin stavlja u gornju juru. Konačno prostrane površine u dolini Vrnjačke i Lipovačke Reke, koje V. Petković označuje kao aluvij, M. Gočanin stavlja u tercijar (pliocen). I ova je karta ostala u rukopisu.

S. P. Stevanović<sup>50)</sup> dao je g. 1939. geološki prikaz terena u bližoj okolici Vrnjačke Banje s osobitim obzirom na petrografske odnose pojedinih slojeva. Osnovu čine karbonski filiti, na koje su se taložili karbonski glineni škriljavci, a javljaju se na više mjesta i pjeskoviti vapnenci kao na pr. na zapadnoj strani Crkvenog Brda, gdje su prigodom kopanja jednog bu-

<sup>47)</sup> Ibid., str. 16. <sup>48)</sup> Геолошки анали балк. полуострва, 11 (2), 5 (1933). <sup>49)</sup> Ibid., 11 (2), 163 (1933). <sup>50)</sup> С. П. Стевановић, Врњачка Бања, 1939, str. 11.

nara nađeni u dubini od 25 metara. I ovi pjeskoviti vapnenci vjerojatno pripadaju seriji filita. Dublje u bunaru javio se serpentini<sup>51)</sup>. U karbon spadaju i crni slojevi, koji su prigodom bušenja nađeni nad serpentinom. Za drugu vrst vapnenaca, drugačijih i po izgledu i po sastavu ne može se za sada reći, da li pripadaju karbonu ili su tvorevina kretacejskog mora. Transgresija sarmatskog mora ostavila je pješčenjake, pa je S. P. Stevanović<sup>52)</sup> u jednom takvom pješčenjaku našao otisak lišća od *Cinnamomum polymorphum* Herr., što bi upućivalo, da je pješčenjak nastao u tercijaru. Serpentin S. P. Stevanović na osnovu činjenice, da je u njemu nađen nikalj, stavlja u grupu antigorita sa nikljem. U pogledu pukotine, iz koje izvire termalni izvori S. P. Stevanović<sup>53)</sup> smatra, da se tu ne radi o jednoj, već o dvije pukotine, koje se sijeku na mjestu starog izvora br. 8. Na jednoj, koju on nazivlje fumarolskom pukotinom i koja se pruža pravcem SW-NE, leže stari izvori br. 7 i 8. Na njoj su nekoć ležali i izvori hladne mineralne vode na lijevoj strani Lipovačke Reke. U protivnom pravcu utjecaj se ove pukotine osjetio prilikom bušenja Sonde I, u kojoj se u dubini od 127 m počela naglo dizati temperatura, koja je na 130 m dubine dosegla 45.5°C. Stari izvor br. 26, izvor starog kupatila i rimski izvor pripadaju sporednoj mladoj pukotini. Ova pukotina je mnogo plića i možda je posljedica kakvog potresa. Južno od ove ide druga fumarolska pukotina, pa zatim treća, na kojoj se nalaze izvori Snežnik.

Na osnovu dosadanih geoloških opažanja obrađenih u citiranoj literaturi, na osnovu rezultata dubinskog bušenja, vlastitih opažanja na terenu i kemijske analize termalnih voda mogli bi stvoriti ovakovu sliku geoloških prilika u oblasti termalnih izvora Vrnjačke Banje:

Podinu svih slojeva čini arhajski gnajs, koji dalje prema jugu izbija na površinu. Na njemu leži škriljavac, koji moramo smatrati karbonskim prema analogiji sličnih nalaza dalje prema NW, ali koji neki drže da pada u stari paleozoik prema analogiji paleontološki određenih glinenih vapnenaca na Kopaoniku i nekih nalaza mikrofaune (*Hyalostelia*) u vapnencu nađenom kod Trepče. U mezozoiku i to najvjerojatnije u jurj desila se provala bazičnih eruptiva, koji su kasnije metamorfozom dali

<sup>51)</sup> Ibid., str. 18.    <sup>52)</sup> Ibid., str. 14.    <sup>53)</sup> Ibid., str. 25.

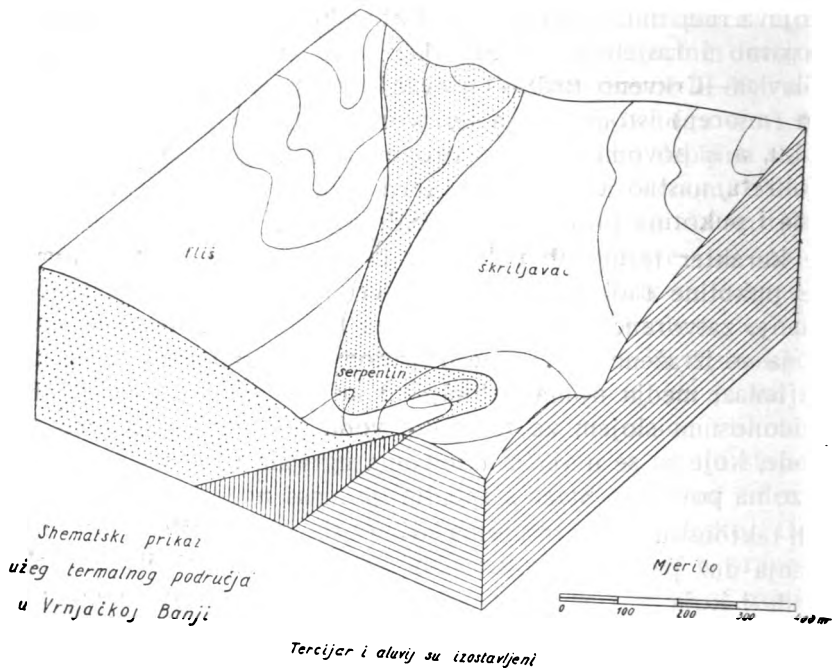
serpentin. Danas ta masa u području termalnih izvora ima izgled ploče, koja se pruža NW-SE, a pada prema NE pod kutom od 16°. Njen izdanak nalazi se na crti, koja ide SW obronkom Orlovca, prelazi dolinu Vrnjačke Reke kod starih termalnih izvora i penje se na Crkveno Brdo. Prema tome je jasno, da se bušenjem na Slatini nije mogao ispod škrljavca doseći kontakt škrljavca i serpentina, kako se to pokušavalo. U svim se sondama na Slatini poslije aluvija naišlo na škrljavac sa tanjim i debljim kvarcitnim žicama, koji je potrajao sve do najdublje postignute dubine (40,3 m). Debljina serpentinske ploče nije svagdje jednaka. Ona iznosi u užem području termalnih izvora kod Sonde I 90,3 m, kod Sonde II 106,5 m, kod Sonde III 59,6 m, kod Sonde IV 111,1 m, a kod Sonde V 148,1 m. Iz toga se vidi, da prema sjeveru od linije starih termalnih izvora debljina serpentinske mase opada, dok u pravcu sjeveroistočnom njena debljina postepeno i dosta pravilno raste. Ova je masa nastala vjerojatno injekcijom bazične magme među slojeve paleozojskog škrljavca. Pri tom su kasnije škrljavci u tavanu serpentinske mase kao i dio same mase erozijom uklonjeni. Sa izvjesne je strane istaknuta sumnja, da bi serpentinska masa kao eruptivno tijelo mogla imati takav pravilan oblik, ali ne valja zaboraviti, da se ovdje radi o bazičnoj magmi malog viskoziteta, kod kojih lako nastaju dalekosežne injekcije među slojeve starijih naslaga (sill)<sup>54</sup>). Mi takvih primjera nalazimo i drugdje, a najpoznatiji je t. zv. Whin sill u sjevernoj Engleskoj. Da se bazična eruptiva u pružanju mogu pratiti daleko u pravocrtnim nalazima, imamo primjera i u samoj vardarskoj zoni, u kojoj se primjerice SE od Skoplja na potezu: utok Pčinje—Veles javljaju serpentinske zone<sup>55</sup>). Da je provala bazičnih eruptiva doista uslijedila najvjerojatnije u juri, zaključujemo iz toga, što baš u to doba pada pojava i drugih bazičnih eruptiva, koja su dovela do prostranog raširenja serpentina na balkanskom poluostrvu. Prema tome nije vjerojatno mišljenje M. G o č a n i n a, koji ta eruptiva stavlja u devon, a ni mišljenje S. R a d o v a n o v i ć a i J. Ž u j o v i ć a, koji erupcije bazične magme stavlja u svršetak kretacejske periode. Na erodiranoj površini serpentina taložen je u gornjoj kredi trans-

<sup>54</sup>) R. Canaval, *Mitteil. d. naturw. Vereines für Steiermark*, 31, 71 (1894) i W. Salomon, *Grundzüge der Geologie*, 1, 55 (1924). <sup>55</sup>) Kossmat, *Geol. zentr. Balkan.*, str. 104, 1 karta na kraju knjige.

gresivno fliš sastavljen iz lapora i pješčenjaka. Na mnogo naime mjesta Bosne, Srbije i Albanije <sup>56)</sup> utvrdili su K o s s m a t, K a t z e r, A m p f e r e r, H a m m e r i N o p c s a, kako bazalni konglomerat gosavske facije gornje krede transgredira preko serpentina. H. V e t t e r s <sup>57)</sup> našao je u sjevernoj Albaniji u slojevima, koji transgrediraju preko serpentina fosile, koji pripadaju gornjem neokomu. Isto bi pak mogli zaključiti i iz profila izbušenih sonda. Materijal za fliš potjecao je s juga, dok se prema sjeverozapadu javljalo nešto dublje more, kako to pokazuje pojava rudistnih vapnenaca na Kotleniku. U to vrijeme pada vjerojatno i rasjelina NW-SE, duž koje se kompleks Brankova Glavica—Crkveno Brdo—Orlovac spustio prema NE. U tercijaru (miocen) istodobno sa pojavom dacita i andezita na Kotleniku, a u povodu dinarske orogeneze i karpatskih posthumnih pokreta, nastao je u području termalnih izvora nov sistem rasjelina i pukotina pravca WNW-ESE, koje su već od početka imale karakter termalnih pukotina. U paleozojskom su škriljavcu te pukotine radi plasticiteta materijala doskora opet više ili manje zatvorene, a isto vrijedi i za fliš. One su međutim ostale jasno izražene i otvorene u krutom i tvrdom serpentinu, koji se nalazi među njima uklopljen i koji je na taj način postao vodonosnim slojem za termalnu vodu <sup>58)</sup>. Tim slojem vadozne vode, koje su se u većim dubinama ugrijale i mineralizirale, izlaze na površinu. Sama serpentinska masa nagnula se prigodom tih tektonskih pokreta prema NE, a osim toga došlo je do rasjedanja duž pukotine, kojom danas prolazi najveći dio termalne vode i koja je tim rasjedanjem pretvorena u jednu milonitiziranu zonu, pa je na taj način postala naročito podesna da posluži kao vodonosni sloj. (Vidi sl. 1.). Kad se povežu točke, na kojima se u pojedinim sondama javlja termalna voda u najvećoj količini, onda se vidi, da sve te točke leže na jednoj ravnini, koja predstavlja rasjelinu nagnutu prema NE pod kutom od 71°, kako je to utvrđeno već prilikom bušenja prve sonde. Na najnižem mjestu, na kojem je rasjelina izbila na površinu, došlo je do formiranja termalnih izvora. Ti izvori imali su u početku potpuno drugi kemijski karakter, nego ga imadu danas, kako to lijepo možemo vidjeti na silificiranom serpentinu

<sup>56)</sup> Ibid., str. 16. <sup>57)</sup> Denkschr. Akad. Wiss. Wien. math. phys. Klasse, 80, 201 (1907). <sup>58)</sup> K. Keilhack, Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde, (2), 1917, str. 245.

Orlovca, gdje su se ti termalni izvori najprije javili kao indiferentne hiperterme, dok D. Antula i J. Žujović drže, da su ove terme imale oblik gejzira, a V. Petković i A. Ščerbakov pripisuje im ne samo višu temperaturu, već i veću koncentraciju. Kako se erozijom produbljavalo korito Vrnjačke Reke, tako su termalni izvori slijedili najnižu točku pomičući se duž obronka Orlovca prema NW sve dublje prema njihovom današnjem položaju. Mi to pomicanje možemo čak pratiti u histo-



Sl. 1.

rijsko doba. U posljednjih 1500 godina pomakao se glavni izvor sa mjesta nekadašnje rimske kaptaže prema starom izvoru br. 8 u WNW pravcu za 34,5 metara, što znači za 2,3 cm na godinu. Da to prirodno pomicanje nije sada prekinuto dubinskim bušenjem, glavni bi se izvor i dalje pomicao u smjeru utoka Lipovačke Reke u Vrnjačku Reku. Kod tog pomicanja mijenjao se i kemijski karakter vode. Iz indiferentne hiperterme nastala je topla alkalna kiselica.

Pod utjecajem termalne vode nastale su u kamenju, iz kojeg izgrađen teren neposredne okoline Vrnjačke Banje, značajne

promjene. Pri tom se i po nastalim produktima razabire raznolikost hidrotermalne djelatnosti u tom području.

Škriljavac je mjestimice sericitiziran, što se redovno zbiva pod utjecajem alkalnih voda<sup>59</sup>). Mi sericitizirane škriljavce nalazimo naročito u blizini Snežnika i na Slatini. Na drugom mjestu škriljavac je pretvoren u kaolin. Ta se metamorfoza zbiva pod utjecajem slabo mineraliziranih hipertermalnih voda u blizini površine. Pri tom produktat može biti kristaliničan, ali je u većini slučajeva koloidalno. S tim u vezi stoji nesumnjivo pojava, koja se javljala u svim sondama, kad je probušen serpentin i kad se ušlo u kaolinizirani škriljavac. Tad je redovno na dnu sonde nastupilo povećanje temperature za nekoliko stupanja, koje je za nekoliko dana opet iščezlo. Tako je na pr. u Sondi I u dubini od 127 m prigodom bušenja temperatura porasla na 45,5°C, ali je poslije nekoliko dana pala na 32,5°C. Sonda je na tom mjestu prolazila kroz kaolinizirane i vrlo plastične produkte raspadanja škriljavca. Pri tom ni kod crpljenja nije zapaženo zamjetljivo pridolaženje vode. Slična je pojava zapažena i u drugim sondama, a mogla bi se protumačiti hidratacijom stvorenih koloida u doticaju sa vodom, sa kojom je vršeno bušenje, pri čem se često stvara toplina. S. P. Stevanović<sup>60</sup>) pripisuje međutim to povišenje utjecaju glavne termalne pukotine, a ne kemijskim procesima u škriljavcu. Ali činjenica, da se ta ista pojava javila još nekoliko puta, makar i ne u tako izraženom obliku, i kod kasnijih bušenja, pa zatim i to, da taj porast nije u nikakvoj vezi sa pridolaženjem toplije termalne vode, koja se baš u tim plastičnim glinama nije nikako javljala i konačno okolnost, da je temperatura svaki put poslije nekoliko dana spala na normalnu vrijednost, govori u prilog prve pretpostavke.

Bazični eruptivi u okolini Vrnjačke Banje sa svojim sadržajem na olivinu ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ) i enstatitu ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ) pretvoreni su u serpentin ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) primanjem vode, dok su pirokseni često ostali nepromijenjeni kao krupniji ili sitniji kristali u serpentinu<sup>61</sup>). Jedan pak dio MgO pod utjecajem vode, koja sadrži ugljikov dvokis prelazi dijelom u magnezit, koji se izlučuje bilo u kristalima u samom serpentinu ili pak u po-

<sup>59</sup>) W. Lindgren, Mineral Deposits, (4), 1933, str. 354. <sup>60</sup>) С. П. Стевановић, Врњачка Бања, str. 25. <sup>61</sup>) Геолошки анал. балк. полуострва, 11 (1), 217 (1932).

sebnim žicama, dok se  $\text{SiO}_2$ , koji postaje slobodan, izlučuje kao kalcedon i opal ili kao kremen. I jedan i drugi oblik javlja se u okolini termalnih izvora. V. K. Petković<sup>62)</sup> drži međutim, da su kvarciti, koji se na mnogo mjesta javljaju u serpentinu nastali taloženjem iz termalne vode.

Metalizacija<sup>63)</sup> uže okoline Vrnjačke Banje u glavnom je mladog alpskog tipa (Pb, Zn). Galenit nalazimo na Goču na nekoliko mjesta (Duboki Potok, Stari Goč, Stanišinci), a javlja se i sfalerit (Stanišinci, Mekušnica). Od ostalih metala (Cu, Ni) javlja se na Goču halkopirit kod Stanišinaca, a nikalj je nadjen u serpentinu i produktima njegovog raspadanja<sup>64)</sup>.

Vrnjačka Banja leži na 43°7'7" sjev. širine i 20°54'6" ist. dužine od Greenwich-a. Visina nad morem iznaša 235 m (Cf. specijalnu kartu 1:100.000, list Kruševac).

Terma u Vrnjcima upotrebljavala se još u rimsko doba. Već je F. Kanitz<sup>65)</sup> tvrdio, da je vrnjačka termalna voda bila poznata Rimljanima, ali ne navevši za to dokaza, pa je stoga Đ. P. Jovanović<sup>66)</sup> tu tvrdnju smatrao neosnovanom. Međutim su prilikom otkrivanja terena g. 1924. pronađeni u blizini starog izvora ostaci rimske kaptaže. U kamenu bio je isklesan bunar, a pred njim izgrađen basen iz hrastovih greda 4,50 m dugačak i 2,40 m širok. Sam izvor ležao je 2,40 m ispod današnjeg niveau-a zemljišta. U basenu i neposrednoj blizini nadjeno je 200 komada rimskog novca<sup>67)</sup>. Najstariji nadeni novac potječe od Agripe (39.—27. pr. Is.), najmladji od Konstantina, sina Konstantina Velikog (337.—340.). Kako su stari novci svi rijetki, izlizani i istrošeni i prema tome dugo bili u prometu, a tek od Severusa Aleksandra (222.—235.) javljaju se novci u većem broju i dobro sačuvani, možemo da zaključimo, da se termalno vrelo upotrebljavalo od 220.—340., i to vjerojatno od rimskih legionara na prolazu, pošto se među novcem nalazi tek nekoliko komada provincijalnog novca. Kad su za slabih i nesložnih sinova Konstantina Velikog germanska plemena (naročito Goti) počeli da nasrću na rimsko carstvo i rimske se legije povukle iz Podunavlja, pala je i terma u Vrnjačkoj Banji u zaborav<sup>68)</sup>, a kaptaža je zasuta riječnim naplavi-

<sup>62)</sup> Ibid., 8 (1), 204 (1925). <sup>63)</sup> Ibid., 11 (2), 176 (1933). <sup>64)</sup> С. П. Стевановић, Врњачка Бања, стр. 15. <sup>65)</sup> Denkschr. Akad. Wiss. Wien, philos. hist. Kl., 41, 134 (1892). <sup>66)</sup> Српски архив за цел. лекарство, 6, 53 (1900). <sup>67)</sup> Старинар, (3) 3, 163 (1925). <sup>68)</sup> Priroda, 22, 173 (1932).

nama. Poslije toga nestaje termi svaki spomen do u prvu polovicu XIX. vijeka. Prva bilješka potječe od P. Mutavdžića<sup>69)</sup>. Po njoj su Turci dolazili u banju i tom prilikom silili seljake, da ih služe i donošaju im životne namirnice. Po odlasku Turaka g. 1832. seljaci u strahu, da sad ne bi isto morali da čine i srpskim vlastima, zatrpali su ili prikrili termalni izvor. S. P. Stevanović<sup>70)</sup> s pravom sumnja u istinitost toga navoda i ističe, kad bi seljaci bili zatrpali tu vodu, da ne bi bio za nju saznao S. A. W. v. Herder g. 1835., dakle tri godine, nakon što je Srbija preuzela upravu u onom kraju. S. A. W. v. Herder<sup>71)</sup>, koji sam nije bio na vrelu, izvršio je i prvu kvalitativnu analizu termalne vode. On je našao, da voda sadrži mnogo ugljikovog dvokisa, a od soli hloride i tragove željeza. Na osnovu ove analize dao je E. P. Lindenmayer<sup>72)</sup> i prve indikacije: „Upotreba ove vode bit će korisna kod svih onih bolesti, kod kojih se upotrebljavaju kiselice, ali će joj poradi veće temperature djelovanje biti jače“. Vrnjački svećenik J. Popović pročitavši preporuku Lindenmayer-ovu zainteresovao se za vodu i izvršio g. 1857. prvu primitivnu kaptazu jednim izdubenim bukovim deblom, u koje je bila usadjena horizontalna metalna cijev, na koju je voda isticala. G. 1860. došao je po preporuci Pančićevoj na liječenje okružni načelnik P. Mutavdžić, koji je za sebe podigao drveno kupatilo, ali je to kupatilo već slijedeće godine odnijela nabujala Vrnjačka Reka, a termalni izvor zasula<sup>73)</sup>. Slijedećih se godina voda upotrebljavala u glavnom za piće, jer kupatila nije bilo. G. 1868. osnovano je privatno društvo za uređenje Vrnjačke Banje, koje je iznova kaptiralo termalnu vodu i sagradilo novo drveno kupatilo sa jednim basenom, u kome se istodobno moglo kupati 35 osoba. Pod kupatila bio je iz dasaka, a između dasaka izlazio je ugljikov dvokis u tolikoj količini, da su ga kupaci mahanjem morali uklanjati, da ih ne bi omamio. J. Pančić<sup>74)</sup> opisao je g. 1868. Vrnjce, pa ističe, da termalna voda izvire dosta obilato u samom koritu Vrnjačke Reke i da ima temperaturu od 27°C. Rašković izveo je u Pančićevom laboratoriju drugu kvalitativnu ana-

<sup>69)</sup> Cit. u Srpski arhiv za cel. lekarstvo, 6. 53 (1900). <sup>70)</sup> С. П. Стевановић, Врњачка Бања, стр. 63. <sup>71)</sup> S.A.W.v. Herder, Bergmännische Reise in Serbien, 1846, str. 104. <sup>72)</sup> E. P. Линденмаеръ, Опись минералны вода у Княжеству Србији, 1856, стр. 93. <sup>73)</sup> Српски архив за цел. лекарство, 6. 57 (1900). <sup>74)</sup> J. Панчић, Копаоник, 1869, стр. 13.



lizu termalne vode. Po njemu ona sadrži 2,51 g krute tvari u 1000 g, najvećim dijelom natrijev karbonat, nešto hlorida i tragove sumporne kiseline. G. 1869. A. F e m a n <sup>75)</sup> izvršio je treću kvalitativnu analizu termalne vode. Temperatura vode bila je 35—36°C, a sadržavala je 2,51 g krute tvari u 1000 g, natrijeva karbonata, hlorida i sulfata, znatnu količinu slobodnog ugljikovog dvokisa i trag željeza. Na 30 m od termalne vode nalazila se hladna voda sa temperaturom od 15°C. I ova je voda sadržavala natrijeva karbonata i slobodnog ugljikovog dvokisa.

W. v. Z s i g m o n d y <sup>76)</sup> bio je u Vrnjcima g. 1874. Temperatura vode bila je u izvoru tople vode za piće 36,0°C, a jednaka i u kupatilu, dok su dva hladna izvora za piće, koji su se nalazili pod drvenim krovom imala temperaturu od 23,5°C. Osim ovih javlja se bezbroj drugih izvora duž Vrnjačke i Lipovačke Reke. Radi bolje kaptaze termalne vode predložio je W. v. Z s i g m o n d y dubinsko bušenje i to pod jugoistočnom izbočinom Crkvenog Brda. Radi izloženog položaja u koritu gorske bujice Vrnjačke Reke on je dalje predložio, da se novo kupatilo ne diže kod samog izvora već nizvodno na zgodnom mjestu eventualno u udaljenosti od 2 kilometra, a da se voda za kupatilo dovede cijevima iz livenog željeza. Prvu kvantitativnu analizu termalne vode dao je g. 1875. S. M. L o z a n i ć <sup>77)</sup>. (Tabela II, 1). Po njegovom opisu voda izvire na više mjesta na podnožju jednog brda. Topla voda kaptirana je za piće jednim deblom (T = 36,0°C), dok je na glavnom termalnom izvoru izgrađeno drveno kupatilo (T = 35,3°C). Osim toga ima i izvor hladne vode, koji se upotrebljava samo za piće. Što je voda nekih izvora hladna, dolazi otuda, što se na svom putu miješa sa slatkom vodom. G. 1883. porušeno je staro drveno kupatilo i podignuto novo cementirano. G. 1886. analizirao je S. M. L o z a n i ć <sup>78)</sup>, po drugi put vodu iz Vrnjačke Banje (Tabela II, 2 i 3).

1. Izvor za piće. Analizirao S. M. Lozanić g. 1875. (Српски архив за целокупно лекарство, (1) 2, 57 (1875).
2. Izvor za piće. Analizirao S. M. Lozanić g. 1886. (С. М. Лозанић, Анализе београдских и топчидерских пијаћих вода, минералних вода по Србији и српског фосилног угља, 1886, str. 25)).
3. Novi izvor. Analizirao S. M. Lozanić g. 1886. (Ibid., str. 26)).

<sup>75)</sup> Српски архив за цел. лекарство, 6, 60 (1900). <sup>76)</sup> Ibid., (1) 3, 125 (1879). <sup>77)</sup> Ibid., (1) 2, 48 (1875). <sup>78)</sup> С. М. Лозанић, Анализе београдских и топчидерских пијаћих вода, минералних вода по Србији и српског фосилног угља, 1886. str. 25 i 26.

TABELA II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	32.57	29.84	28.69	32.22	32.30	29.56	29.85	32.03	34.00
K	4.22	3.74	3.74	4.13	4.11	3.12	3.33	4.10	5.47
Ca	3.40	3.60	3.65	3.30	3.30	4.07	3.91	3.35	2.22
Mg	0.96	3.08	3.06	1.69	1.69	3.32	3.49	1.82	1.82
Cl	1.71	1.95	2.08	54.90	54.96	1.97	1.99	54.73	56.49
CO <sub>2</sub>	51.73	53.12	51.53	3.66	3.52	53.59	54.33	3.83	
SiO <sub>2</sub>	4.39	4.45	6.10	0.10	0.12	4.18	2.86	0.11	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	0.05	0.39			0.12	0.11	0.14	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.16	0.76			0.07	0.13		
Salinitet (u 1000 dije- lova vode):	100.30	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Slobodni CO <sub>2</sub> :	2.016	2.131	1.878	2.105	2.105	2.047	2.056	2.090	2.101
Temperatura:	0.8074 35.3°C	1.518	1.546			1.225 35.1°C	1.385 34.5°C		1.080

4. Izvor u kupatilu. Analizirao M. T. Lecco g. 1892. (Споменик Српске кр. академије XXXV, 129 (1901).
5. Izvor u paviljonu. Analizirao M. T. Lecco g. 1892. (Ibid., str. 129.).
6. Izvor u kupatilu. Analizirali M. Nikolić i A. Zega g. 1900. (Споменик Српске кр. академије. XL, 27 (1902).).
7. Izvor u paviljonu. Analizirali M. Nikolić i A. Zega g. 1900. (Ibid., str. 24).
8. Termalna voda. Analizirao M. T. Lecco g. 1901. (Записници српског хем. друштва, 11, 5 (1908.).
9. Sonda V. Analizirao G. Vlačinaс g. 1935. (Медицински преглед, 12, 21 (1937)).

G. 1891. imenovana je komisija i stavljeno joj u dužnost, da podnese predloge o uređenju banje. Komisija je predložila dubinsko bušenje, čime bi se dobilo dovoljno termalne vode, zatim da se podigne novo kupatilo sa toplom vodom, a da se kupatilo sa hladnom mineralnom vodom poruši i zatrpa. G. 1891/92. podignut je paviljon i u njem uređen izvor za pijenje termalne vode. G. 1892. analizirao je M. T. Lecco<sup>79)</sup> termalnu vodu iz starog izvora u toplom kupatilu (Tabela II, 4) i iz novog izvora u paviljonu (Tabela II, 5). G. 1893. izgrađeno je novo kupatilo sa hladnom mineralnom vodom. G. 1896. odredila je nova komisija temperaturu i količinu vode. Temperatura vode za piće bila je 36,0°C, a vode u kupatilu 35,5°C. Ukupna količina termalne vode bila je 2,3 litre u sekundi. G. 1900. mjerili su količinu termalne vode Đ. P. Jovanović i N. Stamenković i našli 3 litre u sekundi.

Koncem XIX. vijeka bila je Vrnjačka Banja dobro posjećena i poznata na daleko, ali kako ističe V. Karić<sup>80)</sup>, nisu ni privatna inicijativa, a ni država za udobnost posjetilaca učinile ni toliko, koliko bi odgovaralo i najskromnijim pametnim zahtjevima.

Početkom XX. vijeka počelo se osjećati, da stara primitivna kaptaža i postojeći uređaji ne odgovaraju više potrebama lječilišta, pa je g. 1904. podignuto još jedno kupatilo sa jednim bazenom (Hladno kupatilo), a g. 1905/6. pristupilo se i rekaptaži izvora prema predlogu J. Kennetta. Prilikom otkrivanja terena opazio je Kennett, da termalna voda ne izvire iz serpentina, kako se to, prije mislilo, već iz kamena zelenkaste do blijedo sive boje, koji se u vreloj solnoj kiselini potpuno otapao i koji je on odredio kao dolomit. Da taj dolomit nije samo lo-

<sup>79)</sup> Споменик Српске кр. академије, XXXV, 129 (1901). <sup>80)</sup> В. Карић, Србија, 1887, str. 722.

kalna tvorba iz nedavne prošlosti, zaključuje Kennett po tome, što se javlja na širem prostoru i što je ispresijecana tektonskim pukotinama, od kojih su neke bile do 15 cm široke, obložene, a često i ispunjene okerom, aragonitom ili piritom. Kroz te pukotine izlazila je termalna voda. Takovih pukotina našao je Kennett pet na području starog Toplog kupatila. One su bile paralelne, a pružale su se smjerom WSW-ENE. Iz jednog svog opažanja zaključio je Kennett, da padaju pod kutom od 80° prema jugoistoku. Prema njegovom predlogu izbušeno je više plitkih sonda, iz kojih se moglo vidjeti, da površina dolomita, koji predstavlja vodonosni sloj, pada dosta strmo pod glinu i šljunak sjeverno i južno od termalne pukotine. Tako se sonda izbušena 45 m sjeverno od pukotine do dubine od 40 m stalno nalazila u flišu. Po Kennett-u nastaje mineralizacija termalne vode u većoj dubini, po svojoj prilici u granitu ili gnajsu, dok dolomit igra samo ulogu vodonosnog sloja. Izvedenom kaptažom postignuta je veća količina termalne vode.

Poslije rata počela se Vrnjačka Banja naglo da razvija, pa je već g. 1921. postala najposjećenijim kupalištem u Srbiji. Ni kupatila, ni kaptaža, a ni količina termalne vode nisu odgovarale povećanim potrebama. G. 1921. postojali su slijedeći termalni izvori<sup>81)</sup>: 1. Tri topla izvora, koji snabdijevaju Toplo kupatilo  $T = 36,5\text{--}36,6^{\circ}\text{C}$ ; 2. Dva izvora za piće  $T = 36,5^{\circ}\text{C}$ ; 3. Topli izvori u paviljonu, koji snabdijevaju Hladno kupatilo. Ukupna količina termalne vode bila je 14. juna 1921. 3,1 litre u sekundi. Stoga je J. Kennett ponovno pozvan u Vrnjačku Banju. U svojem izvještaju g. 1922. i 1923. on je ponovno predložio metodu otkrivanja terena. Prema njegovom predlogu izvršeni su u godinama 1922.—1924. radovi na otkrivanju terena na površini od preko 1000 m<sup>2</sup>. Tom je prigodom otkrivena i stara rimska kaptaža. Na većem dijelu ove površine naišlo se na serpentin sa mnogim pukotinama. Serpentin je mjestimice bio jako dolomitiziran. Uz serpentin naden je i škrljavac, koji je mjestimice bio pretvoren u glinu. Na kontaktu serpentina i škrljavca, za koji je V. Mitrović utvrdio, da pada prema sjeveru, izbijala je termalna voda, koja je prigodni kaptaže koncentrovana u pet izvora. Kaptaže izvedene su na samom kontaktu, a pokrite su galerijom iz armiranog betona

<sup>81)</sup> Српски архив за цел. лекарство, 24, 169 (1922).

dugom 40 m. Nakon toga pokriven je teren nabijenom ilovačom. Kao rezultat ove nove kaptaze istakao je V. Mitrović u svom izvještaju, da se količina termalne vode gotovo udvostručila (5—6 litara u sekundi), a da je i količina slobodnog ugljikovog dvokisa veća. Za vrijeme tih radova porušeno je staro Toplo kupatilo, a g. 1925. sagradjeno novo sa 2 basena. Tako su tada postojala: 1. Staro Hladno kupatilo; 2. Novo kupatilo sa 2 basena i 3. Novo kupatilo sa 8 kada. Mjesto svih tih objekata sagradjeno je g. 1928.—1930. novo veliko kupatilo sa 2 basena i 43 kade.

Dokora je međutim količina termalne vode počela opet da opada, pa je u g. 1930. pala ispod najmanje vrijednosti (2,5 litre u sekundi), koju je prije rekaptaze od g. 1924/5. imala tako, da se u novom kupatilu radi oskudice na vodu mogla da upotrebljava samo polovica kada. Istodobno je počela da pada i temperatura. Zbog toga se moralo pristupiti ponovnom saniranju. U tu svrhu pozvan je kao stručnjak R. K a m p e. On je koncem augusta 1931. došao u Vrnjačku Banju, a u septembru podnio je svoj izvještaj. Po njemu se opadanje količine termalne vode ima pripisati divljim izlascima, pošto se u konkretnom slučaju ne radi o jednoj pukotini, već o sistemu pukotina, koje su među sobom povezane. To se najbolje vidi po tome, što razina vode temeljnice imade znatan utjecaj na izdašnost termalnih vrela. Da je količina termalne vode od posljednje rekaptaze počela da pada, ima se svesti na okolnost, što su se otvorili novi divlji izlasci zbog povećanog hidrostatskog tlaka. Pošto se radi o vodi, koja sadrži slobodnih plinova, kod kojih preširoki promjeri kaptaznih uređaja djeluju u pravcu povećanja hidrostatskog tlaka, to bi mogao razlog opadanju količine termalne vode ležati i u preširokim dimenzijama stvorenih kaptaznih uređaja. R. K a m p e je predložio kao najbolje sredstvo za sanaciju Vrnjačke Banje dubinsko bušenje, koje bi termalnu pukotinu presjeklo u dubini od 150—250 m. Kao mjesto za sondu predložio je mjesto, koje bi bilo 25—30 m sjeverno od termalne pukotine. Iz rezultata prve sonde moći će se onda slijedeće sonde tako smjestiti, da će sjeći termalnu pukotinu u predloženoj dubini. On misli, da će četiri bušenja dostajati.

Predlog R. K a m p e-a je usvojen, pa je odlučeno, da se izvedu dubinska bušenja sjeverno od linije termalnih vrela <sup>82)</sup>. Za

<sup>82)</sup> Posao oko bušenja izvodila je firma Deutsche Tiefbohr A. G. iz Ascherslebena.

nadzor nad bušenjem i provedbu sanacije postavljena je naročita komisija<sup>83)</sup>. Bušenje prve sonde na 19,5 m sjeverno od linije termalnih vrela počelo je 2. jula 1932., a završeno je 25. oktobra 1932. u dubini od 150,4 m. Profil Sonde I bio je: aluvij 0—9,0 m, fliš 9,0—30,3 m, serpentin 30,3—116,5 m, škrljavac 116,5 m do dna sonde. Sonda je početkom augusta 1932. u dubini od 45 m naišla na termalnu vodu, čija je količina 13. augusta 1932. bila 16 litara u sekundi. Temperatura vode bila je toga dana 35°C. Kako iz većih dubina nije dobivena termalna voda, to je sonda zatrpana nabijenom ilovačom do dubine od 53 m i provizorno kaptirana. U ovom stanju sonda je služila za snabdijevanje kupatila i za piće od maja do oktobra 1933. Za to vrijeme bila je srednja količina vode 5,5 litara u sekundi, a temperatura 36,0°C.

U predpostavci, da linija starih kaptaza predstavlja izdan termalne pukotine, utvrđeno je ovim bušenjem, da termalna pukotina pada prema NNW pod kutom od 71°, čime su potvrđena opažanja V. Mitrovića. Pošto je cilj bušenja bio, da se termalna pukotina presiječe u većoj dubini, to je položaj Sonde II određen na udaljenosti od 39 m od linije starih kaptaza. Prema računu morala bi se termalna pukotina presjeći u dubini od 113 m. Stvarno ona je presječena 23. marta 1933. u dubini od 140,1—144,2 m. Bušenje druge sonde počelo je u mjesecu januaru 1933., a završeno u mjesecu junu iste godine u dubini od 250 m. Profil Sonde II bio je: aluvij 0—4,3 m, fliš 4,3—63,5 m, serpentin 63,5—170,0 m, škrljavac 170,0 m do dna sonde. U flišu nađeni su veliki blokovi serpentina tako u dubini od 4,3—8,2 m i u dubini od 14,0—17,3 m. I ova je sonda zatrpana nabijenom ilovačom do dubine od 168 m i provizorno kaptirana. Voda iz Sonde II služila je za snabdijevanje kupatila i za piće od januara 1834. do konca jula 1935. Za to je vrijeme temperatura vode postepeno opadala od 36,2°C do 33°C, a koncentracija od 1,952 g u litri na 1,704 g u litri, dok se količina termalne vode kretala oko 5,7 litara u sekundi. Radi sve većeg opadanja temperature i koncentracije napuštena je ta sonda u augustu 1935. i stavljena u pogon Sonda V.

<sup>83)</sup> Komisija počela je svojim radom 2. jula 1932., a završila ga 27. januara 1939. U komisiju ušli su među ostalim članovima kao geolozi F. Koch (do g. 1933.) i M. Luković; kao kemičar S. Mihoić; kao hidrotehničari M. Nešić (1933.—1936.), A. Celegin (od g. 1936.), D. Veljković i Z. Krotin (od g. 1937.), a kao balneolozi A. Šcerbakov (do g. 1936.), i M. Nešković (od g. 1936.).

Sonda III izbušena je u udaljenosti od 91 m od linije starih kaptaza. Prema računu morala bi sjeći termalnu pukotinu u dubini od 264 m, ali već u škrljavcu, što za izdašnost sonde nije bilo povoljno. Bušenje treće sonde počelo je 30. juna 1933., a završeno 22. septembra 1933. u dubini od 186,6 m. Profil Sonde III bio je: aluvij 0—3,0 m, fliš 3,0—96,6 m, serpentin 96,6—156,2 m do dna sonde.

Sonda IV bušena je sa južne strane od linije starih kaptaza u udaljenosti od 32,5 m u prvom redu, da bi se provjerio navod J. Kennetta, da termalna pukotina pada prema jugu. Bušenje je počelo 12. septembra 1933., a završeno je 16. decembra 1933. u dubini od 122,8 m. Profil Sonde IV bio je: aluvij 0—3,3 m, serpentin 3,3—97,7 m, škrljavac 97,7 m do dna sonde. Sonda je dala samo posve beznačajne količine vode, slabije mineralizacije i niže temperature, pa je prema tome zatvorena. Time je pružen dokaz, da termalna pukotina pada prema sjeveru.

Sonda V izbušena je u udaljenosti od 74,5 m od linije starih kaptaza. Prema računu morala bi sjeći termalnu pukotinu u dubini od 214 m. Stvarno ona je presječena u dubini od 214 m. Bušenje sonde počelo je 2. februara 1934., a završeno je 10. juna 1934. u dubini od 300 m. Profil Sonde V bio je: aluvij 0—21,0 m, fliš 21,0—73,5 m, serpentin 73,5—224,2 m i škrljavac 224,2 m do dna sonde. U flišu nadjen je blok serpentina na dubini od 6,7—11,0 m, a u serpentinu nadjeni su blokovi škrljavca na dubini od 120,5—133,0 m i 134,0—148,3 m. Ti su blokovi škrljavca okludirani prigodom erupcije bazične magme. Voda iz Sonde V puštena je mjeseca augusta 1935. za snabdijevanje kupatila i za piće, pa u tu svrhu služi i danas. Pošto je ta voda u početku pokazivala veću temperaturu (38°C), a manji sadržaj na slobodnom ugljikovom dvokisu, to je na predlog R. Kampesa lokalnim smanjivanjem promjera dovodne cijevi (na 50 mm) umanjena količina termalne vode sa 8 litara u sekundi na 6 litara u sekundi. Tokom g. 1936. temperatura je vode postepeno opadala sa 37,8°C na 36,8°C, a sadržaj se na slobodnom ugljikovom dvokisu povećao. U g. 1937. smanjila se količina vode kraj iste temperature (36,9°C) na 4,7 litre u sekundi, pa je zato uspostavljen predašnji promjer dovodne cijevi, nakon čega se količina vode opet povećala, pa je iznosila prosječno 6,5 litara u sekundi. Pošto je time voda iz Sonde V

dobila ona svojstva, koja su balneološki zadovoljavala, zaključeno je u novembru 1937., da se Sonda V definitivno kaptira.

Osim vode iz serpentina dala je Sonda V malu količinu vode (0,360 litre u sekundu) više temperature (41,4°C) i jače mineralizacije (2,3 g u litri) i iz škrljavca. Ta je voda u početku zasebno kaptirana, kasnije se puštalo, da se miješa sa vodom iz serpentina. Koncem g. 1936. zamuljena je sonda zbog rušenja nezaštićenih stijena do dubine od 230 m. Kod pokušaja, da se urušeni materijal izvuče, pala je u sondu u januaru 1937. sprava za vadenje mulja, koja se nije više mogla da izvuče. Kod tih pokusa ostali su u januaru 1939. i dijelovi još jedne sprave u sondi. Time je voda iz škrljavca predbježno eliminirana, pa Sonda V daje vodu samo iz serpentina.

Dok su se u prošlom stoljeću naučna ispitivanja termalne vode u glavnom ograničila na određivanje temperature i na kvantitativnu kemijsku analizu, proširena su ta istraživanja od g. 1900. dalje u svim pravcima tako, da danas vrnjačka termalna vode spada među najbolje ispitane mineralne vode u Jugoslaviji.

Prije svega izvršene su tri nove kemijske analize. Prvu su izveli g. 1900. M. Nikolić i A. Zega<sup>84</sup>). Oni su ispitali Izvor u kupatilu (Tabela II, 6) i Izvor u paviljonu (Tabela II, 7). Drugu analizu dao je g. 1901. M. T. Lecco<sup>85</sup>) (Tabela II, 8). Treću analizu izvršio je g. 1935. G. Vlajinac<sup>86</sup>) (Tabela II, 9).

Radioaktivitet termalne vode odredio je prvi M. T. Lecco<sup>87</sup>) i našao slijedeće vrijednosti: Izvor starog kupatila 0,044 nC/l, Izvor kod paviljona 0,062 nC/l. Drugo određivanje proveo je D. Jovanović<sup>88</sup>), koji je u glavnom izvoru našao 0,23 nC/l, dok Rimski izvor nije pokazivao nikakve radioaktivnosti.

Stupanj disocijacije vrnjačke termalne vode ispitivali su mjerenjem snižavanja ledišta g. 1900. M. Nikolić i A. Zega<sup>89</sup>) i našli kod svježe vode kod Izvora u kupatilu — 0,1767°, a kod Izvora u paviljonu — 0,170°. Isti su autori odredili disocijaciju i mjerenjem elektrolitične sprovodljivosti i našli za Izvor u kupatilu  $k=0,003105 \Omega^{-1}$ , a za izvor u paviljonu  $k=0,003831 \Omega^{-1}$

<sup>84</sup>) Споменик Српске кр. акад., XL, 24 (1902). <sup>85</sup>) Записници Српског хем. друштва, 11, 5 (1908). <sup>86</sup>) Медиц. преглед, 12, 21 (1937). <sup>87</sup>) Српски архив за цел. лекарство, 19, 151 (1913). <sup>88</sup>) Глас Српске кр. акад., CXLV, 220 (1931). <sup>89</sup>) Споменик Српске кр. акад., XL, 24 (1902).



G. 1932. odredio je elektrolitičnu sprovodljivost P. S. Tutundžić<sup>90</sup>) i našao: Izvor br. 8  $k = 0,002548 \Omega^{-1}$ . Izvor br. 26  $k = 0,002383 \Omega^{-1}$ , Izvor starog kupatila  $k = 0,002282 \Omega^{-1}$ , Rimski izvor  $k = 0,002273 \Omega^{-1}$ , i Sonda II  $k = 0,005552 \Omega^{-1}$ .

Eksponent koncentracije vodikovih jona (pH) odredio je g. 1931. G. Schilder<sup>91</sup>) (pH = 6,71—6,78), a g. 1935. G. Vlajinac<sup>92</sup>) (pH = 6,73).

G. 1921. ispitao je A. Ščerbakov<sup>93</sup>) kvalitativno termalnu vodu u pogledu sadržaja na oksidazama pomoću alkalne otopine fenolftaleina i vodikovog peroksida. On pozitivnu reakciju svodi na prisutnost anorganskih koloidalnih tvari (FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Taj se aktivitet gubi već poslije jednog dana. I G. Arnovljević<sup>94</sup>) ispitivao je katalitičko djelovanje pomoću rastvaranja vodikovog peroksida i našao je, da topla voda pokazuje to djelovanje u jačoj mjeri od hladne. Pri tom je M. Arnovljević našao i jednu neočekivanu pojavu, da se naime vodi, koja je stajanjem izgubila svoj aktivitet isti vraća, ako se voda ugrije do vrenja. G. Schilder<sup>95</sup>) odredio je katalitičko djelovanje termalne vode rastvaranjem vodikovog peroksida i benzidinom, a u isto vrijeme ispitao ju je i na prisutnost fero-jona i odredio koncentraciju vodikovih jona. G. Schilder je potvrdio navode M. Arnovljevića, pa ih tumači tako, da se aktivitet svježje vode, kisele reakcije (pH = 6,7), ima pripisati fero-jonima. Stajanjem fero-joni prelaze u feri-jone i aktivitet se gubi. Ako se sad takva voda ugrije do vrenja, voda postaje alkalična (pH = 8,8) i ponovno joj se vraća aktivitet, ovaj put radi prisutnih mangano-jona, koji tek u alkalnom području postaju aktivni. Utjecaj vrnjačke termalne vode na amilaze (ptialin) proučavao je M. Arnovljević<sup>96</sup>), pa je našao, da vrnjačka termalna voda pospješuje amilolizu, što on tumači u jednu ruku optimalnom koncentracijom vodikovih jona u mineralnoj vodi, a u drugu ruku i djelovanjem izvjesnih jona (Cl), koji povoljno utječu na amilolizu. Povoljan je utjecaj i na djelovanje zimaze.

M. Arnovljević<sup>97</sup>) ispitao je i ravnotežu između ba-

<sup>90</sup>) Гласник Хем. друштва Кр. Југ. 4, 150 (1933). <sup>91</sup>) Лiječнички вјесник, 54, 243 (1932). <sup>92</sup>) Медиц. преглед 12, 21 (1937). <sup>93</sup>) Српски архив за цел. лекарство, 24, 170 (1922). <sup>94</sup>) Медиц. преглед, 1, 45 (1926). <sup>95</sup>) Лiječнички вјесник, 54, 243 (1932). <sup>96</sup>) Медиц. преглед 2, 345 (1927/8). <sup>97</sup>) Ibid., 2, 18 (1927/8).

za i kiselina u organizmu pod utjecajem vrnjačke termalne vode određivanjem ugljikovog dvokisa u alveolarnom zraku, pa je našao, da se količina sadržanog ugljikovog dvokisa nakon pijenja vode povećaje, a time se povećaje i alkalitet krvi. Na istom je području radio i A. Ščerbakov<sup>98</sup>). On je ispitivao ravnotežu između baza i kiselina u mokraći pod utjecajem pijenja tople i hladne mineralne vode (400 ccm tople i 1000 ccm hladne mineralne vode dnevno). On nije zapazio utjecaja na diurezu, ali se količina izlučene kiseline povećala. Prema istraživanjima M. Neškovića i V. Tasića<sup>99</sup>) povećaje se alkalitet mokraće. M. Arnovljević i G. Vlajinac<sup>100</sup>) motrili su diuretičko djelovanje tople i hladne mineralne vode i usporedili ga sa djelovanjem vodovodske vode. Pokusi su pokazali, da hladna mineralna voda ima neznatno jače, a topla mineralna voda znatno slabije diuretičko djelovanje, nego vodovodna voda.

U pogledu indikacija vrnjačke termalne vode, kako su one utvrđene dugogodišnjim iskustvom, moram istaći, da se iste razlikuju od indikacija mineralne vode u Bukovičkoj Banji, kojoj je inače makrokemijski veoma slična. Možda bi se ta razlika mogla svesti na oligokemijski potpuno različit karakter obiju voda. Sadržaj na teškim metalima i jedne i druge vode bitno je drugojačiji.

Indikacijama termalne vode u Vrnjačkoj Banji bavili su se T. Mirković<sup>101</sup>), Đ. P. Jovanović<sup>102</sup>), J. Vidaković<sup>103</sup>), D. V. Živadinović<sup>104</sup>), A. Ščerbakov<sup>105</sup>) i T. O. Milić<sup>106</sup>). Djelovanje vrnjačke termalne vode kod diabetesa proučavali su V. Tasić i T. O. Milić<sup>107</sup>), kod holelitiazе D. Antić i R. Rubenović<sup>108</sup>), a kod oksalaturije M. Nešković<sup>109</sup>).

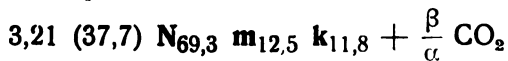
G. 1933. autor je pristupio detaljnom kemijskom ispitiva-

<sup>98</sup>) Српски Архив за цел. лекарство, **31**, 298 (1929). <sup>99</sup>) Споменница Рихарду Буријану 1936, стр. 202. <sup>100</sup>) Медиц. преглед, **12**, 21 (1937). <sup>101</sup>) Th. Mirkovitch, Étude sur les eaux minérales en Serbie, 1892, стр. 97. <sup>102</sup>) Српски архив за цел. лекарство, **6**, 235 (1900). <sup>103</sup>) J. Видаковић, Лековитост Врњачке Бање, 1908. <sup>104</sup>) Д. В. Живадиновић, Некоје индикације врњачке топле и хладне воде, 1921, стр. 21. <sup>105</sup>) Српски архив за цел. лекарство, **24**, 172 (1922). <sup>106</sup>) Т. О. Милић, Лечење у Врњачкој Бањи, 1928. <sup>107</sup>) XV<sup>e</sup> Congrès international d'Hydrologie, 1936, Comptes rendus, стр. 107. i 115. <sup>108</sup>) Медиц. преглед, **8**, 81 (1933). <sup>109</sup>) XV<sup>e</sup> Congrès international d' Hydrologie, 1936, Comptes rendus, стр. 321.

nju vrnjačke tople i hladne mineralne vode, pa je kao prva uzeta u rad termalna voda iz Sonde II.

Temperatura vode mjerena na prelivu 4. decembra 1933. iznašala je 35,6°C. Istoga dana uzeti su i uzorci vode za određivanje slobodnog ugljikovog dvokisa. Uzorak vode za analizu uzet je 30. decembra 1933. Voda je bistra, bez boje, slabā mirisa po sumpornom vodiku, okusa lužnato-slana, reakcije slabo alkalične na lakmus, neutralne na fenolftalein, a alkalične na metiloranž. Za određivanje teških metala uzeto je 150 litara vode. Rezultat analize prikazan je na str. 191.

Po svom kemijskom karakteru voda spada u red čistih alkaličnih kiselica. Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu karakterizuje sastav: **Natrij, hidrokarbonat**. Ukupna koncentracija  $N/1000 = 75$ , Na 26,2, Mg 4,7, Ca 4,4,  $HCO_3$  36,8. Reakcija alkalična. Po Kennett-ovoj klasifikaciji voda spada među **natronove vode** tipa



Kad je komisija za nadzor nad dubinskim bušenjem preuzela svoju dužnost, bilo joj je stavljeno u zadatak, da pronađe veću količinu iste termalne vode. Iskustvo je bilo pokazalo, da se poslije svake nove kaptaze, nakon privremenog povećanja količine vode, ista opet vraćala na svoju normalnu vrijednost, koja je iznosila oko 2,5—3,0 litre u sekundi. Veća se količina mogla očekivati jedino u tom slučaju, kad bi uspjelo odstraniti divlje izlaze, a to se dalo u onom terenu postići jedino dubinskim bušenjem. Samo bušenje pokazalo je, da je dobivena količina bila u toliko veća, što je termalna pukotina sondom presječena na većoj dubini. Pri tom se međutim već Sondom V došlo do granice, preko koje se ne će moći prijeći, ako se bude htjelo odgovoriti i drugom dijelu zahtjeva t.j. da kvalitet termalne vode ostane isti. Već Sonda V davala je u početku vodu topliju i sa manje slobodnog ugljikovog dvokisa, nego voda sa ostalih izvora. Prema tome 6 litara u sekundi predstavlja maksimum, koji uže termalno područje Vrnjačke Banje može da daje. S time će se kod svakog daljnjeg uređivanja i proširivanja banje morati da računa.

Kod bušenja pokazala se međutim i jedna druga stvar. Utvrđeno je, da u serpentinu postoje pukotine, kroz koje pro-

**Analiza termalnog vrela u Vrnjačkoj Banji**  
**Sonda II**

Spec. težina: 1.00268 (kod 0°/0°C); Temperatura: 35.6°C				
1 kg vode sadrži:				Preračunano u postocima krute tvari:
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
<b>Kationa:</b>				Na 29.08
Natrija (Na <sup>+</sup> )	0.6014	26.15	26.15	K 3.647
Kalija (K <sup>+</sup> )	0.07543	1.929	1.929	Li 0.0435
Litija (Li <sup>+</sup> )	0.0008991	0.1296	0.1296	Ca 4.304
Kalcija (Ca <sup>++</sup> )	0.08900	2.221	4.442	Mg 2.767
Magnezija (Mg <sup>++</sup> )	0.05723	2.353	4.706	Sr 0.7539
Stroncija (Sr <sup>++</sup> )	0.01559	0.1779	0.3558	Ba 0.0260
Barija (Ba <sup>++</sup> )	0.0005379	0.0039	0.0078	Mn 0.0070
Mangana (Mn <sup>++</sup> )	0.0001448	0.0026	0.0052	Ni 0.0003
Niklja (Ni <sup>++</sup> )	0.0000068	0.0001	0.0002	Zn 0.0085
Cinka (Zn <sup>++</sup> )	0.0001761	0.0027	0.0054	Sn 0.0011
Kositra (Sn <sup>++</sup> )	0.0000231	0.0002	0.0004	Cu 0.0028
Bakra (Cu <sup>++</sup> )	0.0000580	0.0009	0.0018	Pb 0.0100
Olova (Pb <sup>++</sup> )	0.0002075	0.0010	0.0020	Cl 1.653
			37.74	Br 0.0067
				I 0.0009
<b>Aniona:</b>				SO <sub>4</sub> 0.0584
Hlora (Cl <sup>-</sup> )	0.03419	0.9642	0.9642	CO <sub>3</sub> 53.36
Broma (Br <sup>-</sup> )	0.0001393	0.0017	0.0017	SiO <sub>2</sub> 4.095
Joda (I <sup>-</sup> )	0.0000181	0.0001	0.0001	TiO <sub>2</sub> 0.0010
Sulfata (SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> )	0.001208	0.0126	0.0252	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0333
Hidrokarbonata (HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup> )	2.242	36.75	36.75	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1378
			37.74	100.00
<b>Koloidalno otopljenih oksida:</b>				
Kremičnog oksida (SiO <sub>2</sub> )	0.08469	1.405		Salinitet (u 1000 dijelova vode)
Titanovog oksida (TiO <sub>2</sub> )	0.0000199	0.0002		
Aluminijevog oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000688	0.0067		2.068
Željeznog oksida (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00285	0.0179		
<b>U k u p n o:</b>	3.207	72.13		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate:	2.068			
Isparni preostatak:	1.998			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	2.740			
Nađeno analizom:	2.710			
Slobodan ugljikov dvokis (CO <sub>2</sub> )	1.0409			

tiče termalna voda. Stijene tih pukotina obložene su sedrom, koja pokazuje, da se iz vode na tom mjestu već talože izvjesne tvari. To će taloženje biti naročito izraženo u onim pukotinama, kroz koje voda brže prolazi, dakle u onima, kroz koje termalna voda pritiče u sondu. Posljedica te pojave bit će, da će količina termalne vode s vremenom početi da opada <sup>110)</sup>, pa će se tada negdje u blizini morati izbušiti nova sonda.

Termalnoj vodi, kako je kaptirana dubokim bušenjem, stavljen je sa više strana prigovor, „da ta voda nije identična sa starom termalnom vodom, po kojoj je Vrnjačka Banja došla na glas“. Naučno je te prigovore formulirao S. P. Stevanović <sup>111)</sup>; ovako: 1. Što ima višu temperaturu; 2. Što ima manju količinu slobodnog ugljikovog dvokisa i 3. Što ima znatno manji isparni preostatak. Ako se usporede sve stare analize (Tabela II) sa analizom termalne vode iz Sonde II (str. 191), vidi se, da prema analitičkim podacima, sa kojima raspoložemo, varijacije ne prelaze razlike, koje se od godine do godine javljaju na jednom te istom vrelu. Što više mora se naprotiv istaći, da je na pr. koncentracija i sastav termalne vode od g. 1875. do 1933. neobično konstantan. Nešto je veća razlika u sadržaju slobodnog ugljikovog dvokisa. Tko međutim zna, da se tu radi o određivanju jedne veličine, koja je podvrgnuta stalnim i znatnim fluktuacijama, vidjet će, da se i tu radi o razlikama, koje su manje, nego nalazimo kod većine ostalih kiselica u zemlji.

U vezi sa okolnošću, da je u termalnoj vodi u Vrnjačkoj Banji naden nikalj, koji još u nijednoj dosad istraženoj vodi u Jugoslaviji nije utvrđen, nameću se dva problema:

1. Prvo je pitanje, odakle potječe taj nikalj? Općenito je mišljenje, da bazično kamenje, a naročito olivin sadrži male količine niklja <sup>112)</sup>, pa da prema tome nikalj, koji kadšto nalazimo u serpentinitima <sup>113)</sup> u obliku koloidalnih silikata (garnierit) potječu iz olivina. V. M. Goldschmidt <sup>114)</sup> tumači dolaženje niklja u olivinu na slijedeći način: „Pošto su i atomski promjeri i valencije kod niklja i magnezija jednaki, ulazit će joni niklja u kristale magnezijeva silikata sa istom vjerojatno-

<sup>110)</sup> K. Keilhack, Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde, (2), 1917, str. 381. <sup>111)</sup> С. П. Стевановић, Врњачка Бања, str. 34. <sup>112)</sup> W. Saalomon, Grundzüge der Geologie, I, 282 i 345 (1924). <sup>113)</sup> F. Rinne, Gesteinskunde, (10/11), 1928, str. 214. <sup>114)</sup> Journal Chem. Soc. London, 1937, 661.

šću kao i magnezijev jon, pa je prema tome u nizu magmatskih minerala sadržaj na niklju proporcionalan sadržaju na magneziju“. Što se tiče sadržaja niklja u bazičnom kamenju, treba istaći, da u velikoj zbirci analiza eruptivnog kamenja od H. S. Washington-a<sup>115)</sup> od 8602 analize, samo 349 analiza daju i sadržaj na niklju. Od toga otpada na kiselo kamenje 79, a na bazično 270. Iz toga vidimo, da nikalj doduše dolazi češće u bazičnom kamenju, ali da ga nalazimo i u kiselom kamenju. Tako je Z. S u j k o v s k i<sup>116)</sup> našao nikalj (0,33—4,48%) u nekim škrljavcima sa Karpata.

S. P. Stevanović<sup>117)</sup> drži, da se mineralizacija termalne vode vrši u serpentinu, pa da prema tome i nikalj u termalnoj vodi potječe iz serpentina. Tome nasuprot treba istaći da su već J. Kennett i R. Kamppe bili mišljenja, da je mineralizacija termalne vode nastala dublje, u granitu ili gnajsu. I sam S. P. Stevanović dopušta, da odanle potječu alkalija t.j. 74,4% svih baza<sup>118)</sup>. Malo je dakle vjerojatno, da bi na onom relativno kratkom putu, kojim termalna voda prolazi kroz serpentin, voda mogla da otopi onoliko niklja, koliko je u njoj analizom naden. Prema tome je vjerojatnija obratna pretpostavka: Nije voda primila nikalj iz serpentina, već obratno nikalj u serpentinu potječe iz vode. Najbolji je dokaz tome činjenica, da nije nepromijenjeni serpentin najbogatiji na niklju, već produkti njegovog raspadanja. Tako je u karbonatiziranom serpentinu naden 0,26—0,32% NiO<sup>119)</sup>. Što više naden je nikalj i u glini, koja je nastala iz paleozojskih škrljavaca (0,25—0,26% NiO)<sup>120)</sup>.

Ako dakle nikalj ne potječe iz serpentina, on mora da potječe iz dubljih slojeva, iz nekih rudišta niklja, koja se najvjerojatnije nalaze u gnajsu, gdje prema kemijskom sastavu nastaje i mineralizacija vrnjačke termalne vode. To nas navodi da pomišljamo na mogućnost arhajske metalizacije. S. P. Stevanović<sup>121)</sup> doduše ističe, da tragova arhajskim orodenim pokretima ne nalazimo nigdje u geografskoj oblasti, kojoj pripada Vrnjačka Banja, ali već iz onoga, što je u uvodu rečeno, vrlo je vjerojatno, da su takovi pokreti ipak postojali. Dalje

<sup>115)</sup> H. S. Washington, *Chemical analyses of igneous rocks*, 1917.  
<sup>116)</sup> *British Chem. and Physiol. Abstracts*, A I, 1939, 500 (1939). <sup>117)</sup> C. П. Стевановић, *Врњачка Бања*, str. 13 <sup>118)</sup> *Ibid.*, str. 23. <sup>119)</sup> *Ibid.*, str. 16. <sup>120)</sup> *Ibid.*, str. 15. <sup>121)</sup> *Ibid.*, str. 61.

prema zapadu arhajski je orogen danas bezdvojbeno utvrđen. Na više mjesta (Zillertalske Alpe, Gleinalpe, Korralpe <sup>122)</sup>) javljaju se znaci predpaleozojske tektonike i metamorfoze, a u vezi s time i dolaženje niklja i kobalta na mnogo mjesta. Takovi se nalazi nikljenih rudišta javljaju i u Jugoslaviji i to baš u području vardarske zone <sup>123)</sup> (Avala, Ivanjica, Studenica, Badañj). Prema tome bi nalaz niklja u vrnjačkoj termalnoj vodi bio indikacija za arhajsku tektoniku vardarske zone. Iz analize međutim u isto vrijeme slijedi i to, da su kasniji tektonski pokreti ovu arhajsku tektoniku u velikoj mjeri izbrisali i da danas područjem dominira mlada alpinska tektonika.

2. Drugo pitanje, koje je u vezi sa nalazom niklja u vrnjačkoj termalnoj vodi, jest problem, da li količina u vodi sadržanog niklja može da ima i neki farmakološki i terapijski učinak. Mi znamo, da je nikalj vrlo jak katalizator i da se kao takav mnogo upotrebljava u anorganskoj i organskoj kemiji <sup>124)</sup>. Da nikalj igra izvjesnu dosad neobjašnjenu ulogu u organizmima, možemo da zaključimo po tome, što ga često nalazimo kao sastavni dio biljaka i životinja <sup>125)</sup>. Direktno su to dokazali svojim pokusima G. Bertrand i H. Nakamura <sup>126)</sup>. U pogledu terapijskog djelovanja niklja imamo bar u jednom pravcu, a to je njegovo djelovanje kod diabetesa, čitav niz radova (G. Bertrand i M. Mâcheboeuf <sup>127)</sup>, F. Rathery i L. Levina <sup>128)</sup>, M. Labbé, Roubeau i F. Nepreux <sup>129)</sup> i dr.). Prikaz tih radova dao je A. Moukhtar Özden u svom referatu <sup>130)</sup>. Iz tih radova mogli bi da zaključimo, da veće količine niklja uzrokuju glikozuriju, dok male količine umanjuju sadržaj krvi na šećeru. Pri tom se djelatna doza niklja kreće u granicama, u kojima nikalj dolazi u organizam kod normalnog uzimanja nekih na niklju bogatijih mineralnih voda (Maffersdorf, Ronneby) <sup>131)</sup>. Da i još manje količine mogu da utiču, dokazuju opažanja von Noorden-a izvršena sa mineralnom

<sup>122)</sup> L. Kober, *Der geologische Aufbau Österreichs*, str. 19, i 52. <sup>123)</sup> C. Doelter, *Die Mineralschätze der Balkanländer*, 1916, str. 58, 63 i 68. <sup>124)</sup> O. B. J. Frazer u *Transaction of the Electrochemical Society* 71 (1937) Sep. <sup>125)</sup> *Journal Industrial Hygiene*, 6, 307 (1924). <sup>126)</sup> *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*, 16, 1366 (1934). <sup>127)</sup> *Comptes rendus*, 182, 1305 i 1504 (1926). <sup>128)</sup> *Ibid.*, 183, 326 (1926). <sup>129)</sup> *Ibid.*, 185, 1532 (1927) i 186, 181 (1928). <sup>130)</sup> XV<sup>e</sup> Congrès international d'Hydrologie, 1936. *Rapports*, str. 31. <sup>131)</sup> *Гласн. Хем. друшт. Кр. Југ.*, 4, 108 (1933).

vodom iz Homburga, u kojoj je R. Fresenius<sup>132)</sup> našao nikalj (0,0000120 g u kg) i pokusi N. Kotschneff-a<sup>133)</sup> izvršeni sa mineralnom vodom iz Narsana, u kojoj je E. Carstens<sup>134)</sup> našao nikalj (0,0000165 g u kg). Obje vrijednosti tek su nešto veće od one za vrnjačku termalnu vodu. Opći je pak karakter ovih mineralnih voda potpuno različit. Dok voda iz Homburga spada u red muriatičkih voda, ona iz Narsana je salinična zemnoalkalična kiselica<sup>135)</sup>. Kod prosuđivanja terapeutskog djelovanja vrnjačke termalne vode kod diabetesa moramo međutim uzeti u obzir i djelovanje natrijevog bikarbonata<sup>136)</sup> ili djelovanje tople vode, koja sadrži slobodnog ugljikovog dvokisa<sup>137)</sup> ili opet sumpornog vodika<sup>138)</sup>.

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Beogradu.

## Zusammenfassung

### Chemische Analyse des Thermalwassers in Vrnjačka Banja

von

Stanko Miholić

Da die Menge des vorhandenen Thermalwassers in Vrnjačka Banja, die 2,5—3,0 Liter pro Sekunde betrug, den rasch wachsenden Anforderungen nicht mehr genügte, wurden in den Jahren 1932—1934 auf Vorschlag von R. K a m p e im engeren Thermalquellengebiet Tiefbohrungen vorgenommen. Im Laufe dieser Arbeiten wurde im Bohrloch Nr. II in der Tiefe von 140—144 Meter Thermalwasser getroffen und vom Verfasser analysiert. Es wurden folgende Bestandteile bestimmt: Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Mangan, Nickel, Zink, Zinn, Kupfer, Blei, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrokarbonate, Kieselsäure, Titansäure, Aluminium- und Eisenoxyd. Die Vererzung des Wassers ist ungewöhnlich stark und

<sup>132)</sup> Jahresber. über Fortschr. Chemie, 1873, 1236. <sup>133)</sup> Zeitschr. exp. Medizin, 69, 193 (1929). <sup>134)</sup> Chem. Zentralbl. 1912, II, 59. <sup>135)</sup> Труды государственного центрального института курортологии, 5, 161 (1934). <sup>136)</sup> XV<sup>e</sup> Congrès international d'Hydrologie, Rapports, str. 20. <sup>137)</sup> H. Lampert, Heilquellen und Heilklima, 1934. str. 28. <sup>138)</sup> XVI<sup>e</sup> Congrès international d'Hydrologie, Rapports, str. 161, Comptes rendus, str. 71—136.



entspricht dem jüngeren alpinen Typus (Blei, Zink). Es wurden aber auch merkliche Mengen von Zinn, Kupfer und Nickel gefunden. Der Vergleich mit den Analysen des Wassers aus den alten Thermalquellen, die von S. M. Lozanić in den Jahren 1875—1886, von M. T. Lecco in den Jahren 1892—1901 und von M. Nikolić und A. Zega im Jahre 1900 ausgeführt wurden, zeigt eine weitgehende Uebereinstimmung. Das Bohrloch ergab somit ein Thermalwasser, das in seiner Zusammensetzung dem Wasser der alten nun versiegten Quellen vollkommen entspricht, was von den Badeärzten ausdrücklich gefordert wurde. Die Menge des Thermalwassers hat sich dabei verdoppelt und betrug zur Zeit der Probenahme 5,5—6,0 Liter pro Sekunde.

**Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät in Beograd (Jugoslavien).**

**Priljeno 31 januara 1940 god.**

## Примена хидрометалуршке методе на живиној руди из села Мишића (Јужна Далмација)

од

Властимира Ивковића

Применом хидрометалуршке методе на цинабаригу из Доње Трешњице <sup>1)</sup> (Срез зворнички, десна обала Дрине) није било могуће постићи потпуно издвајање живе из руде, без обзира на концентрацију  $\text{Na}_2\text{S}$  и време трајања излуживања. Код свих проба при којима је с обзиром на концентрацију  $\text{Na}_2\text{S}$  и време излуживања, очекивано потпуно издвајање живе, остало је увек око 0,25% живе не излужино.

Са никитовском живином рудом Плаксин и Фискова <sup>2)</sup> постижу потпуно излуживање већ са 5% раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  за време од 10—12 часова, а са 12% раствором за 1 час.

Интересантно је било применити ову хидрометалуршку методу на живину руду из села Мишића, јер се хемиски састав ове руде јако разликује од оне из Д. Трешњице, а такође и од оне руске из Никитовске области <sup>3)</sup>.

По Буковском <sup>4)</sup> први пут је пронађена жива и цинабарит у врло малим количинама августа 1900 године код Пероча недалеко од села Мишића. Одмах затим рударско геолошким испитивањем околине пронађен је цинабарит још на два места и то на Доњој Главици и у Грабовику. Ова рудишта су са научне тачке гледишта врло интересантна, јер

<sup>1)</sup> Гласник Хем. друштва Кр. Југ. 9 51 (1938). <sup>2)</sup> Гидрометалургија рудних руд и концентрата стр. 21, 43 (1932). <sup>3)</sup> Руска руда садржи:  $\text{SiO}_2$ .. 87,76%;  $\text{Hg}$ .. 0,89%;  $\text{Sb}$ .. 0,48%;  $\text{As}$ .. 0,59%; [укупно] 0,70%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .. 1,74%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .. 4,91%;  $\text{CaO}$ .. 0,71%;  $\text{MgO}$ .. 0,22%;  $\text{CO}_2$ .. 0,98%;  $\text{H}_2\text{O}$ .. 1,72%;  $\text{Pb}$ .. има,  $\text{Ag}$ .. нема,  $\text{Au}$ .. има. <sup>4)</sup> Gejza V. Bukowski, Verhandlungen der K. K. Geologischen Reichsanstalt 1902, стр. 302.

престављају нарочити тип појава које се по Б у к о в с к о м<sup>5)</sup> у осталим европским рудиштима нигде не срећу. Карактеристика свих ових налазишта је та што се цинабарит налази у бариту. Барит пак јавља се у облику жица и то махом у једрим кристалиничним агрегатима, а често и у великим табличастим кристалима, чији су међупростори испуњени вишим оксидима мангана. Садржај живе по Б у к о в с к о м<sup>5)</sup> креће се у богатијим жицама између 3,5 и 16,09%, а у сиромашнијим између 0,18 и 1,30%.

Барит са којим смо радили ваћен је<sup>6)</sup> изнад окуке коју прави пут Будва—Бар пролазећи испод села „Мишићи“ и то са главног рударског поткопа (правац пружања СЗ—ЈИ). На овом бариту јасно се виде ситне црвене тачкице цинабарита које су по њему равномерно распоређене, тако да овај барит посматран мало издаље показује бледо ружичасту нијансу. Кад се он ситно истуца, онда ова ружичаста нијанса долази много јаче до изражаја, тако да је његов прах ружичасте боје. Хемиски састав ове руде је:

BaSO <sub>4</sub> 96,90%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,12%	SiO <sub>2</sub> 0,28%
Hg 1,98%	CaO 0,15%	H <sub>2</sub> O 0,02%
S 0,29%	MgO 0,05%	

### Експериментални део

На овој руди примењен је агитациони начин хидрометалуршке методе, при чему су мењани концентрација раствора, гранулација руде и трајање излуживања. У стаклену боцу од 1 литра стављано је по 100 гр. руде 300 см<sup>3</sup> раствора Na<sub>2</sub>S разне концентрације и по 0,5% NaOH, па је боца мућкана за све време излуживања. Затим је садржина боце цеђена кроз нуч и испирана најпре разблаженим раствором Na<sub>2</sub>S (50 см<sup>3</sup> 3% раствора Na<sub>2</sub>S па онда водом док остатак руде на нучу није опран од алкалија. Цеђење је вршено на воденој вакум пумпи. После тога руда је постепено сушена, почев од 40° па на више дижући температуру на 2 h по 10° до 90°. У овом остатку одређивана је жива по Хајнрих-

<sup>5)</sup> I. с. стр. 306. <sup>6)</sup> Г. др. Кости Петковићу, проф. Универзитета који је узорке вадио и нама послао и овом приликом веома захваљујемо.

Розеовој<sup>7)</sup> методи, а из разлике садржаја живе пре и после лужења срачунат је проценат излуживања живе.

Рад са ситно стучаном рудом чија је гранулација била:

—10+20 <sup>8)</sup>	18,10%	— 40+ 50	7,30%
—20+30	11,70%	— 50+100	16,04%
—30+40	4,96%	—100—100	41,90%

Излуживање са 7% раствором  $\text{Na}_2\text{S} + 0,5\% \text{NaOH}$

Таб. бр. 1.

Време трајања излуживања	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	5 часова
Процент излужене живе	88,94	95,47	95,22	95,57	96,23

Рад са истом рудом само ситно стучаном, тако да сва пролази кроз сито од 80 рупа на 1 цол.

Излуживање са 7,4% раствором  $\text{Na}_2\text{S} + 0,5\% \text{NaOH}$ .

Таб. бр. 2.

Време трајања излуживања	1 час	2 часа
Процент излужене живе	99,48	99,59

Излуживање са 5% раствором  $\text{Na}_2\text{S} + 0,5\% \text{NaOH}$ .

Таб. бр. 3.

Време трајања излуживања	1 час	2 часа
Процент излужене живе	99,39	99,29

Излуживање са 3,2% раствором  $\text{Na}_2\text{S} + 0,5\% \text{NaOH}$ .

Таб. бр. 4.

Време трајања излуживања	1 час	2 часа	4 часа
Процент излужене живе	95,82	97,03	99,49

<sup>7)</sup> Heinrich Rose, Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Band II, стр. 589. <sup>8)</sup> Број рупа наведен у скали односи се на дужи цол.

Из табеле бр. 1 види се да је % излужења са 7% раствором већи, што је дуже трајало лужење. Кад се ова пореди са другом (бр. 2) где су изнети резултати излуживања са истом рудом само знатно ситнијом (ова је сејана кроз сито од 80 рупа на дужни цол) и скоро истом концентрацијом  $\text{Na}_2\text{S}$  (разлика од 0,4% може се занемарити) види се да је излуживање много брже и да је практично потпуно излуживање постигнуто већ за 1 час. Табела бр. 3 показује скоро исти резултат и ако је концентрација слабија (5%). Табела бр. 4 показује да се практично потпуно излуживање може постићи и са 3,2% раствором, а за време од 4 часа. Сем тога види се из ове табеле да при агитационом начину за ову врсту руде, већу улогу игра гранулација него концентрација раствора. Кад се ови резултати пореде са резултатима постигнутим на живиној руди из Доње Трешњице, види се да је ова метода на руди из Мишића показала много боље резултате. Шта више у поређењу са резултатима постигнутим на никитовској живиној руди, види се знатно брже излуживање са мањим концентрацијама  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Поређењем ових резултата намеће се закључак да се ова хидрометалуршка метода не може употребити на свима рудама са подједнаким успехом и да се цинабарит из барита много лакше излужује него из кварцних руда.

У погледу таложена живе из раствора цинабарита у  $\text{Na}_2\text{S}$  са алуминијумом нису постигнути бољи резултати од раније објављених. Употребом Девардове легуре место алуминијума нису такође постигнути бољи резултати.

### Извод.

Применом хидрометалуршке методе (агитациони начин) на живиној руди из села Мишића постигнуто је практично потпуно излуживање живе. Са 3,2% раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  излужено је 99,49% за 4 часа, а са 7,4% раствором излужено је 99,48%, што код руде из Доње Трешњице није било могуће јер је код ове руде која је имала 1,01% живе, увек остајало око 0,28% живе не излужено на свима местима где је требало да буде потпуно издвајање.

## Zusammenfassung.

### Die Anwendung der hydrometallurgischen Methode auf das Quecksilbererz aus dem Dorfe Mišić (Süd-Dalmatien)

von

Vlastimir Ivković.

Durch die Anwendung der hydrometallurgischen Methode (Agitationsmethode) auf das Quecksilbererz aus dem Dorfe Mišić wurde praktisch vollkommene Auslaugung des Quecksilbers erreicht. Mit der 3,2%  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wurde 99,49%, und mit der 7,4%  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wurde 99,48% des Quecksilbers im Laufe der 4 Stunden ausgelaugt. Dies war aber bei dem Erz aus Donja Trešnjica nicht möglich, weil bei diesem das stets 1,01% des Quecksilbers enthielt, immer ca. 0,28% des Quecksilbers nicht ausgelaugt zurückblieb und zwar überall dort wo die vollkommene Trennung stattfinden sollte.

Chemisch-technisches Institut. Technische Fakultät. Beograd.

Примљено 3-12-1940 год.



# РЕФЕРАТИ.

## **Микроскопско одређивање тачке топљења.**

Одређивање тачке топљења је једно од најважнијих помоћних средстава за идентификовање органских супстанца као и за испитивање њихове чистоће. Одређивање тачке топљења је управо симбол хемиске тачности.

Уобичајена је метода, да се у једнострано затопљеној финој капиларној цевчици стави мало супстанце која се испитује, и истовремено заједно са живиним термометром загрева у одговарајућем течном купатилу. Ова метода потиче још из времена Bunsen-а и примењује се већ 99 година. Има већ око 50 година како се појавила мисао да се одређивање тачке топљења врши помоћу микроскопа. Прве описане методе показале су се или сувише компликоване или нетачне за општу употребу, тако да се микроскопско одређивање тачке топљења употребљавало само при испитивању течних кристала и за друге специјалне сврхе.

У току последњих година успело је најзад да се разради метода која дозвољава на једноставан начин микроскопско одређивање тачке топљења (в. L. Kofler, Forsch. u. Fortschr. **16**, 305 (1940)). Апарат који се употребљава за ту сврху састоји се из једне металне плоче електрично загреване, која се стави на постоље за објекте микроскопа. Од околног ваздуха апарат се штити помоћу металног прстена који је периферно стављен на металну плочу и на тај прстен се положи стаклена плоча. За читање температуре служио је у почетку термоелемент и милivolтметар. Доцније је успела конструкција апарата са термометарским читањем. На овај начин добивене вредности су у најмању руку исто толико тачне као и при уобичајеном макро-одређивању тачке топљења. Термометар је постављен у рупи са стране на плочи која се загрева и контролисан је на апарату помоћу супстанца које се „оштро“ топе. Супстанца чију тачку топљења треба одредити налази се између носача објекта и стакла за покривање и лежи на плочи апарата која се загрева. Посматрање се врши у продорној светлости при увећању 80-100 пута.

Потребна количина супстанце је знатно мања него ли при одређивању тачке топљења у капиларним цевчицама. Каткада је довољно милионити део грама супстанце. На тај начин могуће је помоћу микро-методе одредити тачку топљења и у оним многобројним случајевима када се макро-метода не може употребити због недостатка супстанце, на пр. при



извесним судским испитивањима, код тровања са средствима за успављивање итд.

Микро-одређивање тачке топљења пружа много више чак ако и довољно супстанце стоји на расположење. Јер под микроскопом може се пратити понашање сваког појединог кристалића или делића у току као и после топљења и притом доћи до много већих сазнања о карактеристичним особинама неке супстанце него ли при макро-одређивању тачке топљења. На овај начин је код многобројних органских супстанца откривено мноштво особина које су се скриле преторијим посматрањима. Стога L. Kofler и препоручује микро-методу за општу употребу на место уобичајеног одређивања у капиларним цевчицама, јер је она у великој већини случајева боља, савршенија и потпунија.

Под микроскопом може се одредити тачка топљења на два начина. При т. зв. „раду без прекида“ пусти се да температура плоче која се загрева расте без прекида све до потпуног стапања супстанце и посматра понашање појединог кристалића у току загревања и топљења. При одређивању тачке топљења помоћу „равнотеже“ прекине се загревање апарата пре него што се супстанца потпуно стопила. Остаци кристала који се још увек налазе у капљама стопљене супстанце почињу да расту при паду температуре. Одмах потом поново се загреје плоча све док не почну кристали да се топе. Код супстанца које се топе без разлагања овај се поступак може понављати по вољи т. ј. успоставити равнотежу чврсте и течне фазе и притом нарочито прецизно одредити тачку топљења.

Само мали број супстанца остаје непромењен пре топљења. Код већине примећују се у току загревања многобројне промене које су условљене процесима сублимације. Многе се супстанце пред нашим очима тако измене да кратко време пре топљења добију сасвим други изглед него ли што су то имале на почетку огледа. Врло често сублимишу супстанце делимично или потпуно и то од носача објекта ка доњој страни стакла за покривање. За многе су супстанце облик и изглед ових сублимата, насталих често као изванредно лепи кристали - карактеристични и за идентификовање од велике вредности. Температура на којој настаје сублимација, уз претпоставку одређених услова огледа, такође је карактеристична за многе супстанце.

Код супстанца које садрже растварач, често микро-методом открива чињенице које се неопажено губе код макро-методе. Често се види нестајање кристалне течности, које се на тај начин показује што су претходно бистри кристали постали мутни и непровидни. Често пак кристали који садрже растварач топе се пре него што је испарила течност, при даљем загревању испари течност а потом стопљена кап и то није.

редак случај, счврсне се у кристале без течности који се топе тек када је постигнута температура топљења супстанце без растварача. Помоћу микроскопске методе за одређивање тачке топљења могуће је било тачно утврдити многе литеатурне податке о кристалима који садрже растварач.

После потпуног стапања неке се супстанце брзо счврсну, док неке тек после дужег времена и то на температурама које су знатно ниже од њихове тачке топљења, или се счврсну тек помоћу различитих вешто примењених интервенција. Већина се супстанца счврсне кристално из својих стопљених маса а поједине стакласто. Кристално счврснуте стопљене масе показују или структуре кристала без икаквог правила или што је чешће случај показују облике по тачно одређеном реду.

Одређивање тачке топљења често служи као што је у почетку речено, за испитивање органских супстанца на њихову чистоћу. Код примене макро-методе топе се нечисте супстанце у капиларној цевчици на нижој температури и мање „оштро“ од чистих. Исто се то дешава и код примене микро-методе, само што се под микроскопом често још види и различито понашање чисте супстанце и додатака нечистоће, као и разнолико њихово узајамно деловање. Стога микро-одређивање тачке топљења омогућава често пута да се опазе нечистоће које при макро-методи остају неопажене. Многе супстанце које су на бази макро-одређивања тачке топљења важиле као хемиски врло чисте, показале су се при примени микро-методе као мање или више нечисте.

Са овом методом отворено је скоро неизграђено поље делатности за даља плодна истраживања.

**Р. Д. Ж.**

### **Симултано одређивање елемената потенциометрском титрацијом.**

Метода потенциометриске титрације за одређевање целокупне могућне концентрације неких јона, који су код јаких електролита у раствору већином у слободном активном облику, а код слабих највећим делом повезани са другим јонима и врло често деформисани до облика молекула, заснива се на поступном издвајању или уклањању тих јона из раствора постепеним додавањем каквог погодног електролита познате концентрације. При томе се у већини случајева стварају тешко растворне соли, слабо дисосована једињења — комплекси или пак једињења нижег одн. вишег оксидационог степена, у зависности од тога да ли је електролит којим се титрише оксидационо или редукционо средство.

На тај начин смањивањем концентрације дотичног јона у раствору, мењаће се и потенцијал погоднио изабране индикаторске електроде у смислу Нернстовог извода у логаритамској функционалној зависности. Овај се потенцијал мења нарочито нагло при потпуном нестанку карактеристичних јона у раствору. За случај да  $\lim. c \rightarrow 0$  требао би, по Нернстовом изводу, потенцијал да добије вредност  $e = \infty V$ , што се никада не дешава у пракси јер је увек  $c > 0$  у зависности од производа растворяљивости тешко растворног једињења одн. степена дисоцијације створеног комплексa. Због тога ће и у тачки неутрализације одн. тачки еквивалентности после наглог и ма како великог скока, који карактерише ту тачку, потенцијал електроде имати неку реалну вредност. Тај потенцијал назива се прелазним потенцијалом.

Мерећи током титрације вредност потенцијала и број кубних сантиметара додатог електролита и наносећи горње вредности на ординатну, а дође на апсцисну осовину добиће се спајањем тих тачака билогаритамска крива са јасно израженим скоком — превојном тачком, која представља тачку неутрализације — еквивалентности (прелазни потенцијал).

Одређивање концентрације неке соли у раствору потенциометриском титрацијом, нашло је последњих година велику практичну примену нарочито у оним случајевима који не би могли да се обраде титриметриски применом хемиских индикатора (због боје, јако оксидационе или редукционе средине, колоидног талога итд.). Нарочито велика предност потенциометриске титрације, над осталим аналитичким методама, је у симултаном одређивању два и више елемената у истој проби без заобилазног, врло тешког, а често и врло нетачног гравиметриског одвајања сродних хемиских елемената.

Радови последњих година из ове области своде се у главном на практичну примену одређивања у разним челицима и комбинованим легурама. Тако су већ испитане методе за квантитативно одређивање:  $Fe_{III} - Mo_V$  са  $CrCl_2^{1)}$ ;  $Fe_{III} - Cr_{VI}$  са  $SnCl_2^{2)}$ ;  $Cr_{VI} - W_{VI}$  са  $BaCl_2^{3)}$ ;  $Cr_{VI} - Mo_{VI} - V_V$  са  $SnCl_2^{4)}$ ;  $Al - Mg$  са  $NaF^{5)}$  као  $AlF_6'''$  и  $MgF_3'$ ;  $As_{III} - Sb_{III}$  са  $Ce(SO_4)_2^{6)}$ ;  $Ni - Co$  са  $KCN$  и бромном водом<sup>7)</sup>;  $Ni - Zn - (Mn)$  са  $KCN^{7)}$ ;  $Cr - Mn - V$  са  $Fe SO_4^{8)}$ ; у челику и ванадијум-челику;  $Cr_{VI} - Fe_{III} - Mo_{VI}$  са  $CrSO_4^{9)}$  итд.

1) H. Brintzinger u. W. Tchieferdecker: Ztschr. f. anal. Ch. 97, 241 (1934).  
2) E. Müller u. G. Haase: Ztschr. f. anal. Ch. 91, 241, (1933). 3) H. Brintzinger u. E. Jahn: Ztschr. f. anal. Ch. 94, 369, (1933). 4) W. Trcebiatowski: Ztschr. f. anal. Ch. 82, 48 (1930). 5) W. D. Treadwel: Helv. Chim. Acta 13, 500, (1930); 6) N. H. Furman: Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 4235, (1932); 7) W. Hiltner u. W. Grundmann: Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 218, 1 (1934); 8) W. Hiltner u. C. Marwahn: Ztschr. f. anal. Ch. 91, 401, (1932); 9) H. Brintzinger u. B. Rost: Ztschr. f. anal. Ch. 115, 250, (1939).

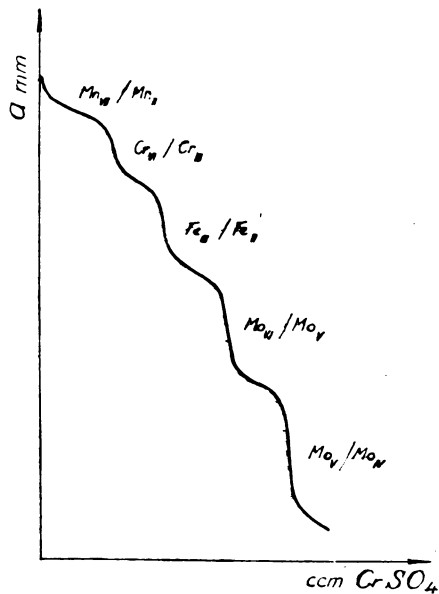
У свим случајевима одређивања елемената редуктометриски потенциометриском титрацијом тежња је била да се пронађе такав погодан електролит за титрацију, чија је сила редукције таман у стању да обухвати све елементе у раствору. Сувише јако редукционо средство не сме се употребити из разлога што је и сувише мала разлика у узастопним потенцијалним скоковима, па је врло тешко одредити на дијаграму границе једног елемента. У колико је пак електролит, којим се титрише, мање редуктиван, у толико се добијају тачнији резултати и већи размази између два узастопна потенцијална скока. Величина потенцијалног скока зависи од величине електромоторне силе окс.-ред. ланца и производа растворљивости тешко растворне соли одн. степена дисоцијације створеног комплекса, а првенство издвајања од величине нормалног потенцијала јона вишег и нижег оксидационог степена.

Једина незгодна страна одређивања елемената потенциометриском титрацијом, у случајевима редукције, је у томе што се електролит којим се титрише, мора чувати од присуства кисеоника, па је рад омогућен само у струји инертних гасова ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  итд.). Ова незгода је безначајна с обзиром на велику тачност и брзину одређивања овом методом,

У примеру симултаног одређивања  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ — $\text{Fe}^{\text{III}}$ — $\text{Mo}^{\text{VI}}$ \*) аутори дају неколико паралелних проба гравиметриског и

потенциометриског одређивања која се слажу у границама теориске тачности. Метода симултаног одређивања горњих елемената примењена је на хром-молибден челику и састоји се само у претходним припремама, као и у осталим случајевима, раствора за титрацију. Сама припрема се изводи овако:

0,5 гр. челика раствори се у брому уз мали додатак воде. Раствор се отпари са  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затим се разблажи са водом одн. 8<sup>o</sup>/о-ном  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и загрева дуже време до потпуног растварања молибденове киселине. Раствор се сипа у месколбен од 500 см.<sup>3</sup> и допуни до марке 4<sup>o</sup>/о-ном  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Тада раствор са-



држи  $\text{Cr}_{III}$ ,  $\text{Mo}_{VI}$  и  $\text{Fe}_{III}$ . Пре титрације преведе се, у проби од 25 см.<sup>3</sup>  $\text{Cr}_{III}$ , у  $\text{Cr}_{VI}$  са слабо алкалним раствором  $\text{NaOH}$  и малим додатком 0,1—п раствора  $\text{KMnO}_4$ . Затим се пажљиво неутралише са 8%-ном  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дода 50%-не  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тако да укупна запремина раствора буде око 60 см.<sup>3</sup> и да раствор садржи 5—8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Најзад раствор се титрише са 0,1—п  $\text{CrSO}_4$  на константној температури од 80°C.

При овој титрацији јавља се пет потенцијалних скокова (као што се види на слици): први редукција  $\text{Mn}_{VII} \rightarrow \text{Mn}_{II}$  — због малог вишка  $\text{KMnO}_4$  додатог за оксидацију  $\text{Cr}_{III} \rightarrow \text{Cr}_{VI}$ ; други редукција  $\text{Cr}_{VI} \rightarrow \text{Cr}_{III}$ ; трећи редукција  $\text{Fe}_{III} \rightarrow \text{Fe}_{II}$ , четврти редукција  $\text{Mo}_{VI} \rightarrow \text{Mo}_{IV}$  и пети, у случају да се титрација настави, редукција  $\text{Mo}_{VI} \rightarrow \text{Mo}_{IV}$ , што служи као контрола за молибден. Присуство мангана не смета, али зато се не може симултано одређивати са горњим елементима титрацијом са  $\text{CrSO}_4$ .

Тачност рада овом методом, према ауторима, је врло велика. Између осталог наводе, да су за титрацију узели једну познату композицију састава: 4,00%  $\text{Mo}$  и 1,05%  $\text{Cr}$  у једном хром-молибден челику, а титрацијом су добили 1,04%  $\text{Cr}$ , 4,00%  $\text{Mo}$  и 93,79%  $\text{Fe}$  што представља теоријску тачност.

Љ. М. М.

## О једном новом алкалоиду из макове биљке.

Из млечног сока макове биљке (*Papaver somniferum*) добија се као што је познато опијум. Овај садржи већи број алкалоида, врло интересантних због њиховог фармаколошког дејства, од којих су преко 20 изоловани и већим делом одређена је њихова хемиска конституција. У већини случајева ради се о дериватима изо-хинолина.

Међу алкалоидима опијума нарочито се три истичу, и то: морфин, папаверин и наркотин. Сваки од њих има изразито фармаколошко дејство и специфичну хемиску конституцију. Од ова три алкалоида изводе се једноставним променама у молекули (супституција), низ других опијумових алкалоида, стварајући т.зв. групе. Стога су врло често опијумови алкалоиди, по својој хемиској формули и својем фармаколошком дејству додељивани једној од ових три група. Тако на пр. кодеин спада у морфинску групу јер је фенолска  $\text{OH}$ -група у морфину метилисањем преведена у  $\text{OCH}_3$ -групу код кодеина.

Већ је раније покушавано да се наркотин схвати као матична супстанца осталих опијумових алкалоида. Ова је хипо-

теза изгледала прилично вероватна када је Kerbosch<sup>1)</sup> доказао да се прво наркотин ствара у маковој биљци. Kerbosch је утврдио да се наркотин налази већ у семену и клицама, док остале алкалоиде није могао да докаже.

Пре кратког времена успело је проф. F. Wrede-у (в. Forsch. u. Fortschr. 14, 173 (1938) да хемиски дефинише један нов опијумов алкалоид<sup>2)</sup>. Овај је алкалоид још једноставније изграђен него што је то наркотин и могао би се схватити као прави „предак“ опијумових алкалоида.

Нови алкалоид „наркотолин“ како га је он назвао, изолован је из стабљике макове биљке, односно из макове чауре. Познато је да макове стабљике садрже мале количине опијумових алкалоида, на пр. морфина око 5‰. Приликом прераде макових чаура изолован је један алкалоид који са до тада познатим није био идентичан. Базична супстанца даје са винском киселином со која лепо кристалише. Више пута поновљеном кристализацијом со је пречишћена за анализу. Раствара се у води, додатком соде таложи се слободна база, аморфна бела маса која се једва раствара у води. База је растворљива у разблаженом NaOH-раствору и алкохолу. Пажљивим додавањем воде алкохолном раствору таложе се леви бели кристали базе. Елементарна анализа указује на то да је формула слободне базе  $C_{21}H_{20}O_7N$ .

Опаска да се алкалоид раствара у NaOH-раствору а не у соди, указује на то, да се у молекули налазе једна или више фенолских OH-група. Вероватно да се само једна OH-група налази, јер дејством анхидрида сирћетне киселине настаје само моно-ацетил-дериват  $C_{21}H_{20}O_7N(CH_3CO)$ .

На основу формуле могло се посумњати да је база можда слична наркотину који се разликује само за једну  $CH_2$ -групу више. Стога је покушано да се докажана фенолска OH-група са диазометаном метилише. И заиста је успело да се добије наркотин у скоро квантитативном приносу. Дакле у питању је једна супстанца која се од наркотина разликује само по томе што на место једне  $OCH_3$ -групе садржи једну OH-групу док сам наркотин садржи три  $OCH_3$ -групе.

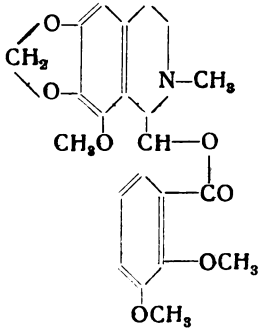
Положај OH-групе је на следећи начин одређен: после вишедневног загревања са разблаженом киселином изолован је у добром приносу меконин. Како овај садржи две  $OCH_3$ -групе, мора да се OH-група налази у т.зв. „котарнин“-делу молекуле. Тиме је објашњена хемиска конституција наркотолина. Наркотолин се односи према наркотину као морфин према кодеину. Само што је наркотолин у хемиском смислу једноставније изграђен од наркотина.

У вези са Kerbosch-овом хипотезом, Wrede сматра

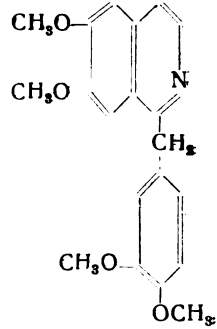
<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 248, 536 (1910).

<sup>2)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 184, 331 (1937).

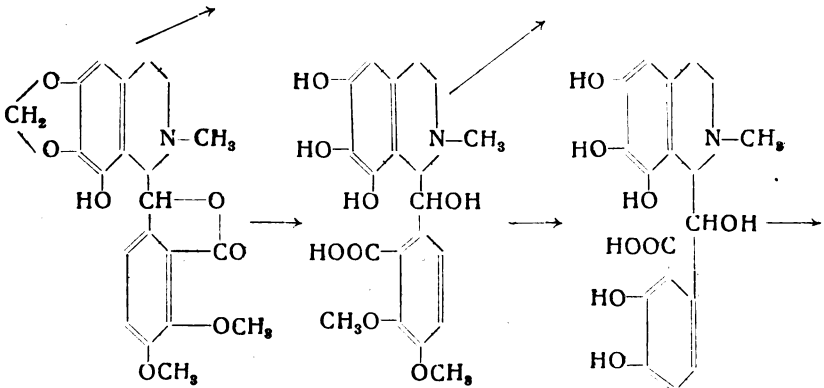
да би се нарктолин могао пре схватити као „матична супстанца“ осталих опијумових алкаоида него ли нарктин. На стајање осталих опијумових алкаоида из нарктолина могло би се на следећи начин представити:



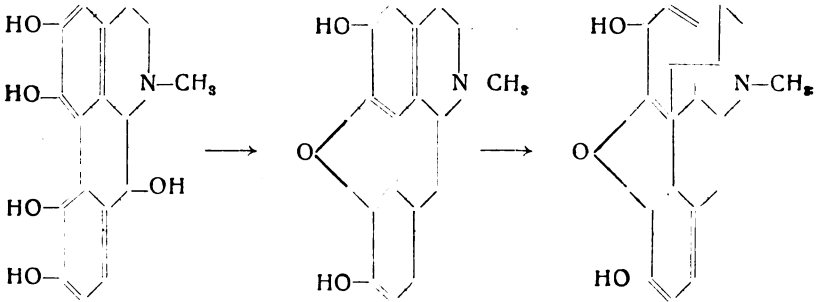
Нарктин,  $C_{21}H_{23}O_7N$



Папаверин



Нарктолин,  $C_{21}H_{11}O_7N$



Морфин,  $C_{17}H_{19}O_3N$

Наркотолин се налази примарно у сувим маковим чаурама, вероватно и у самој биљци док расте, а без сумње да не настаје тек при преради т.ј. као вештачки продукт. Налази се у малим количинама у маковим чаурама око 0,5‰ њихове тежине. Нови алкалоид је испитан на његово фармаколошко понашање<sup>1)</sup> и није показао никакво специфично и ново дејство. Изгледа да неће имати практичну примену у медицини.

Р. Д. Ж.

### Dobivanje koksa iz raznih vrsta ugljena.

Da bi se unaprijed moglo odrediti iz kojeg se ugljena može dobiti podesan kokс potrebno je prije svega poznavati samu gradu ugljene materije, ugljena, kako се u zemlji nalazi.

U grubom razlikujemo tri vrste ugljena: kameni, mrki i lignit. Između pojedinih vrsta ugljena postoji mnogo najrazličitijih varijacija, podvrsta sa svim mogućim prelazima jedne vrste u drugu. Praktičnim pokusima upoznalo se je, da i iz kamenog ugljena svake vrste nije moguće dobiti odgovarajući kokс, pa se je pošlo putem petrografskog ispitivanja i određivanja njegove strukture. U kamenom ugljenu imademo tri glavne komponente: vitrit, durit i fuzit. Postavlja se pitanje u čemu je razlika, odnosno iz kakovog je materijala pojedina komponenta sastavljena? Mikroskopska istraživanja su pokazala da je vitrit postao iz drveta i kore, durit je stvoren iz muljnog treseta bogatog na sporama, a fuzit se može smatrati kao fosilni drveni ugljen.

**Vitrit:** Slobodnim okom promatran vitrit u kamenom ugljenu imade stakleni sjaj ili je na lomnoj plohi masnog do smolastog sjaja. Sjaj je tim jači, što je stepen karbonizacije veći. Spec. tež. varira između 1,260—1,394 već prema stadiju karbonizacije. Zagrijavanjem vitrit omekša u ugljenu prije od durita. Potpuno omekšanje ugljena (vitrita) nastupa između 400—450°C. Postepenom pretvorbom ugljena u zemlji postignut je i izvjestan stepen karbonizacije, kojeg se može i pod mikroskopom razlikovati. Što je vitrit bio izložen manjem pritisku i nižoj temperaturi, to se laganije razabire njegova drvena struktura. Ta mogućnost raspoznavanja drvene građe vitrita pada od samog današnjeg drveta pa do antracitnog vitrita. S time u direktnoj vezi stoji i povećanje sjaja. Već je i prostim okom uočljivo, da antracitni vitrit imade veći sjaj od vitrita plinskog ugljena. Pod specijalno uređenim mikroskopom (sa ugrađenim mikrofoto-

<sup>1)</sup> Zimmermann, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 184, 336 (1937).



metrom) može se mjeriti jačina reflektiranog svjetla, a ta raste sa stepenom karbonizacije. S tom samom osebnosti vitrita dana nam je mogućnost da unaprijed možemo odrediti kojoj vrsti ugljena neki vitrit pripada. Praktično je to od velike važnosti, jer je sposobnost kokovanja vezana na vitritne partije u ugljenu odnosno o stepenu karbonizacije vitrita (ugljena). Sjajni ugljeni sa cca. 8% reflektiranog svjetla sposobni su za kokovanje. Kod 10,5% reflektiranog svjetla karbonizacija je već toliko uznapredovala, da je sposobnost kokovanja opet izgubljena. Na pr. količina reflektiranog svjetla kod antracita iznosi preko 12%. Za takovu vrst određivanja rabi se polarizirano svjetlo. Za određivanje dvoloma svjetla, važno je, da je dvolom to jači, što je viši stepen karbonizacije. Zakreće li se izbrusak vitrita pod unakrštenim nikolima to se on pojavljuje naizmjenično svjetliji i tamniji. Kod slabo karboniziranih ugljena raspoznaje se kod zakretanja stola za 360° jedno dvostruko zasvjetljenje (Aufhellen), a kod vrlo karboniziranih ugljena jedno četverostruko zasvjetljenje i zatamnjenje. Najveće razlike u zasvjetljenju i zatamnjenju kod zakretanja pod unakrštenim nikolima pokazuje antracit i grafit. Dok između dvoloma i jačine reflektiranja svjetla kod vitrita postoji veza, to kod fuzita nije taj slučaj. Fuzit djeluje u slabo karboniziranim ugljenima dvolomno, a u vrlo karboniziranim ugljenima može biti posve izotropan.

U smislu tehničke primjenljivosti vitrita najvažnija je njegova sposobnost kokovanja jer od svih sastojaka ugljena on daje najbolji koks. Može se sa pravom za vitrit reći, da je on „nosioc sposobnosti kokovanja“, a ta je sposobnost u prvom redu ovisna o stupnju karbonizacije. Vitrit mršavih ugljena ili pače antracitni vitrit ne daju uporabiv koks, jer je taj vitrit već previše karboniziran, te imade premali postotak hlapivih dijelova. Kao kokсни ugljen najbolji su vitritni ugljeni sa 18—26% hlapivih dijelova. Posebice napominjem vitritni ugljen, jer samo količina hlapivih dijelova nije kriterium za određivanje jedne vrste ugljena obzirom na kvalitet dobivenog koksa. Osim postotka hlapivih dijelova, u tom slučaju kao odraz stepena karbonizacije važan je i procentualni odnos između vitrita, durita i fuzita u samom određenom ugljenu. Naravno, ta postoje velike razlike, pa prema tome se dobivaju i najrazličitiji rezultati. Razlike mogu u veliko postojati i unutar samog jednog sloja, odnosno pojedine partije profila ugljenog sloja nisu jednako podesne za kokovanje. U prvom redu ne mora im procentualni sastav između tri karakteristične komponente biti u svim dijelovima sloja jednak, a s druge strane i stepen karbonizacije ne mora biti jednak u podini sloja sa ugljenom iz tavanice.

Do sada su nabrojene samo odlike vitrita, no imade vitrit i mana. Prvo kod kokovanja kada vitrit prelazi u plastičnu masu

nastaju unutar te plastične mase veće ili manje pukotine i pore što zavisi o procentu hlapivih dijelova, odnosno o njihovom sastavu i otpornosti, prema utjecaju temperature. Raspadaju li se ti ugljikovodici naglo, razvija se mnogo plinova u kratkom vremenskom razmaku i ti plinovi nastoje da prodru kroz zidove šupljina u kojima se nalaze odnosno gde su se razvili, te time ti plinovi proizvode veliki pritisak što može nepovoljno djelovati na zidove retorta. Sagorjevanjem čistoga vitrita dobija se pepeo, koji kod talenja pokazuje nižu tališnu temperaturu prema duritnom pepelu i ta razlika može iznašati nekoliko stotina Celzijevih stupnjeva. Iz navedenih razloga podesno je da se nikada posve čisti vitritni ugljen ne kokuje, već da ga se miješa sa izvjesnom količinom duritnog ili fuzitnog ugljena, dok se praktički ne odredi dobra mješavina koja će i za kokovanje i u pogledu pepela odgovarati.

**Durit:** Duritne partije u ugljenu izgledaju posve mutne. Spec. težina varira između 1,210—1,689. Općenito je durit tvrdi i žilaviji od vitrita, što se najjasnije opaža kod priređivanja nabrusaka, gde se duritne partije izdižu reliefno prema vitritnom dijelu. Čvrstoća na pritisak je kod durita isto veća nego kod vitrita. Ako se na pr. mrvu ugljen u kojem imade vitritnih i duritnih partija, onda se vitrit laganije smrvi i raspada u manje komadiće nego durit, pa se prosijavanjem takovog smrvljenog ugljena može u velikom procentu odijeliti odnosno koncentrirati vitrit, što bi se u izvjesnom slučaju moglo i tehnički iskoristiti. U pogledu omekšanja leži temperaturna točka omekšanja durita više od točke omekšanja vitrita iz iste vrste ugljena. Sa tehničke strane važna je činjenica, da je durit bogatiji na pepelu od vitrita, a cijeli pepeo nije samo iz ugljena, nego je nanesen kasnije vodom u ugljen gde je istaložen, što je i lako razumljivo ako se sjetimo, da je durit nastao iz tresetnog mulja, gde se je vodeni nanos mogao lako istaložiti. Već je prije napomenuto, da duritni pepeo ima više talište od vitritnog. Kod vitrita je naglašena dobra sposobnost kokovanja, s kojima se durit ne odlikuje. No ipak i iz durita se može dobiti dobar koks, ali samo u slučaju ako je siromašan na pepelu. Durit bogat pepelom daje sitan koks. Sposobnost kokovanja ovisi i o veličini pojedinih sastojaka. Ako su strukturni sastojci maleni, skoro prašinsti, onda se oni vrlo dobro mogu kokovati, speći prema priležećoj tabeli:

Odnos kokovanja u brojevima po R. Kattwinkel-u.

	Vitrit	Klarit	Durit	Fuzit
najfiniji sastojci	2860	192	37	0
grubi sastojci	84	40	2	0

Durit se pod uplivom viših temperatura kod procesa kokovanja ne nadimlje kao vitrit, te prema tome ne proizvada pri-

tisak na stijene retorti, ali zato kontrahira na volumenu za 8—10%. Pod uplivom temperature durit ne postaje plastičan već puca, i iz pukotina izlazi lagano plin napolje tako, da ti izlazeći plinovi ne mogu proizvesti nikakav bočni pritisak. U koliko se pojedini komadići slijepe, to im ipak mehanička čvrstoća nije velika. Da dobiveni koks imade manji volumen samo je po sebi razumljivo, jer gubi na materiji koja u plinovitom stanju odilazi, a ostatak nije pun pora kao kod vitrita i prema tome je i volumen manji. Ipak i koks dobiven kokovanjem duritnog ugljena imade svoju prednost u velikoj reakcionoj moći. Ispitivanjem elektrovodljivosti koksa iz durita pokazalo se je da taj slabije vodi električnu struju, što dokazuje da duritni koks nije tako grafitiran. Postavlja se pitanje odakle grafit u koksu? Grijanjem ugljena u zatvorenom prostoru — kokovanjem, razvijaju se pare i plinovi ugljikovodika, koji se pri dalnjem doticaju sa užarenim plohama raspadaju na svoje sastavne dijelove, na ugljik i na vodik (uz ostalo). Što je kontakt plinova sa užarenim stijenama dulji, to će i termička razgradnja molekula ugljikovodika biti potpunija i izlučiti će se više ugljika.

Kokujemo li vitritni ugljen, to on postaje kako smo kazali plastičan, u kojoj plastičnoj masi nastaju šupljine ispunjene sa nastalim plinovima. Ti plinovi ne mogu odmah napolje, te prema tome bivaju dulje vremena izloženi uticaju visoke temperature stijena šupljine u kojima se nalaze i kod toga se u većem procentu raspadaju, kod kojeg se raspada izlučeni ugljik lagano taloži na stijene šupljina. Pod utjecajem temperature izlučene čestice ugljika aglomeriraju se u kompaktnu masu koja poprima grafitnu formu i koja je vrlo elektrovodljiva. Kod kokovanja durita plin laganije izlazi iz ugljene mase i nije tako dugo vremena u doticaju sa užarenom masom, pa se prema tome i manji procenat ugljika izluči, odnosno plinovi su manje podvrgnuti termičkoj razgradnji, te radi toga i duritni koks nije bogat na grafitu, pa je upravo iz tog razloga takav koks mnogo reaktivniji od vitritnog, jer grafitni koks vrlo teško i sporo sagorjeva.

**Fuzit:** Može ga se nazvati fosilnim drvenim ugljenom ili „mineralogijski drveni ugljen“. Sjaž mu je mutan ili svilenocrn. Boje crne do baršunasto crne. Izrazito crnog crta. Točka talenja za fuzit leži daleko više od vitrita i durita, pa dok je vitrit i durit već davno spečen u koks, to se fuzit još nikako nije promijenio, što se može najljepše razabrati u mikroskopskoj slici nabruska. U pogledu pepela fuzit je najbogatiji. Procenat drvnog pepela je sam po sebi malen, pa i ovde kao i kod durita dolazi do izražaja naplavljeni pepeo. Za kokovanje nije fuzit nikako podesan. Dobije se najviše sitni i prašinsti koks, koji nema tehničke vrijednosti.

Do sada smo naveli glavne sastavne komponente kamenog ugljena, a u smedinu ugljenima dolaze iste komponente. Na-

ravno da je tu stepen karbonizacije daleko zaostao i pretežno je mrki ugljen sastavljen iz durita, pa s time u vezi stoje i njegova tehnička svojstva.

Treći predstavnik je, kao što je u uvodu navedeno, lignit. Lignitom ili lignitskim smeđim ugljenom označava se smeđi ugljen koji se poglavito sastoji iz subfosilnog drveta. To je drvo često uloženo u temeljnoj masi zemljastog smeđeg ugljena. Kod lignita se i prostim okom vidi drvena struktura, pače se može piliti i rezati kao drvo.

U pogledu tehničke vrijednosti pojedinih vrsta ugljena najbolje je, da si uporedimo pojedine vrste prema priloženom pregledu:

Iz klasifikacije ugljena po Grunner-u:

	sastav u %			kal/kg teor.	gruba vlaga	spt.	koks %	izgled koks
	C	H	N+O					
drvo	50	6	44	4500	60	1,15	15	struktura
lignit	65	5	30	6000	40	—	40	prašinst
smeđi ugljen	70	5	25	6200	30	—	45	"
	74	5	21	6800	10	—	50	"
	78	5	17	7400	6	1,20	55	prašinst sintrovan
plinski	84	5	11	8000	2	—	65	spečen
koksni	88	5	7	8500	1	1,30	75	"
antracit	96	2	2	8400	0,5	—	95	prašinst
grafit	100	—	—	8100	—	2,30	100	"

Već je iz samog tog kratkog pregleda uočljivo da je koks u svojim osebinama ovisan o ishodnom materijalu, a tek sekundarno o daljnjem načinu prerade ugljena i o uslovima pod kojima je kokovanje provedeno. Kod gotovog kokska se prema procentu zaostalih hlapivih dijelova može zaključivati da li je koks bio dovoljno ispečen, odnosno da li je dovoljno dugo vremena bio izložen uticaju visoke temperature. Normalan metalurški koks imade oko 1% hlapivih dijelova (vodik i kisik zajedno maksimalno 1%). Glede čiste gorive tvari potrebno je da u koksu imade što više (do 97%). U pogledu pepela, taj u koksu vrlo varira. Naravno što je koks bogatiji na pepelu to je njegova vrijednost manja i praktično koks sa preko 10% pepela postaje za metalurgiju bezvrijedan. Naročito je važno da koks imade što manje sumpora, jer taj u metalurgiji deluje na željezo negativno.

Veoma je važno svojstvo kokska da sa kisikom i sa  $\text{CO}_2$  reagira što brže. U talionicama je poglavito važno, da što brže reagira s kisikom, a u visokim pećima je opet potrebno da koks reagira što brže sa ugljičnom kiselinom, da se što prije i što više stvara ugljenmonoksida koji je potreban za redukciju željezne rudače. Sva su ta svojstva ovisna od naravi ugljena iz kojega se pravi koks, te o načinu prerade.

Prvo je važno, da je koks posve homogen, što ovisi o samom toku procesa kokovanja, kao i o veličini i o jednakosti veličina zrna u ugljenu kod kokovanja. Kada se za kokovanje upotrijebi isključivo vitritni ugljen, onda je dozvoljeno upotrijebiti i veća zrna, dok naprotiv ako se želi prirediti koks iz mješanog ugljena, valja paziti na mješanje ugljena kao i na veličinu zrna koja mora biti manja. Sam aktivitet gotovog koksa ovisan je o izgledu površine kao i o njegovoj poroznosti. Nejednoliki ishodni materijal daje i nejednoliki koks, pa i aktivitet nije u svim dijelovima jednak.

Do sada je prikazan ugljen kao takav i kakav mora biti koks, ako se ugljen, izvađen iz zemlje, bilo jedne vrste ili mješan kokuje. Drugačije su prilike ako se za kokovanje upotrijebi ugljen iz kojeg su prije toga ekstrahirane bituminosne tvari. Ekstrakcijom bitumena iz ugljena zaostaje prašnasta masa, koja se nikako više ne daje kokovati. Nasuprot tome daje ekstrahirani bitumen kod kokovanja dobar spečen i porozni koks. Najprije dolazi do krakovanja bitumena, pa do predestiliranja laganijih frakcija, bilo ishodnih tvari iz bitumena ili nastalih krakovanjem, a tek kao ostatak krakovanja ostaje koks. Kod toga se moraju razlikovati dva pojma:

I. Mogućnost pečenja (Backfähigkeit) koja je u prvom redu ovisna o uljnom bitumenu.

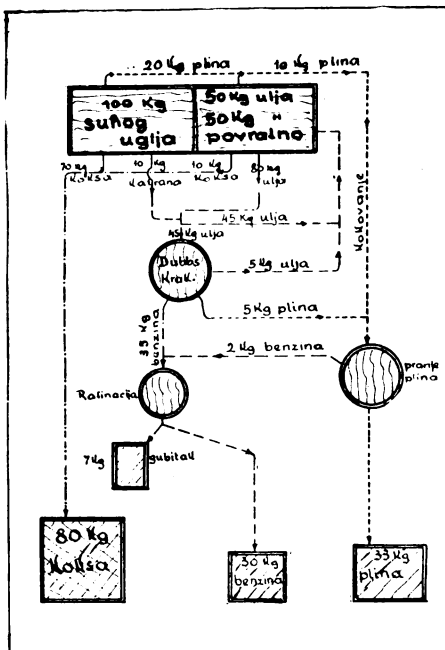
II. Mogućnost nadimanja (stvaranja šupljina, pora u koksu) koja je ovisna o tvrdom bitumenu.

Gotovi koks sastoji se iz amornog ugljika, grafita i koksa nastalog iz katrana. Taj katranski koks je zapravo cementno ljepivo koksa, a sam nastaje termičkom razgradnjom bitumena. U fizikalnom smislu, važno je da talište leži ispod temperaturne točke raspada. Iz navedenog se jasno vidi od kolike je važnosti bitumen u ugljenu ako se hoće dobiti odgovarajući koks. Naravno da dijelovi bitumena koji predestiliraju prije nego se cijeli bitumen rastali ne sudeluju nikako kod cementacije ugljene materije, odnosno onih dijelova ugljena koji se nikako ne tale. Dakle ugljen kojeg dobijemo iz zemlje više ili manje nije nikako podesan za koks ako se ne tali odnosno ne postaje u toplini plastičan, pa se samo od sebe postavlja pitanje kako da iz vrijednih ili manje vrijednih ugljena načinimo koks, koji bi u svojim fizikalnim svojstvima odgovarao koksu priređenom iz koksnog uglja odnosno iz onih vrsta ugljena, koji sami po sebi posjeduju mogućnost i sposobnost kokovanja. Tehnika je do danas dala mnogo uporabivih rješenja od kojih ću glavne predstavnike pojedinih sistema navesti.

Fini antracitni ugljen se ne da kokovati, bolje reći kod procesa kokovanja zaostaje prašnasti koks. National Coke Co. izradilo je metodu za švelovanje kamenog ugljena u ulju. Kod ovog postupka radi se ponajviše vrlo fini kameni ugljen (čestice ponajviše veličine ispod 65  $\mu$ ) koji se miješa sa visoko-

vrijućim kreozotnim uljem i potom šveluje u okretnim bubnjevima. Grijanje se vrši izvana sa plinovima dobivenim švelovanjem. Za ugljenu mješavinu se može upotrijebiti i mršavi i masni ugljen. Ostatak iza švelovanja je sitan koks, kojeg se potom melje, miješa sa bitumenom i briketira, a može ga se i naknadno kokovati, pa se na taj način dobije vrlo dobar metalurški koks. Iskorištenje na uljima iznaša kojih 14% obzirom na količinu upotrebljenog ugljena.

**Blümmner-ov postupak:** Kod ovog se priredi najprije smjesa od 50—60 dijelova fino smljevenog ugljena sa 40—50 dijelova ulja. Ta se smjesa provodi pod pritiskom od cca. 20—30 at. kroz 6 cilindričnih retorta, te se postepeno ugrijava od 150 na najviše 430° C. Iz svake od 6 retorti se posebice hvata i kondenziraju pare ulja. Smjesa koja odilazi iz posljednje retorte sprema se u posebnu posudu koja više nije pod tlakom i zatim destilira. Ostatak iza destilacije se ponovo melje i time dobiva koloidalna otopina ugljena u ulju, koja se više ne razjedinjuje i može se u ložištima upotrijebiti kao tekući ugljen namjesto Diesel-ovog ulja. Ako se ostatak iza destilacije ne melje, to ga se može preraditi na koks u kojem slučaju mu se dodaje još sitnog ugljena (cca. 2/3 težine početne količine ugljena), te se ta masa šveluje na čvrsti koks, ulje i plin. Na pr. iz 100 t ugljena od čega se je početno uzelo 60 t, i 40 t dodalo ostatku iza destilacije dobiva 6,5 t ulja za loženje, 6,5 t pogonskog ulja 8,5 t sirovog benzina i 65 tona koksa.



Švelovanje ugljena u bitumenu po sistemu **Knowles**: Cijeli postupak bazira na švelovanju ugljena zajedno sa katranom švelovanja sa visokim vrelištem i fmolom od švelovanja. Dakle, priredi se smjesa ugljena i smole. Kao ugljen u tu svrhu uzima se mrki i kameni ugljen koji samo po sebi kod kokovanja ne bi dao dobar koks, pa se time postupkom dobiva dobar komadni koks, koji odgovara za metalurške potrebe. Smjesa istih dijelova fino smrvljenog ugljena i katra na kokuje se u specijalnim Knowles-pećima i iz 100 kg ugljena, 50 kg svježeg ulja i 50 kg povratnog ulja do-

biva se ukupno 80 kg koksa, 90 kg ulja i katrana i 30 kg plinova. 45 kg ulja vraša se u proces, kao povratno ulje, a ostatak od 45 kg se u Dubbs-postrojenju krakuje pa i time dobiva 35 kg sirovog benzina, 5 kg plina i 5 kg teškog ulja. Šematski prikazan je rad takovog postrojenja po sistemu *K n o w l e s* na str. 217.

**Didier-ov postupak:** Za taj postupak vrijedi svakij ugalj, a specijalno je izrađen za lignitne ugljene. Princip rada je slijedeći: komadni ugljen, dobiven iz jame, suši se na zraku, pa potom u specijalnim tavanastim pećima, ali uz predhodno mrvljenje ugljena. Osušeni ugljen šveluje se u posebnim pećima, retortama, koje rade kontinuirano. Dobiveni sitan koks ponovo se melje i miješa sa bitumenom i katranom, te uz dodatak raznih drugih veziva i briketira. Briketi se podvrgavaju ponovnom kokovanju sada na visoku temperaturu, te se tim načinom rada dobiva koks koji odgovara po svojim mehaničkim svojstvima metalurškom koksu. Kod specijalnih Didier-ovih retorta interesantan je način rada u toliko što nastajući plinovi moraju prolaziti iz retorte u istom smjeru kojim prolazi i ugljen, naime prema dolje, da se na po prilici polovici visine retorte plin odijeli od već nastalog koksa i onda postranim kanalima opet odlazi na čišćenje. Time se postizava slijedeći momenat — postotak plina se povećava jer se plinoviti ugljikovodici nalaze dulje vremena u dodiru sa užarenim materijalom i stijenama retorte, pa se postotak termički razgrađenog plina povećava, odnosno napadno je veliki postotak vodika. S druge strane nastaje i mnogo više aromatskih spojeva, kao benzol, toluol itd. koji upravo nastaju pod uticajem visoke temperature. Negativna strana je tog načina, da metalurški koks imade relativno malu kaloričnu vrijednost, jer se postotak pepela povećava (do 30%), što je samo po sebi razumljivo. U početku naveli smo, da metalurški koks smije sadržavati najviše 10% pepela, pa prema tome koks koji imade toliko mnogo pepela nebi došao u obzir u metalurške svrhe, no ipak, ako je sastav pepela takav, da bi ga se u visokim pećima moglo upotrijebiti direktno za stvaranje troske, onda bi i takav koks došao u obzir. Obzirom na malu kaloričnu vrijednost (3000—4000 Kal) takovog koksa uslovljava daleko veći potrošak koksa, pa bi prema tome takav koks našao pravu primjenu tek kao djelomični nadomjestak, odnosno da ga se u izvjesnom omjeru miješa sa normalnim metalurškim koksom, dobivenim iz plinskog ugljena.

Do sada su prikazani načini za direktnu preradu ugljena u koks u koliko dotičnj ugljen odgovara za kokovanje, bilo samo jedna vrsta ili miješan sa mršavijom vrsti ugljena, zatim su prikazani posredni načini dobivanja koksa iz manje vrijednih vrsta ugljena, koji se miješaju sa smolom, pa onda kokuju ili da se najprije šveluju i dobiveni sitan koks melje i miješa sa smolom i katranom, pa briketira i ponovo kokuje, kod čega se mogu upotrijebiti i lignitni ugljeni. Najnoviji putevi u toj grani

industrije pošli su posve drugim smijerom. Naveli smo da se mrki ugljen sastoji iz vitritnih i duritnih partija, kao i kameni ugljeni. U mrkom ugljenu prevladava durit, koji sam po sebi nije pogodan za kokovanje, bar u najviše slučajeva, osim ako nije siromašan na pepelu. Mrvljen'em ugljena vitrit se kao slabo otporan materijal laganije drobi i prosijavanjem ugljena daje nam se mogućnost, da vitritne partije u velikom procentu izlučimo, no postoji drugi sistem separiranja pomoću flotacije. Budući su vitrit i durit nastali iz posve različitog materijala, prvi iz drveta i kore, a drugi iz tresetnog mulja, to su im i osobine drugačije koje se kod flotacije mogu korisno upotrijebiti. Pravilnim postupkom kod flotacije, odnosno ispravnim određenjem medijuma, kao i točnim određenjem aciditeta odnosno alkaliteta moguće je odijeliti vitrit od durita. Dobiveni vitrit mogao bi se sušiti i kokovati u normalan koks, ili ga briketirati i kao visokovrijedno gorivo sa malo pepela direktno upotrijebiti. Ta mogućnost dobivanja koksnog ugljena tek je u zametku, ali je vjerojatno da će se vrlo razviti. Kod nas bi takav način rada imao svoju dobru primjenu kod ugljenika koji imaju pralište na kojim se mnogo ugljena gubi, a najviše upravo posve sitnog ugljena, koji je već smrvljen te bi ga se dalo ev. odmah flotirati uz predhodno koncentriranje.

Institut za goriva, rude i metalurgiju Banovine Hrvatske. Odjel za rudarstvo.

**Inž. Aleksandar Petrunić**





# **„ЖУПА“ А. Д.**

**ИНДУСТРИЈА ХЕМИСКИХ ПРОИЗВОДА**

**Крушевац—Дедина**

ПРОИЗВОДИ:

**Плави камен**

**Сумпорну киселину свих градација**

**Глауберову со**

**Зелену галицу**

**Гвоздену црвену боју**

**Годишњи капацитет 1.000 вагона**

**Телеграма: 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 коректуру.

Сваких 50 отисака више стају:

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

## ГЕЦА КОН А. Д.

БЕОГРАД Кнез Михајлова улица, 12.

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

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

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

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

добавља научну литературу и часописе на свим језицима

==== **Ново изашла дела** =====

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

— КАТАЛОГЕ ДАЈЕ БЕСПЛАТНО. —

## КЊИЖАРА Ф. ПЕЛИКАН

БЕОГРАД

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

## Engleska-Jugoslavenska DESTILACIJA DRVA D. D. TESLIĆ

proizvodi suhom destilacijom:

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

Proizvodi na pilani:

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

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

БЕОГРАД

Штампарија „Светлост“ — ул. Адмирала Гепрата 103.