

---

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>



ИЗДАЊЕ ТЕХНИЧКОГ ФАКУЛТЕТА У БЕОГРАДУ

ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА  
БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BELGRADE

Уредник:  
проф. Н. А. ПУШИН.

Rédacteur:  
Prof. N. A. PUSIN.

Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Rédacteur adjoint:  
Dr. R. D. ŽIVADINVIĆ.

Редакција:  
Бул. Црвене армије 73,  
Технички Факултет, Београд

Rédaction:  
73 Boul. de l'Armée rouge  
Faculté Technique, Belgrade

„Гласник Хемиског Друштва“ је једновремено и стручни часопис  
Универзитета у Београду за теориску и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

### САДРЖАЈ:

	Стр.
<i>Панџа С. Тушунџић</i> : Неколике нормалне електроде са неводеним растварачима . . . . .	3
<i>N. A. Puštin, A. V. Fedjuškin i B. Krgović</i> : Toplota mešanja sirćetne kiseline sa piridinom i hinolinom . . . . .	12
<i>N. A. Puštin</i> : Binarni sistemi sastavljeni iz trinitrotoluola i halogenida titana, kalaja, fosfora, arsena, antimona i bizmuta . . . . .	25
<i>N. A. Puštin i Đ. Stanojević</i> : Specifična težina, viskozitet i temperatura topljenja smeša sumporne kiseline sa mono-, di- i tri-hlorsirćetnom kiselinom . . . . .	33
<i>A. Лeko и Ђ. Димићријевић</i> : 0 2,3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридину . . . . .	41
<i>M. Сш. Мокрањац</i> : Спектографско квантитативно индиректно одређивање злата у случајевима врло велике финоће . . . . .	47
<i>M. P. Лалић</i> : Јодометриско одређивање тионалида . . . . .	58
<i>P. J. Цветановић и С. Д. Радосављевић</i> : Редукција бихромата натријумтисулфатом у присуству купријона . . . . .	63
<i>Панџа С. Тушунџић</i> : Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда I. . . . .	74
<i>P. Бесарић и И. Риковски</i> : Испитивање домаћих плодова у погледу садржаја витамина „С“ . . . . .	95
<i>Stanko Miholić</i> : Kemijsko istraživanje mineralne vode u beogradskom Donjem Gradu . . . . .	108
Инвертни сапуни . . . . .	112
Модерна производња флуора . . . . .	118
Библиографија . . . . .	122
Из Српског хемиског друштва . . . . .	123
Правила Српског хемиског друштва . . . . .	127

### Редакциони одбор:

Проф. Н. Пушин, проф. А. Лeko, проф. П. Тутунџић,  
проф. Ђ. Стефановић

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

Књига 11

1940 — 1946

Свеска 1 и 2

Рајна бура 1939/45 год., која је захваћила и нашу земљу, тежко је погодила животи нашег Хемиског друштва и судбину југословенске хемије уопште. Окупиатор је забранио даљу делатност друштва и излажење његовог часописа.

Наше хемиске институције, у колико нису настрадали од бомбардовања и пожара, ошачкали су немачки стручњаци хемичари (као на пр. др. Кадмер, доцент универзитета у Минхену). Они су однели из наших институција сву апаратуру, хемикалије и библиотеке, које су поштедиле рајне операције. Оно што нису однели, или су салили или су оставили у неупотребљивом стању — са сасвим одређеним и јасним циљем да онемогуће за дуги низ година радове из области хемије.

Неке наше колеге хемичаре окупиатор је стрељао, други су погинули у борби или умрли у концентрационим логорима.

Сећајући се с пијететом наших колега који су дали своје животе за слободу и независност наше домовине, и клањајући се њиховим свештим сенима, ми чврсто верујемо да ове жртве нису биле узалудне; ми верујемо да ће из земље, нашољене њиховом крвљу, нићи нови животи и да ће се југословенска наука — међу њима и хемиска — уз свесрдну помоћ народних власти, развијати брзим темпом.

У намери да допринесе свој удео у обнови земље, Српско Хемиско Друштво је одлучило да поново покрене штампање свог часописа. Ово се могло остварити захваљујући само великој помоћи Техничког факултета у Београду и његовог декана проф. инж. В. Зајине, коме се Српско Хемиско Друштво и на овом месту најсрданије захваљује.

Од сада ће „Гласник Хемиског Друштва“ као и пре раја, излазити тромесечно 1 свеска, односно 4 свеске годишње. Својим поновним излажењем „Гласник“ ће наставити онде, где му је због раја онемогућен даљи рад. У њему ће се штампати научни радови теориског и експерименталног карактера из чисте и примењене хемије, као и стручни реферати. Радови ће бити штампани на српско-хрватском или словеначком језику, ћирилицом или латиницом по жељи аутора.

L'ouragan de la guerre de 1939 à 1945 a passé aussi sur notre pays, frappant durement notre Société Chimique et compromettant gravement le développement de la chimie yougoslave. L'occupant commença par interdire le fonctionnement de notre Société et l'édition de son périodique.

Ceux de nos établissements chimiques qui avaient échappé aux bombardements et à l'incendie, furent pillés par les experts chimistes allemands (tel le Dr. Kadmer, professeur à l'Université de Munich). Ils ont enlevé nos installations, nos produits et les bibliothèques qu'avaient épargnés les opérations de guerre. Ce qu'ils ne pouvaient enlever fut ou incendié ou rendu inutilisable — dans le but évident et bien déterminé de paralyser toute notre activité chimique pendant de longues années.

Certains de nos collègues, chimistes, ont été fusillés par l'occupant, d'autres sont tombés sur le champ de bataille ou morts dans les camps de concentration.

A ceux de nos collègues qui ont sacrifié leur vie à la liberté et l'indépendance de notre patrie, nous gardons un pieux souvenir et nous nous inclinons devant leurs tombes glorieuses. Nous croyons fermement que ces sacrifices n'auront pas été vains; nous croyons que de la terre abreuvée de leur sang germera une vie nouvelle et que la science yougoslave, y compris la chimie, jouissant de toute l'aide de l'autorité populaire se développera à une vive allure.

Dans l'intention d'apporter sa part d'effort à la rénovation du pays, la Société chimique serbe a résolu de reprendre l'édition de son périodique. Si nous y avons réussi, c'est grâce uniquement à l'aide importante de la Faculté Technique de l'Université de Belgrade et à son doyen, l'ingénieur et professeur V. Zadrina à qui la Société chimique serbe est heureuse d'adresser, ici encore, ses plus chaleureux remerciements.

Le „Bulletin de la Société chimique“ paraîtra comme avant la guerre, tous les trois mois, c'est-à-dire quatre fois par an. Dans son prochain numéro, le Bulletin continuera là où la guerre l'avait interrompu. Il contiendra des travaux scientifiques d'ordre théorique et expérimental de science pure et de chimie appliquée, ainsi que des comptes rendus techniques. Ces travaux seront publiés en langue serbo-croate ou slovène et en caractères cyrilliques ou latins, suivant le désir de l'auteur.

## Неколике нормалне електроде са неводеним растварачима

од

Панте С. Тутунџића

За наша испитивања концентрације водоникових јона у смешама безводне сирћетне киселине са пиридином,  $\alpha$ -пиколином, 2-4-лутидином и хинолином<sup>1)</sup> биле су нам потребне нормалне електроде са одговарајућим растворним сретствима и константним потенцијалима, које се дају добро репродуковати. За то смо употребили електроде од металног хемиски чистог сребра у 0,1 н и засићеним растворима  $\text{AgNO}_3$  у пиридину,  $\alpha$ -пиколину и 2-4-лутидину.

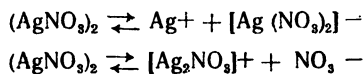
Концентрационе спрегове  $\text{AgNO}_3$  у пиридину испитали су већ А. Н. Саханов и А. М. Гринбаум<sup>2)</sup> и за растворе концентрованије од 0,001 н добили су вредности које одступају од оних које би се очекивале по Нернстовој теорији, вероватно због стварања катјонских комплекса и аномалне дисоцијације.

Са сребро-нитрат-пиридин комплексима бавио се већ Н. Euler<sup>3)</sup>, а Jörgensen<sup>4)</sup> је описао комплекс  $\text{AgPyrid}_2\text{NO}_3$  који при дисоцијацији ствара у раствору сребро-пиридин комплекс  $\text{AgPyrid}_2^+$ .

R. Müller<sup>5)</sup> је одредио  $\text{AgNO}_3$ -солвате у пиридину и дошао до резултата да између 44° и 35° егзистира као чврста фаза солват  $\text{AgNO}_3 \cdot 2 \text{Pyrid}$ , од 35° до 11° егзистира  $2 \text{AgNO}_3 \cdot 5 \text{Pyrid}$  и од 11° до 0° солват  $\text{AgNO}_3 \cdot 3 \text{Pyrid}$ . По њему на 0° где је растворљивост најмања састоји се чврста фаза само од  $\text{AgNO}_3$ .

<sup>1)</sup> Још не објављени резултати. <sup>2)</sup> С. 1923, 1, 1473; по P. Walden-у стр. 312. <sup>3)</sup> Н. Euler, Ber. 37 (3) 2768 (1904). <sup>4)</sup> Jörgensen, Journ. prakt. Chem [2] 33, 502. <sup>5)</sup> R. Müller, Z. Elektrochem. 38, 449 (1932).

По Саханову<sup>6)</sup> постају у растворима  $\text{AgNO}_3$  у анилину и пиридину комплекси  $(\text{AgNO}_3)_2$  који добро спровode струју и дисоцирају у концентрованим растворима по схеми



да би при разблаживању прешли у обичне молекуле  $\text{AgNO}_3$ , који онда даље дисоцирају при још већем разблаживању нормално као у води у  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .

J. Neustadt и R. Abegg<sup>7)</sup> који су одредили потенцијале сребра у растворима  $\text{AgNO}_3$  у води, ацетону, метил- и етил-алкохолу и пиридину, нашли су код пиридина одступања која су они објаснили стварањем комплекса. Одређивањем преводних бројева у пиридину показано је да делимично јони  $\text{NO}_3^-$  заједно са јонима  $\text{Ag}^+$  путују према катоди. Они су између осталог мерили и електромоторну силу спрега:  $\overline{\text{Ag}} / 0,1 \text{ n } \text{AgNO}_3$  у пиридину /  $0,1 \text{ n } \text{AgNO}_3$  у води /  $\text{Ag}$ . Измерена електромоторна сила износила је  $0,42 \text{ V}$ , из које произлази потенцијал среброве електроде у пиридину  $e_h = +0,36 \text{ V}$ , уз занемаривање дифузног потенцијала. За потенцијал среброве електроде у воденом раствору узета је била вредност  $e_h = +0,78 \text{ V}$ . Добивена вредност је сувише висока, свакако због вероватно великих дифузних потенцијала у употребљеном галванском спрегу.

R. Müller<sup>8)</sup> је четири дана узастопце мерио електромоторну силу више оваквих спрегова  $\overline{\text{Ag}} / 0,1 \text{ n } \text{AgNO}_3$  у пиридину / вод. каломелова електрода<sup>+</sup> и од појединих измерених вредности између  $0,000_0$  и  $0,0200 \text{ V}$  добио је средњу вредност од  $0,007 \text{ V}$ . Пошто је водена нормална каломелова електрода имала вредност  $e_h = +0,286 \text{ V}$ , добио је он као вредност за потенцијал  $0,1 \text{ n}$  пиридинове електроде уз занемаривање дифузних потенцијала  $e_h = +0,278 \text{ V}$ , или заокругљено  $0,28 \text{ V}$ . Применом конц. раствора  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$  у пиридину као међураствора добио је он за електромоторну силу вредности између  $0,0226$  и  $0,0340 \text{ V}$ , са средњом вредношћу од  $0,028 \text{ V}$ , из које он у овом случају израчунава вредност за потенцијал  $0,1 \text{ n}$  сребро-пиридин електроде  $e_h = +0,257_8$  или заокругљено  $e_h = +0,26 \text{ V}$ . (Таб. 1).

<sup>6)</sup> N. Isgarischew: Elektrochemie. <sup>7)</sup> Z. phys. Chem. **69**, 486 (1909); Z. Elektrochem. **15**, 264. <sup>8)</sup> R. Müller, Monatsh. **43**, 1 (1922).

R. Müller и A. Duschek<sup>9)</sup> одредили су следеће вредности као повратне потенцијале за сребро у раствору пиридина:

Ag/0,1 n AgNO <sub>3</sub>	$e_h = +0,24$ V
Ag/1 n AgNO <sub>3</sub>	$e_h = +0,33$ V
Ag/засић. AgNO <sub>3</sub>	$e_h = +0,33$ V

При испитивању електрода у пиридину студирао је R. Müller и утицај воде на потенцијал и утврдио да при додавању све већих количина воде постаје потенцијал електроде све позитивнији, као што показују наведени резултати:

Ag/AgNO <sub>3</sub> у пиридину без воде	$e_h = +0,280$ V
Ag/AgNO <sub>3</sub> „ „ са 1% воде	$e_h = +0,320$ V
Ag/AgNO <sub>3</sub> „ „ са 5% воде	$e_h = +0,46$ V

У једном новијем раду наводи R. Müller<sup>10)</sup> као електро-моторну вредност спрега Ag/0,1 n AgNO<sub>3</sub> у пиридину према воденој нормалној каломеловој електроди на 25° 0,000 V, из које он израчунава потенцијал електроде сребро - пиридин  $e_h = +0,286$  V.

Све ове до сада мерене вредности потенцијала за среброву электроду у пиридину упоредо са нашим вредностима приказане су у табlici 1.

Таблица 1.

Потенцијали  $e_h$  електрода Ag/AgNO<sub>3</sub> у безводном пиридину

Електрода	Abegg и Neustadt	Müller и сарадници	Тутунџић
0,1 n	+ 0,36 V	+ 26 (+ 0,286) V	+ 0,24 V
		+ 0,24	+ 0,26
			+ 0,275
1 n		+ 0,33	
засићена		+ 0,33	+ 0,300
			+ 0,320
			+ 0,338

Ми смо мерили потенцијале наших нормалних електрода у пиридину,  $\alpha$ -пиколину и 2-4-лутидину према 0,1 n и 1 n воденој каломеловој електроди, употребљујући као међураствор засићен раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> у одговарајућем растворном сретству.<sup>11)</sup> Електромоторна сила склопљених спрегова мерена је по Поген-

<sup>9)</sup> R. Müller и A. Duschek, Monatsh. 43, 65, 75, (1922). <sup>10)</sup> R. Müller, Z. Elektrochem. 38, 449 (1932). <sup>11)</sup> Делимично мерили Ј. Гиздавић и В. Суслов.



дорфовој компензационој методи уз употребу осетљивог галванометра и капиларног електрометра са осетљивошћу од  $10^{-6}$  Амп. по једном подеоку скале. Да би се повећала тачност читања везана су два Витстонова моста један за други, чиме је постигнута тачност читања од 1 mV. Стаклене посуде за електроде биле су уобичајеног облика, а металне електроде од дебелих свеже галванским путем посребрених сребрних спирала биле су посретством платинских жица утопљене у стаклене цевчице. У испитиваним електродама са засићеним растворима  $\text{AgNO}_3$  биле су електроде од сребра у додиру са чврстим  $\text{AgNO}_3$  који се налазио у вишку на дну посуде.

Употребљени  $\text{AgNO}_3$  pro analysi потицао је од Kahlbaum-a од кога су била набављена и растворна сретства као најчистији препарати. Растварачи су пре употребе свеже дестилирани у вакуму више пута и за мерење је употребљавана увек само средња фракција од последње дестилације. Рађено је увек при што је могућно потпунијем отсуству ваздуха, да би се избегло свако онечишћење водом, одн. воденом паром. Електромоторне силе, одн. потенцијали мерени су при собној температури, а потенцијали употребљених каломелових електрода контролисани су често према сребровој електроди у воденом раствору  $\text{AgNO}_3$  са међураствором од засићеног воденог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Сви спрегови су склапани по следећој схеми:

$\overline{\text{Ag}} / \text{AgNO}_3$  у растварачу/  $\text{AgNO}_3$  у истом растварачу/  
/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  засићен у истом растварачу/ / $\text{NH}_4\text{NO}_3$  засићен  
у истом растварачу/ /KCl 0,1 п или 1 п у води/ KCl 0,1 п  
или 1 п у води / $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , 0,1 п или засићен KCl у води/ Hg.

### **Ag / $\text{AgNO}_3$ - електроде у безводном пиридину**

Испитана су два низа електрода: са 0,1 п и са засићеним раствором  $\text{AgNO}_3$  у безводном пиридину. Потенцијали електрода мерени су бар једном, а често и више пута дневно у току 55 дана. У међувремену су електроде употребљаване као стандардне електроде за друга мерења. Исте електроде су потом изузете из употребе и њихови потенцијали су мерени тек после 250 дана и то неколико дана узастопце.

У току првих 55 дана више пута су вађене из раствора електроде од сребрне жице, свеже су посребрене галванским

путем и опет враћане у исте растворе. Ни један једини пут није опажен утицај обнављања површине на вредности потенцијала, чиме је једновремено доказано и то да талог који се дужим током времена ствара на електроди од сребрне жице и делимично таложи на дно посуде, нема утицаја на потенцијал електроде. Стварање редукционих производа под дејством органских раствара­ча (пиридина, хинолина) опазио је и R. Müller<sup>12)</sup>, али пошто процес редукције прилично споро напредује то је он предложио брз рад којим се могу да избегну сметње.

Првих дана мењају свеже електроде свој почетни по­тенцијал за неколико милivolта да би онда достигле скоро кон­стантан потенцијал. При чешћој и дужој употреби електрода као нормалних електрода при другим мерењима мењају електроде првог дана употребе нагло свој константни потенцијал у пози­тивном смислу, да би брзо дошле до скоро константног пози­тивнијег завршног потенцијала. Пошто се дешавало у току ме­рења да се смањи запремина раствора у електродама, то су по­времено доливани свежи одговарајући раствори. Ни у једном случају није опажена знатнија промена потенцијала као после­дица делимичног обнављања електролита.

Мерени потенцијали у миру 0,1 n  $\text{AgNO}_3$  - електрода у без­водном пиридину кретали су се између  $+0,241$  и  $+0,248$  V у току од 12 дана и имали су средњу вредност  $e_h = +0,243$  V. Потенцијали истих електрода у раду варирали су у току од 43 дана од почетне вредности од  $+0,250$  V до скоро константне завршне вредности од  $+0,260$  V у добром слагању са вредно­стима потенцијала које је постигао R. Müller. (Таб. 1 и 2).

Мерени потенцијали у миру засићених  $\text{AgNO}_3$  - електрода у безводном пиридину мењали су се релативно мало, од  $+0,297$  до  $+0,300$  V, са средњом вредношћу од  $+0,299$  V. Потенцијали засићених електрода у раду кретали су се између  $+0,302$  и  $+0,320$  V и гравитирали су константној крајњој вредности од  $+0,320$  V, на коју нису имали никаквог утицаја ни доливање свежег електролита ни посребривање електроде од сребрне жице. Ова достигнута константна крајња вредност потенцијала заси­ћене елект­роде је за 0,010 V неплеменитија од вредности од  $+0,33$  V коју је постигао R. Müller.

<sup>12)</sup> R. Müller, H. Kumpfmüller, E. Pinter и B. v. Seebach, Monatsh. 63, 317 (1933).

Потенцијали 0,1 п и засићене пиридинове електроде износили су после 255 дана + 0,274, односно + 0,338 V и остали су константни у току даљих дана за време мерења. (Таб. 2).

Таблица 2.

Средње вредности потенцијала  $e_h$  електродаAg/AgNO<sub>3</sub> у безводном пиридину

	0,1 п	засићена
На почетку	+ 0,234 V	+ 0,299 V
За време мерења	+ 0,260	+ 0,320
После 150 дана	+ 0,275	+ 0,338
После још 45 дана	+ 0,274	+ 0,338

Ag/AgNO<sub>3</sub> у безводном  $\alpha$ -пиколину

	0,1 п	засићена
На почетку	+ 0,275 V	+ 0,320 V
За време мерења	+ 0,283	
После 150 дана	+ 0,292	
После још 45 дана	+ 0,300	

Ag/AgNO<sub>3</sub> у безводном 2-4-лутидину

	0,1 п	засићена
На почетку		+ 0,285 V
За време мерења		+ 0,308

Ag/AgNO<sub>3</sub>-електроде у безводном  $\alpha$ -пиколину

И у безводном  $\alpha$ -пиколину испитана су два низа електрода: сребро у 0,1 п и у засићеном раствору AgNO<sub>3</sub> у безводном  $\alpha$ -пиколину. Потенцијали су мерени скоро сваког дана у току 55 дана и контролирани су онда опет после неких 150 дана и доцније још једном после идућих 45 дана. Сребрна електрода је у 0,1 п раствору првих дана после склапања електроде добила жућкасту боју, али је потенцијал електроде остао скоро непромењен и после понављањем посребривања галванским путем. У засићеним растворима појавио се у раствору као и на електроди од сребра слаб жут талог, што су код раствора у ацетону опазили већ Rosdeswenski и Lewis. У току времена су у испитиване електроде доливани свежи раствори, али ни у једном случају није опажен утицај обнављања електролита на потенцијал електрода.

Потенцијал 0,1 п електроде у  $\alpha$ -пиколину показивао је од почетка већ прилично константну вредност која је осциловала за

неколико милivolта око средње вредности од  $+0,275$  V. После интензивније употребе електроде у другим нивовима мерења постао је њен потенцијал скоком племенитији за око  $0,010$  V, али је онда остао и даље са малим променама на новој средњој вредности од  $+0,283$  V.

Електрода у засићеном раствору  $\text{AgNO}_3$  у  $\alpha$ -пиколину мењала се са временом још мање од оних са разблаженијим растворима и задржала је за време од 55 дана потенцијале који су само за неколико милivolта неправилно осциловали око средње вредности од  $+0,320$  V.

После идућих 150 дана имала је  $0,1$  п електрода потенцијал од  $+0,292$  V и он је порастао после још идућих 45 дана до округло  $+0,300$  V. При мерењима показале су се ове старе електроде, које су за све време биле добро затворене, исто тако употребљиве као и сасвим свеже (Таб. 2).

### $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ -електроде у безводном 2-4-лутидину

У безводном 2-4-лутидину испитан је само један низ електрода и то у засићеном раствору, због знатно мање растворљивости  $\text{AgNO}_3$  у лутидину.

За све време мерења мењала је електрода врло мало свој изглед. Потенцијал електроде варирао је пре интензивније употребе око средње вредности од  $+0,285$  V, да би онда у скоку порастао до племенитије средње вредности од  $+0,308$  V коју је задржао при даљим мерењима без знатније промене. (Таб. 2).

Засићена електрода у 2-4-лутидину није додуше тако дуго посматрана као оне већ описане, али се ипак може извући закључак да њени потенцијали и на почетку као и при интензивнијој употреби показују осетно стабилније вредности него што је то случај код других електрода. У току од око два месеца није електрода уопште изменила свој изглед и електрода од сребра до краја је остала скоро исто тако сјајна као што је била на почетку. Веома задовољавајућа константност потенцијала ове електроде је свакако условљена непроменљивошћу сребро-нитрата у лутидину.

Из свих ових мерења може се извести опште опажање да пошто су електроде једном достигле стабилну вредност, и поред малих варијација око одговарајуће средње вредности, могу се

друга мерења изводити са довољно сигурности, без бојазни да ће за време мерења наступити каква промена потенцијала. Ни у једном једином случају нису за време мерења са овим електродама опажене пре и после стварног мерења веће промене потенцијала од 1 mV.

### Извод

Као нормалне електроде склопљене су и употребљене за друга мерења следеће електроде:

- Ag/0,1 n AgNO<sub>3</sub> у безводном пиридину
- Ag/AgNO<sub>3</sub> zasiћен у безводном пиридину
- Ag/0,1 n AgNO<sub>3</sub> у безводном α - пиколину
- Ag/AgNO<sub>3</sub> zasiћен у безводном α - пиколину
- Ag/AgNO<sub>3</sub> zasiћен у безводном 2-4-лутидину

Потенцијали електрода мерени су свакодневно под различитим условима. Код неких електрода су ова испитивања трајала и до 250 дана.

Све испитане електроде мењале су свој почетни потенцијал после интензивније употребе за око 0,020 V, али су после задржавале своју средњу вредност око које су мерени потенцијали осциловали за неколико милivolта.

Као крајњи резултат ових испитивања добија се доказ да се осим пиридинових електрода које су већ биле испитане као нормалне електроде, исто тако могу употребити и α - пиколинове и 2-4-лутидинове електроде као нормалне електроде, затим да њихови потенцијали задржавају дуже времена своју средњу вредност, да се могу дуже времена употребљавати као сигурне и најзад да све zasiћене електроде несумњиво показују константне потенцијале.

Као најбоља нормална електрода показала се електрода са zasiћеним раствором AgNO<sub>3</sub> у 2-4-лутидину која је поред тога остајала непромењена скоро неограничено време.

Београд, Технички факултет Универзитета  
Завод за Физичку хемију и Електрохемију

## Résumé

### Quelques électrodes de référence avec des solvant non aqueux

par

Panta S. Tutundžić

Comme électrodes de référence, employées pour de différentes mesures, on a composé les électrodes suivantes:

- Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 N en pyridine déshydratée
- Ag/AgNO<sub>3</sub> saturée en pyridine déshydratée
- Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 N en picoline α déshydratée
- Ag/AgNO<sub>3</sub> saturée en picoline α déshydratée
- Ag/AgNO<sub>3</sub> saturée en lutidine αγ déshydratée

La détermination des potentiels a été faite tous les jours dans des différentes conditions. Avec certaines électrodes ces recherches ont duré jusqu'à 250 jours.

Les potentiels de toutes les électrodes examinées changeaient leurs potentiels de début, à la suite d'un usage prolongé, jusqu'à 0,020 volts, mais en maintenant alors leurs moyenne de laquelle les potentiels déterminés ne différaient que de quelques millivolts.

Il résulte de ces recherches que, à part les électrodes à la pyridine qui ont déjà été examiné comme électrodes de référence, des électrodes à la picoline α et à la lutidine αγ peuvent aussi servir d'électrodes de référence, que leurs potentiels se maintiennent assez longtemps à une moyenne, qu'on peut s'en servir assez longtemps d'une façon bien sûre, et que finalement toutes les électrodes saturées donnent incontestablement des potentiels plus constant.

L'électrode à la lutidine saturée à AgNO<sub>3</sub>, qui est d'ailleurs resté inchangé un temps presque illimité, s'est présentée comme la plus favorable électrode de référence.

Beograd, Faculté Technique de l'Université  
Institut de Chimie Physique et d'Electrochimie.

Primljeno 9 septembra 1946.

## Toplota mešanja sirćetne kiseline sa piridinom i hinolinom

od

N. A. Pušina, A. V. Fedjuškina i B. Krgovića.

Dijagram topljenja binarnog sistema koji sadrži maksimum, odvojen od bočnih grana eutektičkim tačkama, obično ukazuje na izdvajanje iz tečne smeše kristalnog jedinjenja određenog sastava. Međutim takav dijagram obično ne daje odgovor na pitanje, da li kristalno jedinjenje, koje je nastalo, zadržava pri rastapanju svoj sastav nepromenjen ili disocijira, i da li se stvaraju iz jedinjenja pri njegovom prelazu u tečnu fazu kompleksi drugog sastava, što nije redak slučaj. Ovo pitanje ima opšti značaj i moglo bi se postaviti ne samo kod t. zv. „molekularnih“ već i kod stabilnijih jonogenih jedinjenja. Tako na pr. daju  $H_2O$  i  $SO_3$  na dijagramu topljenja niz maksimuma, od kojih jedan odgovara sastavu  $H_2SO_4$ . Sirćetna kiselina i piperidin daju slični maksimum, koji odgovara piperidinacetatu  $CH_3COOH \cdot C_5H_{11}N$ . Ali, da li se sumporna kiselina i piperidinacetat raspadaju na komponente ili na komplekse drugog sastava u rastopljenom stanju na višoj temperaturi, i u pozitivnom slučaju, kakav je stepen disocijacije na različitim temperaturama, mi ne možemo odgovoriti sa potpunom sigurnošću.

Dok za ispitivanje hemiske prirode kristalne faze koja se izdvaja iz tečne smeše, postoji nekoliko sigurnih metoda, među njima i termiska analiza — dotle do sada nije izrađena skoro nijedna potpuno sigurna metoda za rešenje pitanja o prirodi tečne smeše, a prema tome i o prirodi rastopljenih kristalnih jedinjenja, koja su nastala neposrednim jedinjenjem dveju komponenata bez izdvajanja treće supstance. Da se doprinese rešenju ovog pitanja obično se pribegava različitim fizičko-hemiskim metodama, i tek iz celokupnog zbira dobivenih rezultata stvara se zaključak, pa ipak ni ovaj način nije uvek potpuno siguran. Koliko se oprezno moraju stvarati zaključci iz rezultata dobivenih pojedinim fizičko-hemiskim metodama, može se

suditi po primeru tečnih smeša sirčetne kiseline sa piridinom, za koje su sistematski ispitane vrlo mnoge osobine i to: napon pare<sup>1)</sup>, temperatura ključanja pod različitim pritiscima<sup>2b)</sup>, temperatura kristalizacije<sup>21 22)</sup>, specifična težina<sup>3 7 9)</sup>, viskozitet<sup>8 4 7 8)</sup>, površinski napon<sup>5 6 9 11 24)</sup>, elektroprovodljivost<sup>2 5 12 13 18 a)</sup>, indukciona moć<sup>25)</sup>, indeks prelamanja<sup>1 14 15)</sup>, specifična toplota i toplota mešanja<sup>16 17)</sup>, magnetsko skretanje polarizacije ravni<sup>18)</sup> i frakciona destilacija<sup>19 20)</sup>, pri čemu različiti autori na osnovi različitih metoda dolaze do različitih zaključaka.

Termiskom analizom dokazano je izvan svake sumnje da se, pri znatnom ohlađenju smeša sirčetne kiseline sa piridinom, iz njih izdvaja kristalno jedinjenje ekvimolekulskog sastava  $C_2H_4O_2 \cdot C_5H_5N$  sa temperaturom topljenja  $-46^\circ$  (Puschin i Rikovski<sup>21)</sup>, po Swearingen-u i Ross-u<sup>22)</sup>  $-59^\circ$ ).

Kriva napona pare ovih smeša pokazuje na  $80^\circ$  minimum pri koncentraciji oko 50 mol-% (Zavidzki). Otuda prirodna pretpostavka o postojanju i u tečnoj fazi na  $80^\circ$  ekvimolekulskog jedinjenja komponenata. Krive specifične težine, viskoziteta i elektroprovodljivosti pokazuju maksimume: specifična težina — oko 85 mol-% sirčetne kiseline (Tsakalotos, Faust), viskozitet i elektroprovodljivost oko 83 mol-% (Puschin i Tutundžić, Swearingen i Heck). Najveće odstupanje indeksa prelamanja od srednje aritmetičke vrednosti opaža se oko 75—77 mol-% sirčetne kiseline (Puschin i Matavulj, Anosow), a maksimum magnetskog skretanja kod 12 mol-% sirčetne kiseline (Trifonow). Pri frakcionoj destilaciji najveća frakcija odgovara, i prema Gardner-u i prema André-u, sastavu  $2C_5H_5N \cdot 3CH_3COOH$ .

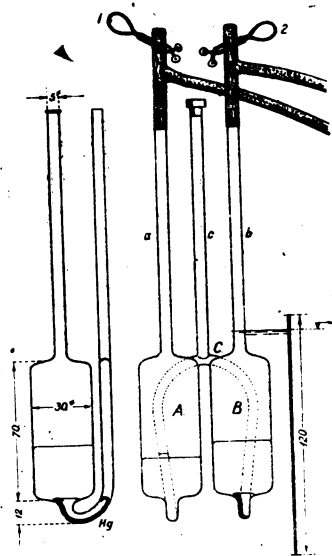
Upoređujući rezultate termiske analize sa rezultatima dobivenim, drugim metodama, i uzimajući u obzir rezultate do kojih su došli Pušini Matavulj<sup>1)</sup> i Pušini Rikovski<sup>2)</sup> pri ispitivanju smeša piridina i piperidina sa fenolima, a isto tako sirčetne kiseline sa aminima, može se doći do zaključka da u tečnim smešama piridina sa sirčetnom kiselinom postoji kompleks koji se po svom sastavu razlikuje od kristalnog jedinjenja ovih materija. Ali tačno utvrditi sastav tečnog kompleksa ne uspeva čak ni upoređivanjem rezultata dobivenih pomoću svih do sada primenjenih metoda.

Odlučili smo da odredimo toplotu mešanja različitih koncentracija sirčetne kiseline sa piridinom i hinolinom, i to kako u odsustvu rastvarača tako i u vodenom rastvoru — uz pretpostavku da maksimalni toplotni efekt mora odgovarati sastavu kompleksa, koji se stvara u tečnoj fazi.



## Aparatura.

A. Za određivanje toplotnog efekta mešanja potrebno je da se zna specifična toplota smeša. Za određivanje specifične toplote služili smo se staklenim kolbenom tankih zidova, zapremine oko 50 cm<sup>3</sup> sa dugačkim vratom izolovanim tankim filcom. U kolben kroz zapušač stavljena je mešalica koja je bila nastavljena od staklene cevi tankih zidova a koja se završavala sa lopaticom. Kolben sa tečnošću za ispitivanje zagrevan je u termostatu do određene temperature a zatim je brzo prenošen u kalorimetar. Za vreme opažanja toka temperature mešana je ne samo voda u srebrnom kalorimetarskom sudu već i tečnost u kolbnu. Količina vode u kalorimetarskom sudu bila je uvek ista i iznosila je 450 gr. Pri radu bile su poduzete mere da moguće eksperimentalne greške budu svedene na minimum: stakleni delovi aparature bili su uronjeni u tečnost uvek do jednog istog nivoa prenos kolbna u kalorimetar trajao je svega nekoliko sekundi, naročito je pažljivo određena vodena vrednost svih delova aparature itd.



Sl. 1.

B. Određivanje toplote mešanja čistih materija izvedeno je u aparatu prikazanom na sl. 1. On se sastoji iz dva cilindrična staklena sudića tankih zidova A i B, koji su spojeni pomoću cevi C. Oba sudića i spojna cev snabdeveni su odvodnim cevima a, b i c. Cev c služila je za izlaz vazduha za vreme punjenja sudića i snabdevena je zapušačem. U jednom od sudića prethodno je stavljeno oko 15 gr. žive za razdvajanje tečnosti za ispitivanje, posle čega je aparat meren. U isti sudić stavljena je zatim jedna od tečnosti za ispitivanje, i aparat ponovo meren. Posle stavljanja druge tečnosti u drugi sudić i ponovnog merenja, cevi aparata su zatvorene zapušačima i aparat ostavljen oko 1 sat u kalorimetru uz rad mešalice radi izravnjanja temperature. Na odvodne cevi a i b nameštena su T-gumena creva koja su kroz T-staklenu cev d i hlorkalcijum-cev D komunicirala sa

gumenom kruškom *E*.<sup>\*</sup> Stezalice 1,3 i 2,4 dozvoljavale su da se naizmenično i oprezno poveća pritisak čas u *A* čas u *B* i da se celokupna tečnost prebaci iz jednog sudića u drugi radi mešanja. Pokazalo se da je 5—6 puta ponovljeno prebacivanje dovoljno za potpuno mešanje tečnosti i prenošenje celokupne izdvojene toplote na vodu kalorimetra. Posle određivanja toplote mešanja smeše su upotrebljavane za ispitivanje specifične toplote. Celokupna količina kiseline i amina u aparatu iznosila je oko 30 gr. Toplota mešanja izračunata je u kalorijama na 1 gr smeše.

Sirćetna kiselina koju smo upotrebili u našim ispitivanjima (pro anal.), posle 10-kratne prekrystalizacije, smrzavala se na 16,60° i imala je indeks prelamanja na 20° :  $n_D^{20} = 1,3718$ . Drugi autori daju

Temperatura kristalizacije	Parks <sup>26)</sup> 16,70°	Timmermans <sup>27)</sup> 16,55°	Pušin 16,60°
Indeks prelamanja preračunat na 20°	Landolt <sup>28)</sup> $n_D^{20} = 1,3718$	Schwers <sup>29)</sup> 1,3719	Timmermans <sup>30)</sup> ** 1,3719
			Pušin 1,3718

Preparati piridina (puriss. Merck) i hinolina (puriss. synt. Merck) posle 6-kratne destilacije u vakumu dali su indeks prelamanja na 20°.

	Piridin	Hinolin
$n_D^{20}$	1,5097	1,6267

Radi upoređenja navodimo vrednosti  $n_D$  koje daju drugi ispitivači, preračunate na 20°:

$n_D^{20}$	Brühl <sup>31)</sup>	Zavidzki	Krollpfeiffer <sup>32)</sup>	Timmermans <sup>33)</sup>	Pušin
Piridin	1,50975	1,50987	1,5097	1,50987	1,5097
Hinolin	1,62685	—	—	1,62688	1,6269

Kao što se vidi iz upoređenja, naše konstante su za sve tri supstance vrlo blizu vrednostima drugih ispitivača.

### Specifična toplota sirćetne kiseline, piridina i hinolina.

Specifična toplota sirćetne kiseline određena je u intervalu temperatura 23°—36,5°. Rezultati su navedeni u tab. 1 i na sl. 2, linija 1.

<sup>\*</sup>) Ove na slici nisu prikazane.

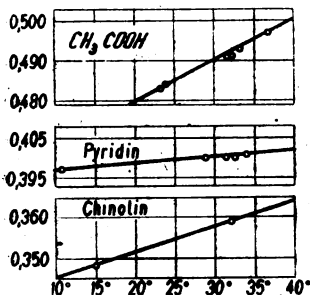
<sup>\*\*</sup>) Broj Timmermans-a i H-R ·  $n_D^{20} = 1,3719$  dobiven je na osnovi njihovog broja.  $n_{Hg}^{15} = 1,37851$ , dispersije  $n_{Hg} - n_{Na} = 0,00466$  i temperaturnog koeficijenta (Timmermans)  $dn/dt = -0,00038$ :

$$(1,37851 - 0,00466 - 0,00038 \times 5 = 1,3719).$$

Tabela 1.

$t^{\circ}$	23,2	23,6	31,8	32,1	33,2	36,5
$c$	0,483	0,484	0,491	0,491	0,493	0,497

Na osnovu navedenih vrednosti temperaturni koeficijent specifične toplote sirćetne kiseline u intervalu  $23,2^{\circ}$ — $36,5^{\circ}$   $dc/dt = 0,00105$ , a specifična toplota na  $25^{\circ}$   $C_{25} = 0,485$ .



Sl. 2.

Schiff<sup>84)</sup> na osnovu obimnog eksperimentalnog materijala došao je do zaključka da je specifična toplota organskih jedinjenja linearna funkcija temperature. Za male temperaturne intervale ovaj zaključak može se u svakom slučaju smatrati tačnim. Ako se rezultati drugih ispitivača za srednju temperaturu intervala, koji oni navode, preračunaju na  $25^{\circ}$  po jednačini  $c = 0,485 + 0,00105 (t - 25)$ , pokazuje se da se naši rezultati potpuno

podudaraju sa rezultatima Neuman-a i Kurbatow-a, a maksimalno se razlikuju za  $0,6\%$  od brojeva starijih ispitivača, kao što se vidi iz navedene tabele.

Berthelot <sup>85)</sup>	Schiff	Massol <sup>86)</sup>	Louguinine <sup>87)</sup>	Kurbatow <sup>88)</sup>
$C_{25} = 0,483$	0,488	0,482	0,488	0,585
Timofejew	Baud <sup>89)</sup>	Parks	Neuman <sup>90)</sup>	Puschin
$C_{25} = 0,482$	0,488	0,494	0,485	0,485

Broj koji je dao Parks, primetno se razlikuje od svih ostalih. Specifičnu toplotu piridina odredili smo u granicama  $11^{\circ}$ — $34^{\circ}$  (tab. 2, sl. 2, kriva II).

Tabela 2.

$t^{\circ}$	10,9	28,8	31,7	32,5	33,8
$c$	0,397	0,400	0,400	0,400	0,401

Otuda je temperaturni koeficijent specifične toplote piridina  $dc/dt = 0,00016$ . Specifična toplota piridina na  $25^{\circ}$   $C_{25} = 0,399$ . Ako se naši rezultati za specifičnu toplotu piridina, izračunati po formuli  $c = 0,399 + 0,00016 (t - 25)$ , uporede sa rezultatima drugih ispitivača preračunatim na  $20^{\circ}$ , pokazuje se da su oni blizu rezultatima

Bramley-a i razlikuju se od rezultata Swietoslavskog i Timofejew-a, kao što se vidi iz tab. 3.

Tabela 3.

	Louguinine	Timofejew	Bramley <sup>41)</sup>	Swietoslavski	Puschin
$C_{20} =$	0,424	0,405	0,397	0,409	0,398

Broj, koji je dao Louguinine, znatno se razlikuje od našeg i svih ostalih.

Za specifičnu toplotu hinolina u granicama  $15^{\circ}$ — $32^{\circ}$  našli smo sledeće vrednosti (tab. 4, sl. 4; linija III):

Tabela 4.

					srednje:	
$t^{\circ} =$	14,7	14,8	31,6	31,9	14,6	31,8
$c =$	0,349	0,347	0,359	0,359	0,348	0,359

Temperaturni koeficijent  $dc/dt = 0,00065$ . Bramley<sup>28)</sup> daje za specifičnu toplotu hinolina u intervalu  $0^{\circ}$ — $20^{\circ}$  vrednost 0,352. Prema našim određivanjima srednjoj temperaturi  $10^{\circ}$  odgovarao bi broj 0,345.

Za temperaturu  $25^{\circ}$ , na kojoj su izvedena određivanja toplote mešanja, grafička interpolacija naših rezultata daje sledeće vrednosti:

	Sirćetna kiselina	Piridin	Hinolin
Specifična toplota	0,485	0,399	0,354

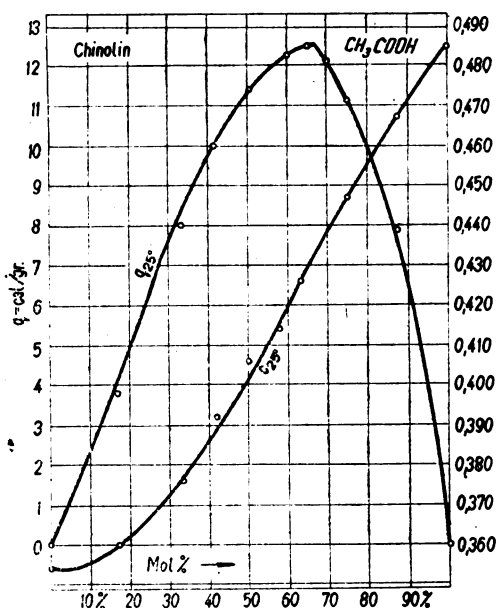
### Sirćetna kiselina — hinolin.

(U saradnji sa A. Fedjuškinom)

Kao što su dokazali N. Pušina i I. Rikovski, hinolin stvara sa sirćetnom kiselinom ekvimolekularno jedinjenje koje se topi na  $-15^{\circ}$ . Na sobnoj temperaturi ovo jedinjenje nalazi se prema tome u tečnom stanju. Ispitivanje indeksa prelamanja smeša hinolina i sirćetne kiseline dovela su N. Pušina i P. Matavulja do zaključka da u tečnoj fazi ovih smeša na  $25^{\circ}$  kompleks, koji komponente stvaraju, ima sastav različit od sastava kristalne faze i odgovara biacetatu  $C_9H_7N \cdot 2C_2H_4O_2$ . Baš ovom sastavu odgovara maksimum odstupanja indeksa prelamanja od srednje-aritmetičke vrednosti.

Specifična toplota smeša sirćetne kiseline sa hinolinom određena je na isti način kao i specifična toplota čistih komponenata. Za svaku smešu, isto kao i za dole navedene smeše sirćetne kiseline sa piridinom, specifična toplota je određena po nekoliko puta za jednu te istu temperaturu. U tablicama su navedene srednje vrednosti bro-

jeva, koji su se u ostalom malo razlikovali jedan od drugog. Boja smeša sirćetne kiseline sa hinolinom pri zagreivanju menjala se: u koliko se sastav komponenata približavao odnosu 1. mol hinolina prema 2 mola kiseline, smeše su potamnele, a smeša navedenog sastava posle nekoliko puta ponovljenog zagreivanja potpuno bi po-



Sl. 3.

tamnela. Međutim specifična toplota smeša i posle čuvanja od 2 nedelje ostala bi nepromenjena. U tabeli 5 navedene su eksperimentalno dobivene vrednosti specifičnih toplota  $c$  različitih smeša na temperaturama  $t$  a isto tako i specifičnih toplota  $c_{25}$  izračunatih interpolacijom za temperaturu 25°, (sl. 3).

Tabela 5.

### Specifična toplota smeša sirćetne kiseline sa hinolinom

Mol-% CH <sub>3</sub> COOH	$t^{\circ}$	$c$	$c_{25}$
0	25	—	0.354
16.7	14.4	0.354	0.360
	35.6	0.366	
33.3	14.9	0.366	0.376
	34.1	0.382	

Mol-% CH <sub>3</sub> COOH	t°	c	c <sub>25</sub>
41.7	14.4	0.386	0.392
	34.1	0.399	
50.5	14.7	0.398	0.406
	35.7	0.413	
63.0	17.1	0.419	0.426
	35.9	0.436	
75.0	15.1	0.440	0.447
	35.8	0.454	
87.5	15.1	0.459	0.467
	35.1	0.476	
100	25	—	0.485

Kao što se vidi iz sl. 3, iz toka krive specifičnih toplota smeša sirćetne kiseline sa hinolinom ne može se izvesti nikakav zaključak o hemiskoj prirodi ovih smeša.

### Toplota mešanja.

Izračunavanje toplote mešanja sirćetne kiseline sa hinolinom izvedeno je za temperaturu 25°. Samo pak mešanje vršilo se na temperaturama koje su u različitim ogledima varirale između 22° i 27°. Zato je u izračunavanje toplotnog efekta unešena korekcija na osnovi

Kirchofljevog pravila  $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$ , gde su  $c_1$  i  $c_2$  specifične toplote

pre i posle mešanja. Ova korekcija nigde nije prešla 1% i u većini je slučajeva bila neznatna. Za smeše, koje su sadržavale 60,65 i 70 mol-% sirćetne kiseline, specifične toplote su izračunate interpolacijom. Rezultati određivanja toplote mešanja navedeni su u tab. 6 u kojoj q znači toplotni efekat mešanja izražen u kalorijama na 1 gr. smeše

Tabela 6.

Mol. % CH <sub>3</sub> COOH	16,7	33,3	41,7	50,0	60,0	65,0	70,0	75,0	87,5
q <sub>25</sub>	3,78	8,05	10,0	11,30	12,24	12,50	12,14	11,13	7,87 kal/gr

Kao što se vidi iz sl. 3, maksimum toplotnog efekta mešanja leži oko 66 mol. % kiseline. Ako se uzme da maksimum toplotnog efekta odgovara kompleksu određenog sastava, to ispitivanje toplote mešanja dovodi do zaključka da u tečnoj fazi jedinjenje sirćetne kiseline sa hinolinom ima sastav: 1 mol hinolina prema 2 mola kiseline — što se potpuno podudara sa rezultatima koji su dobiveni ispitivanjem indeksa prelamanja istih smeša. Napomenućemo da se ovaj sastav razlikuje od sastava kristalnog jedinjenja, koje se na nižim temperaturama izdvaja iz istih tečnih smeša, a koje ima ekvimolekularni sastav.

**Sistem: Sirćetna kiselina + Piridin.**  
(N. Pušin i B. Krgović).

Određena je specifična toplota 8 smeša različitog sastava na različitim temperaturama na isti način kao i za čiste komponente. Pri zagrevanju i čuvanju smeše su ostale bezbojne i na oko se nisu menjale. U tab. 7 navedene su vrednosti specifične toplote  $c$  koje su dobivene eksperimentalno za različite smeše na temperaturama  $t$  i sem toga specifične toplote  $c_{25}$  izračunate interpolacijom za  $25^{\circ}$  (sl. 4).

Tabela 7.

**Specifična toplota smeša sirćetne kiseline sa piridinom.**

Mol. % $\text{CH}_3\text{COOH}$	$t^{\circ}$	$c$	$c_{25}$	Mol. % $\text{CH}_3\text{COOH}$	$t^{\circ}$	$c$	$c_{25}$
0	25	—	0.399				
20	11.7	0.400	0.404	62.2	18.6	0.450	0.453
	31.7	0.406				42.5	
40	19.0	0.417	0.418	70,1	14.4	0.458	0.463
	32.2	0.419			38.3	0.469	
	41.4	0.421			39.6	0.470	
50	18.5	0.434	0.436		18.0	0.478	0.482
	33.3	0.438		81.2	36.1	0.488	
	35.1	0.439			38.6	0.489	
54,4	18.8	0.439	0.4405	100	40.8	0.490	0.485
	41.8	0.444			25	—	
60,7	18.7	0.448	0.451				
	34.3	0.455					
	35.5	0.456					
	37.0	0.457					

Iz dijagrama 4 vidi se da je specifična toplota smeša u intervalu 0—60 mol. % sirćetne kiseline manja, a u intervalu 60—100 mol. % veća od srednje aritmetičke vrednosti. Koncentracija 60 mol. % sirćetne kiseline odgovara tački preloma krive specifične toplote. Videćemo dole da istoj koncentraciji odgovara i maksimum toplotnog efekta mešanja sirćetne kiseline sa piridinom.

**Toplota mešanja sirćetne kiseline sa piridinom.**

Određivanje toplote mešanja sirćetne kiseline sa piridinom vršeno je potpuno analogo onome, kao što je bilo opisano za smeše sa hinolinom. Za smeše, koje su sadržavale 58,4; 65,1 i 66,7 mol. % sirćetne kiseline, specifična toplota je izračunata interpolacijom.

Toplota mešanja je određena za 11 smeša. Rezultati određivanja navedeni su u tab. 8 i na sl. 4, gde  $q$  znači toplotni efekt mešanja izražen u kalorijama za 1 gr. smeše.

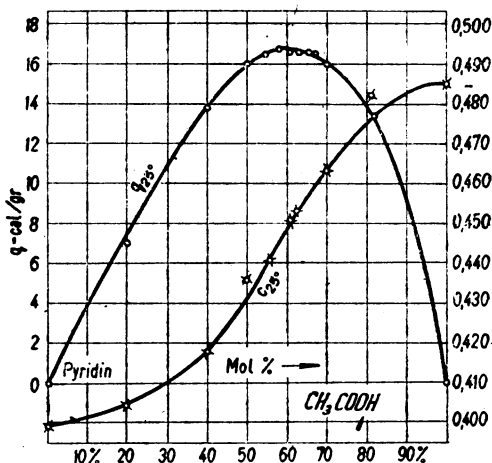
Tabela 8.

### Toplota mešanja sirćetne kiseline sa piridinom.

Mol. % $\text{CH}_3\text{COOH}$	20	40	50	54,3	58,4	60,7	62,2	65,1	66,7	70,1	81,2
$q_{25}$	7,0	13,8	15,9	16,5	16,7	16,7	16,6	16,6	16,5	16,0	13,4

Iz tabele se vidi da 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-noj smeši koja sadrži na 1 mol bezvodne kiseline 1 mol bezvodnog piridina, odgovara toplotni efekt mešanja 15,9 kal. na 1 gr. smeše. U svoje vreme Mathews, određujući toplotu neutralizacije 1 mola sirćetne kiseline sa 1 molom piridina bez rastvarača, našao je 2286,1 kal., što daje  $(2286,1:139,08) = 16,4$  kal. na 1 gr. smeše — broj koji se razlikuje od našeg za 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Iz dijagrama 4 vidi se da maksimum toplotnog efekta mešanja bezvodne sirćetne kiseline sa bezvodnim piridinom leži pri koncentraciji oko 60 mol. % sirćetne kiseline, i u svakom slučaju ne odgo-



Sl. 4.

vara ni sastavu ekvimolekularnog jedinjenja, koje se izdvaja u kristalnoj fazi, ni sastavu biacetata (66,7 mol. %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) koji mnogi jednokiselni amini stvaraju sa bezvodnom sirćetnom kiselinom u tečnoj fazi. Međutim teško bi bilo reći da li sastav kompleksa, koji sirćetna kiselina stvara sa piridinom odgovara ordinati maksimuma dobivenog dijagrama specifične toplote (sl. 4) t. j. jedinjenju  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$ , tim pre što druge fizičko-hemiske metode, izuzev frakcione destilacije, koje su primenjene za ispitivanje sistema sirćetna kiselina + piridin, ne daju osnovu za pretpostavku o stvaranju jedinjenja takvog sastava.



Ipak u vezi sa dobivenim rezultatom od interesa je da se pome-  
nu radovi F. Gardner-a<sup>29)</sup> i G. André-a<sup>30)</sup>. Prvi je vršio frak-  
cionu destilaciju smeša sirćetne kiseline i piridina. Poslednja, najveća  
frakcija imala je stalnu temperaturu ključanja na 140° i sastav upravo  
 $2C_5H_5N \cdot 3CH_3COOH$ . Osam godina docnije, dobio je André iste re-  
zultate. On je odredio i toplotni efekt stvaranja smeše takvog sastava  
našao da je ravan 5,75 — 5,9. kal. na 1 mol. Prema našim  
određivanjima toplotni efekt stvaranja ovakve smeše bio bi 5,65 kal.  
na 1 mol.

Međutim su Swearingen i Ross pokazali da se sastav  
ovog kompleksa menja sa pritiskom, i prema tome kompleks ne pred-  
stavlja racionalno jedinjenje.

Možda bi najverovatnija bila pretpostavka da piridin, slično  
drugim aminima, stvara sa sirćetnom kiselinom u tečnoj fazi bi-  
acetat, ali da ovaj kompleks, koji je tečan već na -54,5°<sup>31)</sup>, pri po-  
višenju temperature postepeno se raspada tako da na različitim tem-  
peraturama imamo posla sa smešom koja sadrži ne samo molekule  
biacetata već i produkte njegovog razlaganja.

U parnoj pak fazi, kao što su pokazali i Gardner i André  
ova smeša potpuno je razložena na komponente.

### Toplotni efekt mešanja sirćetne kiseline sa piridinom u vodenom rastvoru.

(N. Pušini i M. Besarabić)

Dok se hinolin slabo rastvara u vodi, piridin kao i sirćetna ki-  
selina mešaju se sa vodom u svim odnosima, stoga je bilo moguće  
odrediti toplotu neutralizacije sirćetne kiseline sa piridinom ne samo  
u bezvodnom stanju već i u vodenom rastvoru.

Rezultati ispitivanja biće dati na drugom mestu. Ovde ćemo  
samo navesti da se iz dijagrama vidi da maksimum toplotnog efekta  
tačno odgovara koncentraciji 50 mol. % svake komponente. Očividno  
je da se u vodenom rastvoru iz sirćetne kiseline i piridina stvara  
ekvimolekularno jedinjenje, koje je po sastavu potpuno identično ono-  
me koje se izdvaja u kristalnoj fazi.

Objašnjenje činjenice da se sastav jedinjenja, koje stvara sir-  
ćetna kiselina sa piridinom u vodenom rastvoru, razlikuje od sastava  
kompleksa, koji stvaraju bezvodne komponente, sastoji se najverovat-  
nije u tome da se u razblaženom vodenom rastvoru asociirani<sup>43)</sup> molekuli  
sirćetne kiseline i piridina nalaze u stanju znatne disocijacije, i stoga aso-  
cijacije komponente ne može na početku jedinjenja u bilo komratu mo-  
ći.

### Izvod.

1. Određena je specifična toplota sirćetne kiseline, piridina i hinolina na različitim temperaturama.

2. Konstruisan je aparat za određivanje toplote mešanja dveju tečnosti u odsustvu rastvarača.

3. Dokazano je da u odsustvu rastvarača kompleksi sirćetne kiseline sa piridinom i hinolinom imaju u tečnom stanju sastav, koji se razlikuje od ekvimolekularnog sastava jedinjenja iste kiseline sa istim aminima u kristalnom stanju.

4. U razblaženom vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi jedinjenje sirćetne kiseline sa piridinom ima ekvimolekularni sastav.

### Summary

The heat of mixing of acetic acid with pyridine and quinoline

by

N. A. Pushin, A. V. Fedjuškin and B. Krgovitsh.

1) The specific heats of acetic acid, pyridine and quinoline and of their mixtures of varying concentrations and at different temperatures have been determined.

2) An apparatus for the determination of the heat of mixing of two liquids in the absence of solvents has been constructed.

3) The heat of mixing of different concentrations of acetic acid with pyridine and quinoline has been determined and it has been proved that the composition of the complexes, which acetic acid forms with both amines in the liquid phase in the absence of solvents, differs from the composition of the crystalline compounds of the same acid with the same amines: while the crystalline compounds have an aequimolecular composition, the complexes in the liquid phase represent a biacetate of quinoline and, probably, a biacetate of pyridine.

4) The complex, which acetic acid in an aqueous solution forms with pyridine, has in the liquid phase as well as in the crystalline state an aequimolecular composition.

### LITERATURA

- 1) J. Zavidzki, Z. phys. Ch. **35**, 129 (1900). 2) H. E. Patten, Journ. phys. chem. **6**, 554 (1902). 3) D. E. Tsakalotos, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), **3**, 242 (1908). 4) O. Faust, Z. phys. Chem. **79**, 97 (1912). 5) A. Sachanov, Z. phys. Chem. **83**, 129 (1913). 6) R. P. Worley, Trans. Chem. Soc. Lond., **105**, 260 (1914). 7) J. H. Mathews a. R. D. Cooke, Jour. phys. chem., **18**, 559 (1914). 8) L. E

Swearingen a. L. B. Heck, Jour. phys. chem., **38**, 395 (1934). 9) O. Faust, Z. an. Ch., **154**, 61 (1926). 10) N. A. Yajnik, B. K. Sharma a. M. C. Bharadway, J. Ind. Chem. Soc., **3**, 63 (1926). 11) N. A. Trifonov, Izvest. Perm. Biolog. N. J. Instit. **7**, 343 (1931). 12) N. A. Trifonov i S. J. Čerbov, Izv. Perm. Biol. Inst. **6**, 247 (1928), C. (1929) I, 2147. 13) N. A. Puschin u. P. Tutundžić, Z. f. Elektroch. **39**, 305 (1933). 14) L. E. Swearingen a. R. F. Ross, Journ. phys. chem., **38**, 1141 (1934). 15) N. A. Puschin u. P. Matavulj, Z. phys. Chem., **161**, 341 (1932). 15) V. J. Anosov, Izv. Sekt. Fiz. Him. Anal. Akad. Nauk, **9**, 255 (1936). 17) V. Timofejev, Izvest. Kijev. Politehn. Inst. **1**, (1905); C. 1905; II, 429. 18) J. H. Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc., **33**, 1291 (1911); C. 1911; II, 1412. 19) N. A. Trifonov, Žurnal Russk. Him. Obšč, **58**, 217 (1926). 20) F. E. Gardner, Ber. **23**, 1587 (1890). 21) G. André, Compt. rend., **125**, 1187 (1897) **126**, 1105 (1898). 22) N. A. Puschin u. I. I. Rikovski, Z. phys. Chem. (A) **161**, 336, (1932). 23) L. E. Swearingen a. R. F. Ross, J. Phys. Chem. **38**, 1085 (1934). 24) L. E. Swearingen a. R. F. Ross, J. Phys. Chem. **39**, 821 (1935). 25) N. A. Trifonov i R. V. Merzlin, Izv. Sekt. Fiz. Him. Anal. **12**, 130 (1940), C. **1940**; II, 1561. 26) P. Laurent, Ann. Chimie, (11) **10**, 397 (1938). 27) G. S. Parks a. K. K. Kelley, J. Amer. Chem. Soc., **47**, 2092 (1925). 28) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, J. chim. phys. **27**, 423 (1930). 29) H. Landolt, Pogg. Ann. **117**, 353 (1864). 30) F. Schwes, J. Chem. Soc. Lond. **101**, 1891 (1912). 31) Hubbard, Z. ph. Ch. **74**, 226 (1910). 32) J. W. Brühl, Z. ph. Ch. **16**, 193 (1895). 33) F. Krollpfeiffer, Lieb. Ann. **430**, 201 (1902). 34) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, J. chim. phys. **34**, 693 (1937). 35) R. Schiff, Lieb. Ann. **234**, 300 (1886); Z. ph. Ch. **1**, 389 (1887). 36) M. Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **12**, 529 (1877). 37) Massol et Guillot, C. R. **121**, 208 (1895). 38) V. F. Louginine, Arch. sc. phys. (4) **9**, 5 (1900). 39) V. J. Kurbatov, citirano po Neumanu. 39) M. E. Baud, Ann. chim. **27**, 40 (1912). 41) M. B. Neuman, Z. ph. Ch. A. **158**, 258 (1932). 42) A. Bramley, Journ. Chem. Soc. Lond. **109**, 496 (1916). 43) W. Swietoslavski, S. Rybicka i Solodkovska, Roczniki Chemiji **11**, 65 (1931). 43) Srvani: N. Puschin u. T. Pinter, Z. phys. Ch. (A) **142**, 225 (1929).

Zavod za fizičku hemiju i elektrohemiju.

Tehnički fakultet. Beograd.

Primljeno 8. 2. 1941 god.

## Binarni sistemi sastavljeni iz trinitrotoluola i halogenida titana, kalaja, fosfora, arsena, antimona i bizmuta

od

N. A. Pušina

(uz saradnju: Lj. Nikolićeve, I. Parhomenko, A. Radojčin,  
N. Vasovićeve i J. Velickog).

Poznato je da su mono- i di-nitrojedinjenja sposobna da stvaraju adiciona jedinjenja sa titantetrahloridom, kalajtetrahloridom i halogenidima drugih elemenata<sup>1 2)</sup>. Bila je prirodna pretpostavka da trinitro-derivati daju slična jedinjenja. U većini slučajeva eksperimenti nisu potvrdili ova očekivanja.

U ovom radu navedeni su rezultati ispitivanja 9 binarnih sistema, koji su sastavljeni iz trinitrotoluola i halogenida titana, kalaja, fosfora, arsena, antimona i bizmuta. Za ispitivanje primenjena je metoda termiske analize pri čemu su proučene po mogućnosti potpune krive hlađenja svake smeše. Pošto su halogenidi pomenutih elemenata osetljivi prema dejstvu vlage, to je aparatura bila udešena tako da se smeše, koje se ispituju, sačuvaju od dodira sa vazduhom. Niske temperature su postizavane hlađenjem sa čvrstim CO<sub>2</sub> a merene sa termoelementom. U smešama sklonim prehlađenju kristalizacija je izazvana pelcovanjem sa odgovarajućim kristalom. Radi veće tačnosti nije određena samo temperatura izdvajanja prvih kristala, već i temperatura iščeznuća poslednjih kristala u stopljenoj smeši. Za smeše koje se lako razlažu, uzimane su nove smeše za svaku koncentraciju.

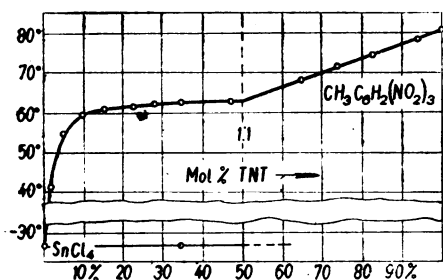
Rezultati ispitivanja navedeni su u tabelama 1—9 i na slikama 1—6. U tabelama znače:

<sup>1)</sup> H. Reihlen. u. A. Hake, A. 452, 47 (1927). — H. Ulich, E. Hertel u. W. Nespital, Z. Ph. Ch. (B) 17 21 (1932). — E. Hertel u. A. Demmer, A. 499, 134 (1932).

- $\tau_1$  — temperatura raspadanja tečne faze na dva sloja;  
 $\tau$  — temperatura potpunog topljenja kristalizovane smeše;  
 $t_1$  — temperatura izdvajanja prvih kristala;  
 $t_2$  — temperatura potpune kristalizacije smeše;  
 $z$  — trajanje eutektičke kristalizacije u minutima za 1 gr smeše.

### 1. Trinitrotoluol + SnCl<sub>4</sub>.

Dijagram topljenja ovog sistema (sl. 1) vrlo je sličan dijagramu topljenja smeša TiCl<sub>4</sub> sa m-dinitrobenzonom i m-dinitrotoluolom<sup>2)</sup>. On se sastoji iz tri grane. Jedna



Sl. 1.

grana ide od čistog trinitrotoluola do prelazne tačke koja leži pri koncentraciji 50 mol. % svake komponente i na temperaturi 63°. Druga grana ide skoro horizontalno od 50 mol. % do od prilike 90 mol. % kalajtetrahlorida i temperature 60°. Odavde treća grana strmo se spušta do tačke kristalizacije čistog SnCl<sub>4</sub>. Na

osnovi dijagrama može se izvesti zaključak da SnCl<sub>4</sub> stvara ekvimolekularno jedinjenje sa trinitrotoluolom, slično jedinjenjima istog sastava koja njegov najbliži analog TiCl<sub>4</sub> stvara sa mono- i di-nitrotoluolom. Jedinjenje SnCl<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> žuto je obojeno.

Radi upoređenja, od interesa je primetiti da TiCl<sub>4</sub> ne samo da ne stvara jedinjenje sa trinitrotoluolom, već, kao što ćemo dalje videti, i ne meša se sa njim u svim odnosima, čak ni u tečnoj fazi.

Tabela 1.

### Trinitrotoluol + SnCl<sub>4</sub> (u saradnji s A. Radojčin) -

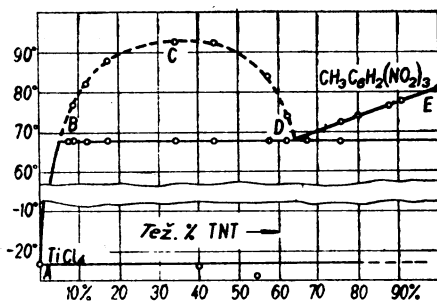
Mol. % Trinitrotoluola	0	2,5	5	9,5	15	22,5	28	34,5	47	65	74	83	93,5	100
$\tau$	-33	41	54,5	59	60,5	61,5	62	62,5	63	68	71,5	75	78,5	81
$t_2$	—	—	—	—	—	—	—	-33°	—	—	—	—	—	—

<sup>2)</sup> N. Pušin, Lj. Nikolić, A. Radojčin i T. Voroponova, A. 551, 259.

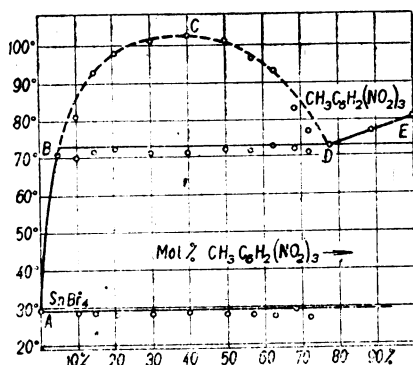
## Sistemi

2. Trinitrotoluol +  $\text{TiCl}_4$ ; 3. Trinitrotoluol +  $\text{SnBr}_4$ ;  
4. Trinitrotoluol +  $\text{PBr}_3$ .

Sva tri sistema slična su međusobno u toliko što predstavljaju slučaj ograničene rastvorljivosti komponenata u tečnoj fazi. Svaki od tri dijagrama (sl. 2, 3 i 4) sastoji se iz tri grane krive topljenja AB,



Sl. 2.



Sl. 3.

BD i DE i jedne krive BCD, koja karakteriše koncentraciju komponenata u svakom od dva tečna sloja na različitim temperaturama. U sva tri sistema grana ED, od čistog trinitrotoluola, seče se sa horizontalnom granom BD, pri čemu tački preseka odgovaraju sledeće koordinate (TNT = trinitrotoluol):

- U sistemu TNT +  $\text{TiCl}_4$ : 36 tež. %  $\text{TiCl}_4$  i 68,5°;  
 „ TNT +  $\text{SnBr}_4$ : 22 mol. %  $\text{SnBr}_4$  i 73°  
 „ TNT +  $\text{PBr}_3$ : 46 tež. %  $\text{PBr}_3$  i 65°.

Tabela 2.

Trinitrotoluol +  $\text{TiCl}_4$   
(u saradnji s A. Radojčin i N. Vasović)

Tež. % Trinitrotoluola	0	7,1	8,5	11,6	17,1	33,8	40	44	54,5
$\tau_1$	—	—	77	82	88	93,5	—	92,5	—
$t_1$	-23	+68,2	68,2	68,2	68	68,2	—	68,2	—
$t_2$	—	—	—	—	—	—	-23,5	—	-25,5

Tež. % Trinitrotoluola	57,7	62	67,5	76	80	87,7	90,5	100
$\tau_1$	84	74	—	—	—	—	—	81
$t_1$	68,2	68,5	68	72,5	74,5	77	78	—
$t_2$	—	—	68	68,5	—	—	—	—

Tabela 3.

Trinitrotoluol +  $\text{SnBr}_4$   
(u saradnji sa N. Vasović)

Mol. % Trinitrotoluola	0	5	10	15	20,5	30	40	50
$\tau_1$	—	—	81	93	98	101	102	101
$t_1$	—	71	70	71,5	72	71	71	72
$t_2$	29,5	—	28,5	28,5	28	28	28,5	28

Mol. % Trinitrotoluola	57	62,5	68,5	72	78	89	—	100
$\tau_1$	96,2	93	83	77	—	—	—	—
$t_1$	71,5	73	72	71	73	77	—	81
$t_2$	28	27,5	29,5	27	21	—	—	81

Duž grane ED u sva tri sistema izdvajaju se kristali trinitrotoluola u ravnoteži sa dva tečna sloja od kojih

- donji sadrži u sistemu TNT +  $\text{TiCl}_4$  : 95 tež. % a gornji 36 tež. %  $\text{TiCl}_4$ ;
- „ „ u sistemu TNT +  $\text{SnBr}_4$  : 95,5 mol. % a gornji 22 mol. %  $\text{SnBr}_4$ ;
- „ „ u sistemu TNT +  $\text{PBr}_3$  : 92,5 tež. % a gornji 46 tež. %  $\text{PBr}_3$ .

Treća grana AB naglo se diže prema gore od tačke kristalizacije čistog  $\text{TiCl}_4$ , odnosno  $\text{SnBr}_4$  i  $\text{PBr}_3$  do preseka sa horizontalnom linijom BD u tački kojoj odgovaraju koordinate:

- u sistemu TNT +  $\text{TiCl}_4$  : 95 tež. %  $\text{TiCl}_4$  i 68,5°;
- u sistemu TNT +  $\text{SnBr}_4$  : 95,5 mol. %  $\text{SnBr}_4$  i 73°;
- u sistemu TNT +  $\text{PBr}_3$  : 92,5 tež. %  $\text{PBr}_3$  i 65°;

Duž ove grane takođe se izdvaja trinitrotoluol. Drugi sastavni deo smeša izdvaja se:  $\text{TiCl}_4$  na temperaturi -23°;  $\text{SnBr}_4$  na 30°;  $\text{PBr}_3$  na

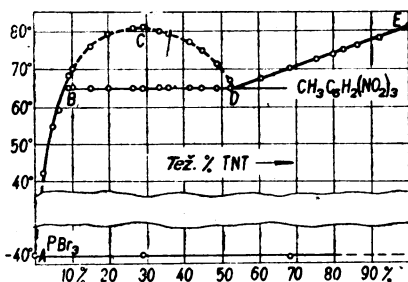
-40°, prema tome na temperaturama kristalizacije čistih komponenata duž celog dijagrama, iz čega se može zaključiti:

1. da sastavni delovi ovih smeša ne stvaraju jedinjenja u kristalnom stanju, i
2. da je rastvorljivost trinitrotoluola u  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ , i  $\text{PBr}_3$ , ako uopšte postoji, vrlo neznatna.

Kao što je gore navedeno, linija BCD u sva tri dijagrama predstavlja gornju granicu postojanja dva tečna sloja. Maksimum ove linije leži:

- u sistemu TNT +  $\text{TiCl}_4$  na 93,5° i 65 tež. %  $\text{TiCl}_4$ ;
- u sistemu TNT +  $\text{SnBr}_4$  na 103° i 61 mol. %  $\text{SnBr}_4$ ;
- u sistemu TNT +  $\text{PBr}_3$  na 81° i 71 tež. %  $\text{PBr}_3$ .

Iznad 93,5° odnosno iznad 103° i 81° smeše predstavljaju homogenu tečnost; ispod 68,5° odnosno 73° i 65° homogena tečna faza nalazi se u ravnoteži sa kristalima  $\text{TiCl}_4$  odnosno  $\text{SnBr}_4$  i  $\text{PBr}_3$ .



Sl. 4.

Tabela 4.

Trinitrotoluol +  $\text{PBr}_3$   
(u saradnji s A. Radojčin)

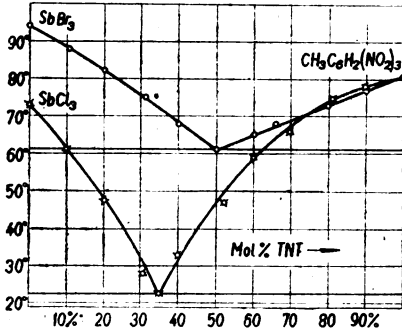
Tež. % Trinitrotoluola	0	2,5	5	6,5	9	10	15	20	26,5
$\tau_1$	—	—	—	—	68,5	70	76	79	80,5
$t_1$	-40	42	54,5	59	65	65	65	65	65
$t_2$	-40	—	—	—	—	—	—	—	—

Tež. % Trinitrotoluola	29	33,5	36	41,5	45	49	52,5
$\tau_1$	81	80	79,5	77	75	71,5	67
$t_1$	65	65	65	65	65	65	65
$t_2$	-40	—	—	—	—	—	—

Tež. % Trinitrotoluola	60,5	68,5	75,5	80	83	86	91,5	100
$t_1$	67,5	70	72,5	74	75	76	78	81
$t_2$	—	-40	—	—	—	—	—	81



## Sistemi

5. Trinitrotoluol +  $\text{SbCl}_3$ . 6. Trinitrotoluol +  $\text{SbBr}_3$ .

Sl. 5.

Za razliku od tri prethodna sistema trinitrotoluol meša se sa antimon-trihloridom i -tribromidom u tečnoj fazi u svim odnosima, ali jedinjenja u kristalnoj fazi ne stvara. Dijagram topljenja oba sistema (sl. 5) sastoji se iz dve grane koje se seku u eutektičkoj tački, a kojoj odgovaraju sledeće koordinate:

u sistemu TNT +  $\text{SbCl}_3$  : 63 mol. %  $\text{SbCl}_3$  i  $22,5^\circ$ ;

u sistemu TNT +  $\text{SbBr}_3$  : 50 mol. %  $\text{SbBr}_3$  i  $61^\circ$ .

Stvaranje čvrstih rastvora iole znatne koncentracije u oba sistema takođe nije primećeno.

Tabela 5.

Trinitrotoluol +  $\text{SbCl}_3$   
(u saradnji s J. Parhomenko)

Tež. % Trinitrotoluola	0	10	20	31	35,5	40	50	60	70	80,5	90	100
$\tau$	73	61	47,5	28	22,5	33	47	59	66	75	78	81
$t_2$	—	10	—	10	13	9	—	—	—	—	—	—

Tabela 6.

Trinitrotoluol +  $\text{SbBr}_3$   
(u saradnji s J. Velickim)

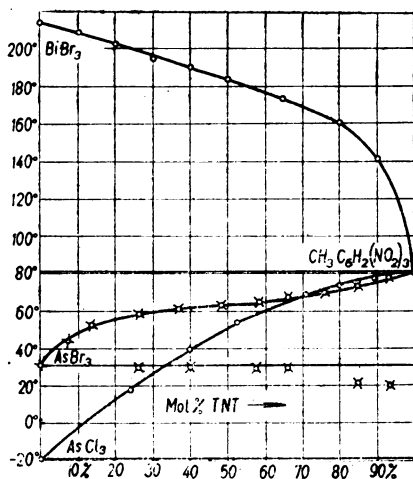
Mol. % Trinitrotoluola	0	10,5	20	31	40	50	60	66	80	90	100
$\tau$	94	88	82	75	68	61	65	68	73	77	81
$t_2$	—	52	54	55	56	61	58	57	55	52	—
$z$	—	—	1	—	2,5	3	2	1,5	1	—	—

## Sistemi

7. Trinitrotoluol +  $\text{AsCl}_3$ . 8. Trinitrotoluol +  $\text{AsBr}_3$ .  
9. Trinitrotoluol +  $\text{BiBr}_3$ .

Dijagrami topljenja svakog od navedenih sistema (sl. 6) sastoje se iz jedne krive, koja spaja tačke topljenja komponenata. Kristali-

zacija arsen-trihlorida i -tribromida u sistemima TNT + AsCl<sub>3</sub> i TNT + AsBr<sub>3</sub>, kao i kristalizacija trinitrotoluola u sistemu TNT + BiBr<sub>3</sub>.



Sl. 6.

opažena je duž celog dijagrama, iz čega se može zaključiti da se ni u jednom od tri sistema ne stvaraju čvrsti rastvori, iole znatne koncentracije.

Tabela 7.

Trinitrotoluol + AsCl<sub>3</sub>  
(u saradnji s J. Velickim)

Tež. % Trinitrotoluola	0	20	30	46	58	75	83	93	100
$\tau$	-19	—	18	40	54	69	74,5	78	81
$t_2$	—	-25	—	-30	-25	-21			

Tabela 8.

Trinitrotoluol + AsBr<sub>3</sub>  
(u saradnji s A. Radojčin)

Tež. % Trinitrotoluola	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\tau$	31	44,5	52	58,5	61	63	65	68	71	74	78	81
$t_2$	—	29	—	29,5	29	29	28,5	27,5	26	22	20	

Tabela 9.

Trinitrotoluol + BiBr<sub>3</sub>  
(u saradnji s J. Parhomenko)

Mol. % Trinitrotoluola	0	10	20	30	40	50	65	80	90	100
$t_1$	214	209	203	195	190	184	175	161	142	81
$t_2$		60	64	64	72	68	70	66	74	

## Izvod.

Metodom termiske analize ispitani su dijagrami topljenja 9 binarnih sistema koji su sastavljeni s jedne strane iz trinitrotoluola, s druge iz  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  i  $\text{BiBr}_3$ .

Dokazano je:

1. da  $\text{SnCl}_4$  stvara sa trinitrotoluolom adiciono jedinjenje ekvimolekularnog sastava;
2. ostali gore navedeni halogenidi ne daju jedinjenja sa trinitrotoluolom;
3.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  i  $\text{PBr}_3$  pokazuju ograničenu sposobnost mešanja sa trinitrotoluolom u tečnoj fazi;
4. ispitani halogenidi arsena, antimona i bizmuta u kristalnoj fazi daju sa trinitrotoluolom mehaničke smeše.

## Summary

### Binary systems containing trinitrotoluene and halogen compounds of Ti, Sn, P, As, Sb and Bi

by

N. A. Pušić

(in collaboration with Lj. Nikolić, I. Parhomenko, A. Radojčin, N. Vasović and J. Velicki).

Nine binary systems, containing trinitrotoluene and one of the following compounds:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  and  $\text{BiBr}_3$ , were studied by the method of thermal analysis.

It has been shown that:

1.  $\text{SnCl}_4$  and trinitrotoluene form an additional compound of aequimolecular composition;
2. the other above mentioned halogen compounds do not combine with trinitrotoluene;
3.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  and  $\text{PBr}_3$  show partial miscibility in the liquid phase with trinitrotoluene;
4. the examined halogen compounds of As, Sb and Bi form in the crystalline phase mechanical mixtures with trinitrotoluene.

Zavod za fizičku hemiju i elektrohemiju  
Tehničkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Primljeno 2 februara 1946 g.

# Specifična težina, viskozitet i temperatura topljenja smeša sumporne kiseline sa mono-, di- i tri-hlorsirćetnom kiselinom

o d

N. Pušina i Đ. Stanojevića

1937 godine obelodanile su gospođe Tartakovskaja, Bondarenko i Jemeljanova rad<sup>1)</sup>, koji je posvećen ispitivanju elektroprovodljivosti i viskoziteta binarnih sistema sastavljenih iz sumporne kiseline sa mono- i di-hlorsirćetnom kiselinom. Merenja su izvršena na 20°, 40°, 60° i 80°. Iz činjenice što su krive temperaturnog koeficijenta elektroprovodljivosti pokazale maksimum kod 50 mol. % svake od komponenata autori su zaključili da se u smešama stvaraju ekvimolekulska jedinjenja  $H_2SO_4 \cdot CH_2ClCOOH$  i  $H_2SO_4 \cdot CHCl_2COOH$ . Krive topljenja oba sistema one nisu proučavale.

Mi smo proučili dijagrame topljenja ovih sistema godinu dana ranije — 1936 godine<sup>2)</sup> — istovremeno sa proučavanjem specifične težine i viskoziteta tri binarna sistema sastavljena iz sumporne kiseline i tri hlorisana derivata sirćetne kiseline: mono-, di- i tri-hlorsirćetne kiseline na 25° i 50°.

Za rad smo upotrebili najčistije preparate od onih koji se nalaze u trgovini. Pošto sumporna kiselina zbog svoje higroskopnosti uvek sadrži izvesnu količinu vode, ova je bila određena analitički i kupljenom preparatu dodata takva količina oleuma, čiji je sastav takođe bio prethodno tačno utvrđen analizom, da je dobivena smeša tačno odgovarala formuli  $H_2SO_4$ . Posle toga brižljivo zatvorena smeša bila je nekoliko puta prekristalisana.

Prema Hantzsch-u<sup>3)</sup> 100% sumporna kiselina kristališe na tempera-

<sup>1)</sup> V. Tartakovskaja, Bondarenko i L. Jemeljanova, Acta Physicochemica URSS, 6, 609 (1937); C. 1938, 1, 293. <sup>2)</sup> Vidi dipl. rad Đ. Stanojevića, Tehnički fakultet, Beograd, 1936. <sup>3)</sup> A. Hantzsch, Z. Phys. Chem. 61, 257 (1907).

turi + 10,46°. Brönstedt<sup>4)</sup> daje temperaturu + 10,49° (vodonikova skala), a Knitš<sup>5)</sup> + 10,43°. Preparat, koji smo mi sastavili, kristalisoao je na + 10,42° i bio prema tome vrlo blizak formuli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Monohlorsirćetna kiselina (f. Wiss. Zw.) bila je očišćena destilacijom u vakumu. Prema Pikeri<sup>6)</sup>, Tolens<sup>7)</sup>, Schenk<sup>8)</sup> i Mirs<sup>9)</sup> monohlorsirćetna kiselina ima nekoliko modifikacija, koje se tope: α - na 62°—62,5°; β - na 56,3°; γ - na 50,0°; δ - na 43,75°. Naš preparat posle čišćenja se topio na 62,6°.

Dihlorsirćetna kiselina (iz hloralaa) bila je takođe očišćena destilacijom u vakumu. Za nju se navodi temperatura topljenja 10°<sup>10)</sup>. Naš preparat pokazao je temperaturu topljenja 12°.

Trihlorsirćetna kiselina bila je očišćena prekrizalizacijom i zbog njene higroskopnosti čuvala se za celo vreme rada u eksikatoru. Za nju se daje temperatura topljenja 57,3°<sup>11)</sup>. Mi smo našli za trihlorsirćetnu kiselinu 2 modifikacije: α - modifikacija posle čišćenja se topila na 57,4°, β - modifikacija na 49,6°.

Određivanje specifične težine izvršeno je pomoću piknometra sa obrušenim termometrom. Pre određivanja piknometar sa sadržajem držao se u termostatu, isto kao i viskozimetar pri određivanju viskoziteta, 1/2 sata na stalnoj temperaturi.

Za određivanje viskoziteta upotrebljen je viskozimetar tipa Ostvald - Faust-a. Da bi se tečnost, koja se ispituje, sačuvala od dejstva vlage vazduha, oba kolena viskozimetra bila su spojena sa aparatima, u kojima je vazduh prolazio vrlo blizu iznad velike površine koncentrovane sumporne kiseline. Na hronometru, koji je upotrebljen za rad, mogao se čitati 1/10 sekunde.

Apsolutni viskozitet izračunat je, kao obično, po formuli  $\eta = K \cdot \frac{d \cdot z}{z_0}$ , gde je  $d$  specifična težina ispitivane tečnosti na temperaturi opita prema vodi na istoj temperaturi,  $z$  — trajanje isticanja tečnosti,  $z_0$  — trajanje isticanja vode na istoj temperaturi. Konstanta  $K$  pretstavlja unutarnje trenje vode na temperaturi opita izraženo u apsolutnim jedinicama. Na 25° ono je jednako 0,008949, na 50° — 0,005537<sup>12)</sup>. U dole navedenim tablicama nalaze se vrednosti viskoziteta u apsolutnim jedinicama.

<sup>4)</sup> I. N. Brönstedt, Z. ph. Chem. **68**, 693, (1910). <sup>5)</sup> Citirano po Bredig-u. Z. Elektroch. **12**, 460 (1906). <sup>6)</sup> S. U. Pikeri, Jour. Chem. Soc. London, **67**, 671 (1895). <sup>7)</sup> B. Tollens, B. **17**, 667 (1884). <sup>8)</sup> R. Schenk, Z. ph. Chem. **33**, 451 (1900). <sup>9)</sup> H. A. Miers u. F. Isaac, C. **1909**, II, 116. <sup>10)</sup> Intern. Crit. Tab. I, 178. <sup>11)</sup> I. Kendall a. C. Carpenter, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 2505 (1914). <sup>12)</sup> Torpe and Rodger, Phil. Trans. **185**, 449 (1894) preračunato od Stökl-a (Landolt — Böfnstein, Phys. Chem. Tab.).

Pri izradi dijagrama topljenja bile su registrovane potpune krive hlađenja za svaku smešu, a za većinu smeša sëm toga i krive zagrevanja. Niske temperature su dobivene hlađenjem čvrstom ugljenom kiselinom i merene termoelementom. Mešalica je bila staklena. Bile su poduzete mere da se za vreme mešanja ispitivana smeša sačuva od dodira sa spoljnim vazduhom.

U dole navedenim tablicama i dijagramima date su vrednosti specifičnih težina ( $d$ ), viskoziteta ( $\eta$ ), temperature topljenja ( $\tau$ ) i temperature potpunog smrzavanja ( $t$ ) ispitanih smeša.

Tabela 1.

Sumporna kiselina + monohlorsirćetna kiselina.

Mol % monohlor-sirćetne kiseline	$d_{50/50}$	$\eta_{50}$	Mol % monohlor-sirćetne kiseline	$d_{50/50}$	$\eta_{50}$
0	1,8256	0,0922	50	1,6285	0,0987
10	1,8010	0,0937	60	1,5821	0,0942
20	1,7583	0,0963	66,6	1,5515	0,0876
30	1,7160	0,0999	70	1,5350	0,0807
33,3	1,7018	0,1002	80	1,4930	0,0605
37	1,6860	0,1008	90	1,4386	0,0417
40	1,6735	0,1010	100	1,397	0,0215
43	1,6590	0,1005			

Tabela 2.

Sumporna kiselina + monohlorsirćetna kiselina.

Mol % monohlor-sirćetne kiseline	0	5	10	20	40	50	60	70	80	90	100
$\tau$	10,4	+4	-3	-18	-3	+19	36	46	53	59,5	62,6
$t$	—	—	-36	-36	—	-36	-35	-36	—	—	—

Tabela 3.

Sumporna kiselina + dihlorsirćetna kiselina.

Mol % dihlorsirćetne kiseline	$d_{25/25}$	$\eta_{25}$	Mol % dihlorsirćetne kiseline	$d_{25/25}$	$\eta_{25}$
0	1,8330	0,2279	39,5	1,7200	0,2424
18,5	1,7700	0,2438	51,2	1,6912	0,2286
25	1,7590	0,2491	78,8	1,6111	0,1336
28,7	1,7500	0,2515	100	1,5553	0,0589
33,1	1,7360	0,2488			

Tabela 4.

Sumporna kiselina + dihlorsirćetna kiselina.

Mol % dihlorsirćetne kiseline	0	12	25	45	63	65	75	85	100
$\tau$	10,4	+2	-8	-25	-12	-10	-3	+3	12°
$t$	—	-26	-25,5	-25	-25	-26	-25	—	—

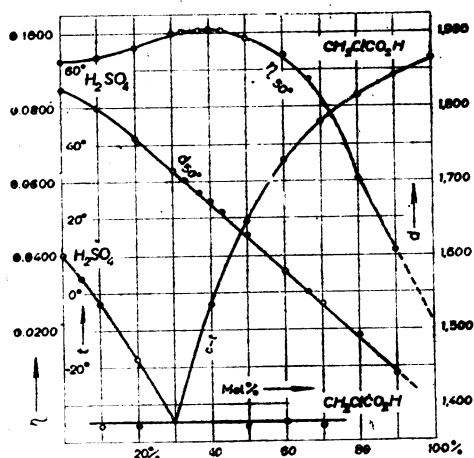
Tabela 5.

Sumporna kiselina + trihlorsirćetna kiselina.					
Mol % trihlorsirćetne kiseline	$d_{50/50}$	$\eta_{50}$	Mol % trihlorsirćetne kiseline	$d_{50/50}$	$\eta_{50}$
0	1,8256	0,0922	50	1,7001	0,1237
10	1,7980	0,1084	60	1,6723	0,1123
20	1,7728	0,1223	70	1,6500	0,0950
25	1,7619	0,1266	80	1,6251	0,0722
30	1,7469	0,1306	90	1,6000	0,0518
32,9	1,7396	0,1304	100	1,574	0,0320
40	1,7210	0,1302			

Tabela 6.

Sumporna kiselina + trihlorsirćetna kiselina.									
Mol % trihlorsirćetne kiseline	0	3,5	5	8	12	15	20	30	
$\tau_\alpha$	10,4	7	6	3,5	23	26	31	39	
$\tau_\beta$	—	—	—	—	12	17	23	32	
t	—	—	—	3,5	—	—	—	—	
Mol % trihlorsirćetne kiseline	35	40	50	60	70	85,5	90	100	
$\tau_\alpha$	42	45,5	49,5	52	54	56	56,8	57,4	
$\tau_\beta$	35	37,5	41	43,5	47	48,5	49	49,6	
t	—	—	3	2,5	2,2	1	—	—	

Dobiveni dijagrami specifičnih težina, viskoziteta i temperature



Sl. 1.

topljenja sva tri sistema međusobno su vrlo slični. Dijagrami specifičnih težina u sva tri sistema izraženi su krivama koje su vrlo bliske pravoj liniji. Nama nije uspjelo da prehladimo do 50° na iole duže

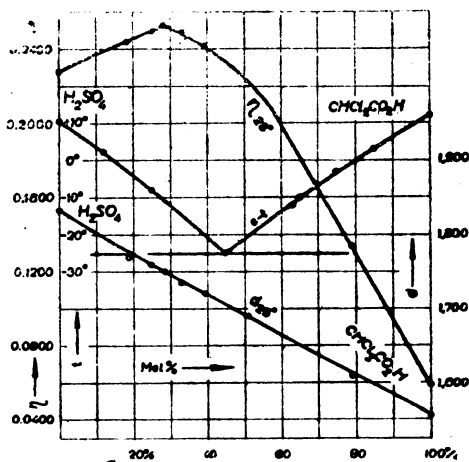
vremena ni monohlorisrčetnu kiselinu, koja kristališe na  $62,6^\circ$ , ni trihlorsrčetnu kiselinu, koja kristališe na  $57,4^\circ$ . Zbog toga nismo mogli eksperimentalnim putem odrediti specifične težine ovih kiselina u tečnom stanju na  $50^\circ$ . Pri ekstrapolaciji vrednosti koje su dobivene za smeše, dobija se da specifična težina tečne monohlorisrčetne kiseline na  $50^\circ$   $d_{50}/=1,397$ , a za tečnu trihlorsrčetnu kiselinu  $d_{50}/=1,574$ .

Viskozitet čiste sumporne kiseline znatno je veći od viskoziteta mono-, di- i tri-hlorisrčetne kiseline. Ipak dodavanje svake od ove 3 kiseline znatno povećava viskozitet sumporne kiseline. Dijagrami viskoziteta za sva 3 sistema izraženi su krivama konkavnim prema osi koncentracije pri čemu se na svakoj krivi opaža dobro izražen maksimum, koji

u sistemu sumporna + monohlorisrčetna kiselina odgovara koncentraciji 40 mol. % monohlorisrčetne kiseline i viskozitetu  $\nu_{50}=0,1010$  aps. jed.,

u sistemu sumporna + dihlorsrčetna kiselina koncentraciji 29 mol. % dihlorsrčetne kiseline i  $\nu_{25}=0,2515$  aps. jed.,

u sistemu sumporna + trihlorsrčetna kiselina koncentraciji oko 35 mol. % trihlorsrčetne kiseline i  $\nu_{50}$  oko 0,1300 aps. jed.



Sl. 2.

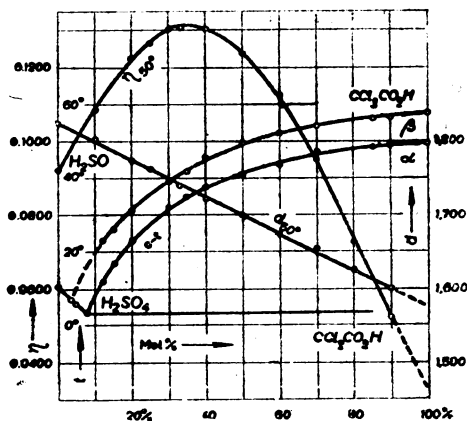
Od interesa je da povećanje viskoziteta sumporne kiseline pri dodavanju hlorisanih sirčetnih kiselina raste od mono-hlorisrčetne prema tri-hlorisrčetnoj kiselini: maksimum viskoziteta smeše sumporne kiseline sa monohlorisrčetnom nadmašuje viskozitet čiste sumporne kiseline za 0,0088 aps. jed., sa dihlorsrčetnom kiselinom — za



0,0236, sa trihlorsirćetnom kiselinom — za 0,0384 aps. jed. Zbog teškoće da se mono- i tri-hlorsirćetna kiselina duže vremena zadrže u prehladjenom stanju, njihov viskozitet na  $50^{\circ}$  takodje je određen ekstrapolacijom vrednosti koje su dobivene za smeše ovih kiselina sa sumpornom kiselinom. Za mono-hlorsirćetnu kiselinu viskozitet na  $50^{\circ}$  je jednak  $\nu_{50}=0,0215$ , za tri-hlorsirćetnu kiselinu  $\nu_{50}=0,0320$  aps. jed.

Pri izradi dijagrama temperature topljenja naišli smo na vrlo jaka prehladjenja u sistemima sumporna kiselina + mono- i sumporna kiselina + di-hlorsirćetna kiselina. Pri proučavanju ovih sistema ne sme se zadovoljiti registrovanjem krivih ohladjenja, već se moraju odredjivati i temperature topljenja poslednjih kristala kristalizovane smeše.

U sistemu  $H_2SO_4 + CH_2Cl.COOH$  proučili smo ravnotežu samo izmedju sumporne kiseline i  $\alpha$ -modifikacije mono-hlorsirćetne kiseline, dok u sistemu  $H_2SO_4 + CCl_3.COOH$  — izmedju sumporne kiseline i obe modifikacije tri-hlorsirćetne kiseline.



Sl. 3.

Dijagrami topljenja sistema koji su sastavljeni iz sumporne kiseline sa sve tri hlorsirćetne kiseline medjusobno su slični: svaki se sastoji iz dve grane koje se seku u eutektičkoj tački, a kojoj odgovaraju ove koordinate:

- u sistemu sumporna + mono-hlorsirćetna kiselina oko 30 mol-%, mono-hlorsirćetne kiseline i  $-35^{\circ}$ ,
- u sistemu sumporna + di-hlorsirćetna kiselina 45 mol-%, di-hlorsirćetne kiseline i  $-25^{\circ}$ ,
- u sistemu sumporna + tri-hlorsirćetna kiselina 8 mol-%  $\beta$ -trihlorsirćetne kiseline i  $+3,5^{\circ}$ .

Eutektička tačka između sumporne kiseline i  $\alpha$ -modifikacije tri-hlorosirćetne kiseline nije tačno određena. Ona leži oko 3 mol-% tri-hlorosirćetne kiseline i  $+ 8^{\circ}$ .

Iz dobivenih dijagrama temperature topljenja vidi se da sumporna kiselina ne stvara jedinjenja određenog sastava u kristalnom stanju ni sa mono-, ni sa di-, ni sa tri-hlorosirćetnom kiselinom. Medjutim na krivama viskoziteta, kao što je gore pokazano, opažaju se jasni maksimumi, koji se obično objašnjavaju stvaranjem kompleksa između komponenata smeše. Pošto dijagrami temperature topljenja karakterišu prirodu kristalne faze, a dijagrami viskoziteta prirodu tečne faze, ostaje pretpostavka da u tečnim smešama sumporne kiseline sa hlorisanim sirćetnim kiselinama postoje kompleksi koji nisu postojani u kristalnoj fazi. Ovo bi moglo da bude, ako bi stvaranje kompleksa u tečnoj fazi bilo praćeno ne izdvajanjem već apsorpcijom toplote. U vezi sa takvom pretpostavkom od interesa je zabeležiti da kvalitativne probe mešanja sumporne kiseline sa svakom od hlorisanih sirćetnih kiselina zaista su dale sniženje temperature smeše. Ako se pri mešanju sa mono- i tri-hlorosirćetnom kiselinom, koje su na sobnoj temperaturi čvrste, sniženje temperature može objasniti njihovim prelazom iz kristalnog stanja u tečno, koji je uvek praćen apsorpcijom toplote, to negativni toplotni efekt pri mešanju sa di-hlorosirćetnom kiselinom, koja je na sobnoj temperaturi tečna, bez sumnje je vezan za izvesnu izmenu hemiske prirode smeše. Pitanje, da li se pri tome stvaraju kompleksi određenog sastava ostaje otvoreno.

### Izvod.

Ispitivanje specifične težine, viskoziteta i temperature topljenja smeša sumporne kiseline sa mono-, di- i tri-hlorosirćetnom kiselinom pokazalo je da

- 1) dijagrami specifičnih težina za sva tri sistema vrlo su bliski pravoj liniji;
- 2) dijagrami viskoziteta predstavljaju krive konkavne prema osi koncentracije sa jasno izraženim maksimumom na svakoj;
- 3) dijagrami temperature topljenja svakog od tri sistema sastoje se iz dve grane koje se seku u eutektičkoj tački;
- 4) pitanje, da li komponente smeša stvaraju u tečnoj fazi komplekse određenog sastava ostalo je nerešeno.

## Summary.

**On the specific gravity, viscosity and melting points of the mixtures of sulfuric acid with mono- di- and trichloroacetic acid**

by

N. A. Pushin and G. Stanojevitsh.

The specific gravity, viscosity and melting points of the mixtures of sulfuric acid with mono-, di- and tri-chloroacetic acid have been investigated and it was revealed that

- 1) the diagrams of the specific gravity for all three of the systems are very near a straight line ;
- 2) the diagrams of viscosity represent curves which are concave with respect to the axis of concentration, each having an apparently accentuated maximum ;
- 3) the diagrams of the melting points of each of the three systems consists of two curves which cut in the eutectic point ;
- 4) the question whether the constituents of the mixtures form complexes of determined composition in the liquid phase, remains unsolved.

Iz zavoda za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehničkog fakulteta  
Univerziteta u Beogradu.

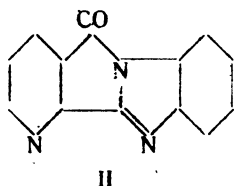
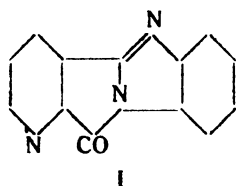
Primljeno 18-IX-1946 god.

## 0 2,3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридину

од

А. Лeko и Ђ. Димитријевића <sup>1)</sup>

Топљењем еквимолекулских количина хинолинске киселине и о-фенилендиамина добили су А. Бистрицки и А. Лeko<sup>2)</sup> један имидазол, који се топи на 219-220° и који су они схватили као о-пиколиноилен-бензимидазол. Доцније су А. Лeko и В. Ивковић<sup>3)</sup> доказали да овај имидазол није пиколиноилен-бензимидазол (I) већ никотиноилен-бензимидазол (II).



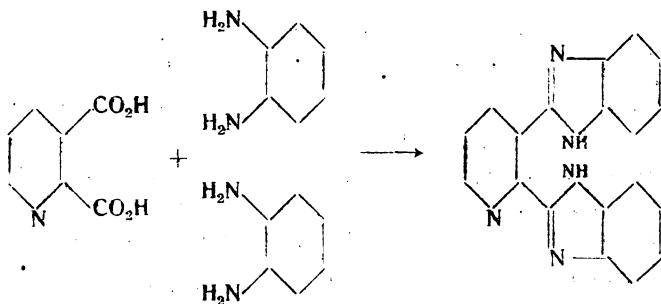
Поред овог имидазола изоловали су Бистрицки и Лeko<sup>2)</sup> из исте истопљене смеше једно базно једињење, које се топи на 310° и које су они схватили као 3-[бензимидазил-(2)]-пиридин. Међутим Лeko и Ивковић<sup>3)</sup> су добили како 3- тако и 2-бензимидазил-пиридин директним топљењем о-фенилендиамина са никотинском односно пиколинском киселином. При томе се показало да ниједно од ова два на овај начин добивена једињења није идентично са базним једињењем, које су изоловали Бистрицки и Лeko<sup>2)</sup>.

У овоме раду саопштавамо резултате огледа учињених са циљем да утврдимо конституциону формулу овога базног једињења, које се топи на 310°.

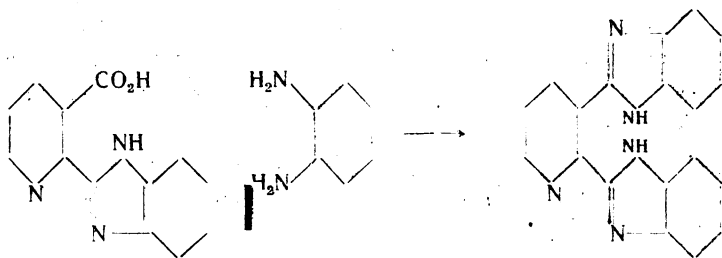
<sup>1)</sup> Ber. 73, 108 (1940.) <sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 4, 432 (1921), <sup>3)</sup> Гласник Хем. друштва Кр. Југославије 1, 3—8 (1930).

Елементарна анализа, коју смо понова извршили, дала нам је за водоник и азот вредности, које нешто отступају од оних, што су их добили Бистрички и Леко<sup>2)</sup>, тако да сада као бруто формулу добијамо  $C_{19}H_{19}N_5$ .

Овај нас резултат наводи на претпоставку да је ово једињење постало кондензацијом једне молекуле хинолинске киселине и две молекуле о-фенилендиаминa уз издвајање четири молекуле воде и да је према томе то 2.3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин.

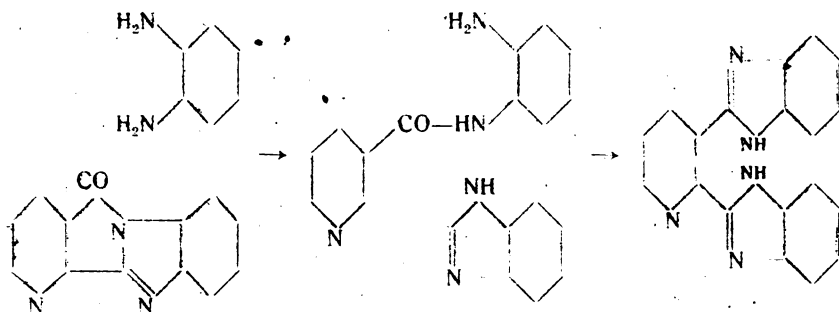


Да бисмо доказали тачност ове претпоставке ми смо покушали да добијемо ово једињење директним топљењем 2-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) са о-фенилендиамином. И стварно се из растопљене смеше могло лако издвојити једно једињење, које се топи на  $313^{\circ}$ , и које помешано са једињењем добивеним према упутству Бистричког и Леко<sup>2)</sup> не показује снижење тачке топљења.



Надаље се 2.3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин могао добити дејством о-фенилендиаминa на никотиноилен-бензимидазол. Ова је реакција извршена у бензолском раствору, при чему се најпре отвара лактамски прстен и ствара 2-амино-анилид 2-[бензими-

дазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине- (3) аналогно реакцији између никотиноилен-бензимидазола и анилина, коју су описали Бистрички и Лeko<sup>2)</sup>. Даљња кондензација у 2.3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин уз издвајање воде и затварање прстена постигнута је кључањем са глацијалном сирћетном киселином.



Најзад се делујући сребра нитратом на 2.3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин могла добити среброва со  $C_{19}H_{11}N_5Ag_2$ , у којој су водоникови атоми који су везани за азот имидазолових прстена замењени сребром.

Услед својих базних особина 2.3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин гради са киселинама соли. Тако се са азотном киселином могао добити нитрат  $C_{19}H_{13}N_5 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$  а са пикринском киселином пикрат  $C_{19}H_{18}N_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

### Експериментални део.

Добивање 2.3-бис-[бензимидазил-(2)] пиридина из хинолинске киселине и о-фенилендиаминa.

Једињење је добивено према упутству, које су дали Бистрички и Лeko<sup>2)</sup>. Еквимолекулске количине хинолинске киселине и о-фенилендиаминa топљене су на 130-140°, реакциони производ је растворен у анхидриду сирћетне киселине, додатком етра исталожен је никотиноиленбензимидазол, који је процеђен, етар је испарен и базно једињења исталожено додавањем воде и загревањем до кључања. Препарат је више пута прекристалисан из глацијалне сирћетне киселине и пиридина и добивен у облику чисто белих кристала карактеристичног облика, који се топе на 313°.

0.02391 гр супст.: 0.06440 гр  $\text{CO}_2$ , 0.00888 гр  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.02020 гр супст.: 4.07 ccm N, (30°, 747 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5$ . Израчунато C 73.30, H 4.20, N 22.50.

Нађено C 73.50, H 4.15, N 22.30.

Доста је тешко добити ову супстанцу у чистом стању и само вишеструко прекристалисавање наизменично из глацијалне киселине и пиридина уз додатак животињског угља води циљу. Овим се може објаснити и мала разлика у температури топљења као и у резултатима елементарне анализе између нашег препарата и оног, који су добили Бистрички и Леко<sup>2)</sup>.

Добивање 2,3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридина из 2-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) и о-фенилендиамина.

2-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонска киселина-(3) добивена је такође по упутству, које су дали Бистрички и Леко<sup>2)</sup> из никотинолен-бензимидазола дејством натријумхидроксида, и прекристалисана је из алкохола. 1,20 гр. ове киселине помешано је са 0,80 гр о-фенилендиамина и загревано у парафинском купатилу. На 218° почиње реакција уз пенушање услед издвајања воде. Продукат реакције растворен је у врелом анхидриду сирћетне киселине, раствор процеђен, охлађен и разблажен са водом. Када се овом раствору, који је поново загрејан до кључања, додаје амонијак, издваја се кристалан талог, који под микроскопом показује облике карактеристичне за кристале дибензимидазилпиридина. Тачка топљења ових кристала пречишћених двоструким прекристалисавањем из глацијалне сирћетне киселине била је 313°. Када се они помешају са кристалима дибензимидазилпиридина, не долази до снижења тачке топљења.

2-амино-анилид 2-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3).

0,28 гр никотиноленбензимидазола и 2 гр о-фенилендиамина растворено је свако за себе у бензолу, оба су раствора помешана и кувана 1 сат са повратним хладњаком. При томе су се издвојили жућкасти кристали, који су процеђени и испрани бензолом. Добивено је 0,42 гр, што одговара теоријском приносу. Једињење је нерастворно у води, алкохолу, етру и бензолу, али се лако раствара у глацијалној сирћетној киселини као и у минералним киселинама. Исто тако је растворно у анилину, из којег

се додавањем етра таложни у облику карактеристичних, белих, лоптастих кристалних агрегата. Тачка топљења ових кристала, прекристалисаних из анилина износи 249-250°. Посматрајући процес топљења у капилари могло се опазити да супстанца убрзо пошто се потпуно истопила опет очврсне на температури, која је за неколико степени виша од температуре топљења и да се поново топи тек на 313°.

0.02740 гр супст.: 0.06962 гр CO<sub>2</sub>, 0.01090 гр H<sub>2</sub>O.

0.02360 гр супст.: 4.50 ccm N (24°, 745 mm).

0.13 гр овог једињења растворено је у 5 ccm глацијалне сирћетне киселине, раствор је прокуван, разблажен са 150 ccm воде, загрејан до кључања и додаван амонијак до почетка издвајања првих кристала. Затим је кувано до потпуног издвајања талога, цеђено и талог испран са водом, алкохолом и етром. Принос 0.11 гр. Кристали се топе на 313° и помешани са дибензимидазилпиридином не показују снижење тачке топљења.

Соли 2.3-бис-[безимидазил-(2)]-пиридина.

Среброва со. — 0,54 гр дибензимидазилпиридина растворено је у 70 ccm 8-проц. азотне киселине уз додаток 10 ccm алкохола загревајући до кључања и овај је раствор додат постепено уз мешање такође врелом раствору од 2 гр сребра нитрата у 100 ccm 50-проц. алкохола и 10 ccm конц. амонијака. При томе се издвоји пахуљичаст, бео, аморфан талог, који је по охлађењу процеђен и испран са водом и алкохолом. Принос 0.43 гр.

0.2047 гр супстанце: 0.9835 гр Ag.

C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>. Израчунато Ag 41.09. Нађено Ag 40.78.

Нитрат. — 0.30 гр дибензимидазилпиридина растворено је у смеси од 50 ccm алкохола и 2 ccm разблажене азотне киселине. После кратког стајања издвајају се бели, игличасти кристали. Принос 0,20 гр (53% од теоријског). Ови се кристали топе уз разлагање на 203°. Једињење кристалише са једним молекулом кристалне воде, коју губи дужим загревањем на 120°.

0.1749 гр супстанце загревано је до константне тежине на 120° (4 сата). Губитак 0.0080 гр H<sub>2</sub>O.

0,0245 гр супст.: 0,0522 гр CO<sub>2</sub>, 0,0085 гр H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>.HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. Израч. C 58.17, H 4.08, H<sub>2</sub>O : 4.59.

Нађено C 58.04, H 3.88, H<sub>2</sub>O : 4.57.

Пикрат. — 0.186 гр дибензимидазилпиридина растворено је у 5 ccm глацијалне сирћетне киселине, разблажено са 45 ccm



воде и томе додат раствор од једног грама пикринске киселине у 100 гр воде. При томе се издваја талог у облику интензивно жутих игличастих кристала. Талог је прокуван, процеђен и испран водом, алкохолом и етром. Принос 0.300 гр (93% од теоријског) Тачка топљења је 218°.

0,0208 гр супст. : 0,0424 гр  $\text{CO}_2$ , 0,0054 гр  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . Израч. С 55,52, Н 2,98.

Нађено С 55,60, Н 2,90.

### Кратак извод

Топљењем еквимолекулских количина хинолинске киселине и о-фенилендиаминa добили су Бистрички и Леко<sup>2)</sup> једно базно једињење тачке топљења 310°, које су схватили као 3-[бензимидазил-(2)]-пиридин. У овоме раду ми смо доказали, да је ово једињење у ствари 2,3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин, и то на тај начин, што смо га могли добити како топљењем 2-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) са о-фенилендиамином тако и дејством о-фенилен-диаминa на никотиноилен-бензимидазол у бензолском раствору, при чему се најпре ствара 2-аминоанилид - 2-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3). Ради даље карактеризације овог једињења начинили смо још и три соли и то среброву со  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Ag}_2$ , нитрат  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  и пикрат  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Београд, Хемиско-технички Завод Техничког Факултета.

Примљено 3 марта 1941 год.

### Résumé

#### Sur la 2.3-bis-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine

par

A. M. Lecco et G. M. Dimitrievitch

Nous avons constaté que le composé basique avec le point de fusion 313°C, qui a été obtenu par Bistrzycki et Lecco<sup>2)</sup> en fondant des quantités équimoléculaires de l'acide quinoléique et de l'o-phénylèndiamine et qu'ils ont estimé comme 3-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine, est en vérité 2.3-bis-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine.

Pour caractériser ce composé plus loin nous avons préparé encore trois sels, le sel d'argent  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Ag}_2$ , le nitrate  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  et le picrate  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Institut de Chimie industrielle de la Faculté technique de l'Université de Belgrade.

## Спектрографско квантитативно индиректно одређивање злата у случајевима врло велике финоће

од

М. Ст. Мокрањца

Одређивање финоће злата у златним полугама, чија се финоћа приближава сасвим чистом злату, претставља један веома деликатан проблем. Као што је познато, одређивање финоће злата врши се још и данас искључиво помоћу класичне методе купелације. И ако ова стара метода спада у ред врло прецизних аналитичких метода, кад се правилно примени, она има у ствари знатне мане, које потичу од самог принципа методе. Јер при купелацији се минималне количине злата губе, делом услед упијања у купелу, а мањим делом и услед испаравања. Међутим при растварању добивеног зрна злата, легираног са сребром, у азотној киселини, један сасвим мали проценат сребра остаје везан са златом, ма колико дуго ми то зрно растварали. И метода купелације се оснива на компензирању губитка злата при купелацији са задржавањем ових минималних количина сребра у зрну по растварању у азотној киселини. Ове мане методе купелације злата нарочито долазе до изражаја код анализа сасвим финих полуга, чија се финоћа приближава  $1000/1000$ . При одређивању финоће ових полуга често се добију, и поред најпажљивијег рада, резултати по којима финоћа злата чак прелази  $1000/1000$ . Ово долази очигледно услед тога што таква зрна нису у ствари чисто злато, већ се у њима задржала извесна количина сребра, која је већа од количине злата изгубљеног приликом операција за време купелације. Једна велика инострана ковница дала је један исти углед злата разним признатим заводима специјализираним за анализу злата, у разним земљама, и затим је публиковала те резултате анкете. Разлике између појединих резултата биле су чак преко  $1000/1000$ .<sup>1)</sup>

1) Rosster : Untersuchungen über die auf den Münzen gebräuchliche Goldprobe (Laboratorium der Scheideanstalt in Frankfurt am Main)

Изложени недостаци методе купелације долазе нарочито до изражаја код полуга чија се финоћа приближава чистом злату (преко  $^{999}/_{1000}$ ), а овакви случајеви су свакодневна појава у међународним трансакцијама са златом, пошто су то финоће, које се најчешће срећу код полуга такозваног чистог злата, које се добија рафинирањем нечистих златних полуга, нарочито електролитичним путем.

Бавећи се дуже времена изналажењем методе којом би се са највећом брзином, сигурношћу и тачношћу могао решити овај проблем, ја сам покушао да га решим спектрографском анализом. У следећим редовима изнећу резултате тих испитивања, која се односе на одређивање финоће злата код златних полуга са врло великом финоћом (преко  $^{999}/_{1000}$ ).

\* \* \*

Примена спектрографске анализе за решавање веома деликатних проблема квалитативне анализе је старог датума. Примена, пак, ове методе за квантитативна одређивања појединих метала је једна тековина последњих деценија. Међутим практична примена спектрографске анализе у већем облику за квантитативна одређивања долази до пунијег изражаја, и почиње да заузима признато место у примењеној аналитичкој хемији, тек последњих 10—15 година.

Детаљнија излагања о разним методама квантитативне анализе помоћу спектрографа не могу наћи места у овом раду. Зато ћу изнети само у најкраћим потезима оно што је неопходно за разумевање резултата мојих истраживања.

Ако на два краја једног апарата за производњу електричних варница ставимо два мала комадића хемиски, или тачније, спектроскопски чистог злата, и пустимо да између њих избијају варнице, и ове варнице снимимо једним спектрографом, добићемо на алочи већи број линија, које претстављају спектрографску слику злата. Ако сад учинимо понова један снимак, али једну златну электроду заменимо другим комадом злата, које није чисто, већ садржи нпр. минималне количине сребра, добићемо на снимку поред оних линија, које смо констатовали на првом снимку, још и неколико нових линија, којих није било на првом снимку. Ово ће бити линије које долазе од присуства сребра, и њихов ће број бити у толико већи у колико је проценат сребра у злату већи. Међу овим линијама има изванредан број које ће се појављивати

и код најмањих концентрација сребра. То ће бити најкарактеристичније линије за сребро. Узмимо сад неколико снимака, при чему ћемо на једном крају задржати увек електроду од чистог злата, а на другом стављати електроду начињену од злата које садржи мале, али различите количине сребра, и водимо рачуна да сви услови, како електрични, тако и остали (отстојање електрода, њихов облик и др.) буду исти. Ако сад развијемо ову плочу и поредимо извесне одређене линије, карактеристичне за сребро, видећемо да интензитет тих линија опада у колико и садржај сребра у испитиваним угледима опада. Другим речима констатоваћемо да је интензитет добивених линија зависан од концентрације сребра.

На горе наведеном простом принципу оснива се, углавном, квантитативно спектрографско одређивање метала. Данашња техника квантитативне спектрографске анализе усавршена је у великој мери, и постоји већи број разних метода за утврђивање разлике у интензитету одређених линија, са многим варијантама и усавршавањима, која омогућују да се извештај метал, који се налази у малим количинама у каквом другом металу (основни метал), одреди на апсолутан начин, то јест не прибегавајући поређењима са разним угледима основног метала, који садржи различите количине додатог метала. (Апсолутна метода хомологих линија<sup>1)</sup>

За решење проблема који сам ја себи првобитно поставио, и на који се односи овај мој рад, билб ми је довољно да поредим спектрографске снимке добивене са електродама начињеним од чистог злата и другим, које би садржавале минималне количине сребра и бакра.

### Експериментални део

#### Апаратура:

1) Спектрограф. — За спектрографска снимања ја сам се служио Цајсовим универзалним спектрографом са камером<sup>18/18</sup>.

У погледу оптичког спровођења светлости коју даје варница употребљавао сам комбинацију, коју препоручује фирма Цајс за квантитативна одређивања, тј. светлост варнице прво пролази кроз кварц-сочиво F : 80, затим кроз друго кварц сочиво F : 160,

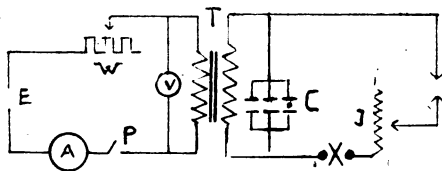
1) W. Gerlach u. E. Schweitzer : Die chemische Emissions-spektral-analyse I. Teil s. 61.

и најзад испред самог отвора на бленди спектроскопа стављао сам кварц-сочиво  $F : 200$  мм.

Отстојање између варнице и првог сочива, затим између првог и другог сочива, као и од другог до трећег сочива, које је постављено пред сам просек на спектрографу, одређено је опет према систему који препоручује фирма Цајс за квантитативно одређивање. Ово се израчунавање врши према табlici, која се добија уз спектрограф, а према месту, односно таласној дужини линија које се имају поредити.

Отвор на просеку (бленда) спектрографа био је при овим мојим испитивањима  $0,03$  м.м.

2) Варничар. — Постоји већи број готових фабрички конструисаних модела варничара. Ја сам се за произвођење варнице служио специјално конструисаним варничарем, према сле-



Сл. 1

дећој шеми:  $T$  је један трансформатор који даје до  $10.000$  волти.  $C$  је кондензатор од  $6.000$  см капацитета, подељен тако да се може, према потреби, искористити пун капацитет,  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{4}$  капацитета.  $J$  је са-

моиндукциона шпулна  $26$  см висока,  $10$  см у пречнику, а са  $150$  омотаја, подешених тако да се може укључити  $\frac{1}{10}$  део омотаја, половина или цела дужина.  $X$  је један мали аутоматски прекидач варнице.  $E$  је довод варошке наизменичне струје  $220$  v;  $F$  је излаз из апарата за производњу варнице (варничара).  $W$  је отпорник за регулисање довода примарне струје.  $P$  је аутоматски прекидач струје.

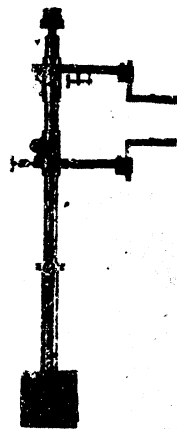
За експерименте у овом раду употребљавао сам пун капацитет, и без самоиндукције (изузетно је рађено са  $\frac{1}{10}$  делом самоиндукције). Што се тиче примарне струје њен довод је био регулисан тако да сам при избијању варница између златних електрода имао увек амперажу од  $2,2$  А. Ови, горе наведени електрични услови показали су се, после разних проба, са разним електричним комбинацијама, као најповољнији за овај случај.

3) Статив за електроде и облик електрода. — Као статив за електроде употребљавао сам код нас конструисан статив по А. de Gramont-у. (сл. 2). Што се тиче облика електрода ја сам за овај рад употребљавао електроде ци-

линдричног облика (мали штапићи) са равним врхом. Ове електроде сам спремао на тај начин, што сам 0,3 до 1 гр. материјала ситно исецао, па затим ове комадиће стапао у једном графитном штапу, у чијој је средини била избушена рупа 3—4 см дубине, а 2 м.м. у пречнику. Један крај тако справљених штапића је затим потпуно заравњен на врху глачањем по најфинијој хартији за глачање. У случају потребе, тј. ако се располаже са сасвим мало материјала, поступао сам на следећи начин: комадић злата којим се располаже истањи се до дебљине од неколико десетих од милиметра, па се онда, помоћу мале ручне машине за бушење („штанц - машине“) или просто помоћу једног пробојца, избије из истањеног комада округло комадић пречника од 3 мм. (Наравно у овом случају и стандард пробе које служе за поређење морају имати исти пречник). На самом стативу у овом случају стави се и горе и доле штапић од спектроскопски чистог злата, па се на горњу површину доњег штапића положи избијени комадић злата. На овај начин могуће је извршити спектрографско квантитативно испитивање и кад се располаже са свега неколико сантиграма материјала.

4) Фотографске плоче — За спектрографско снимање може се употребити свака добра фотографска плоча или филм. Ја сам вршио пробе са Lumiere — Е плочама, затим са Agfa Isochrome, Agfa Mikro и Agfa фототехничком плочом и филмом, као и са Mimosa графичком плочом В. Најбоље резултате сам добијао са Agfa Mikro плочом, нарочито подесном због веома финог зрна. Ради уштеде плоча и филма ја сам их секао према потреби, тако да је на исеченом комаду могао да се сними само потребан број снимака, пошто на једној целој плочи  $\frac{13}{18}$  има места за око 40 снимака.

Припрема материјала и његово испитивање. — Као што сам у почетку овог излагања рекао, у овом раду изнећу резултате испитивања која се односе на спектрографске анализе злата врло велике финоће (преко  $\frac{999}{1000}$ ). По методи



Сл. 2

коју овде износим финоћа злата се одређује индиректно, то јест квантитативно се одређују нечистоће, које у испитаном злату чине остатак до  $\frac{1000}{1000}$ . Практично, на основу спектрографских анализа великог броја златних полуга разног порекла, које сам имао прилике да испитам, долази овде у обзир у главном сребро и ређе бакар. Према томе да би се могло приступити овом индиректном спектрографском одређивању финоће злата, треба припремити стандард златне електроде (у облику напред описаних штапића) са минималним одређеним садржајем сребра и бакра. Направљене стандард-електроде садржавале су: 0,002%; 0,005%; 0,01%; 0,02%; 0,03%; 0,04%; 0,05%; 0,06%; 0,07%; 0,08%; 0,09%; 0,1%; сребра и бакра. По себи се разуме да је злато, које је употребљавано за справљање ових стандард проба, претходно најбрижљивије пречишћавано и спектрографски контролисано.

На једном, увек истом, крају статива за електроде стављао сам штапић-електроду од сасвим чистог злата. На другом крају стављао сам електроде са одређеним садржајем сребра и бакра. Отстојање између електроде чистог злата и друге електроде, чија се финоћа испитује, било је увек 2 м.м. Ово се отстојање најлакше одређује на тај начин што се нађе нека стаклена плоча дебљине 2 м.м., и онда се отстојање електроде подешава помоћу шрафа на стативу, стављајући између две електроде стаклену плочу и обрћући шраф дотле док отстојање не буде толико колико износи дебљина стаклене плоче. Тачно одређивање и одржавање овог отстојања, као и тачно одржавање и осталих услова (увек исти облик електроде, исти електрични услови) битно је да би се могла вршити квантитативна поређења разних снимака.

Кад се овако електроде поставе, веже се варничар за довод струје и пусти се прво да варница избија 2 минута, како би све евентуалне нечистоће, које се могу нахватати на површинама електрода, изгореле, па се онда скида капак са отвора спектрографа и пушта да светлост варнице улази у апарат тачно један минут. На овај начин се сниме једно за другим штапићи са 0,01%, сребра и бакра, па штапић са непознатом финоћом, затим стандард штапић са 0,02% сребра и бакра, па опет штапић непознате финоће, и тако наизменично сви потребни стандард штапићи. Кад се стекне мало више искуства довољно је, поред серије стандард-електрода (а није увек потребно снимити све стандард електроде), снимити само једанпут штапић непознате финоће. Финоћа се одређује поређењем интензитета сребрних линија таласне

дужине 2413,2<sup>1)</sup> или још боље 2437,9 у појединим снимцима снимљене серије штапића. Ово поређење може се вршити помоћу јаче лупе, или помоћу каквог пројекционог апарата (ја сам располагао са Spektren-Messprojektor-ом фирме Fuess) или још много боље помоћу нарочито конструисаног фотометра. Ако нам поређење снимка непознате легуре са снимцима стандард-проба покаже да, сем сребрних линија које се још са овим slabим концентрацијама сребра могу да појаве (а то су у главном А 2413,2; 2437,9; 2447,9; 3280,7 и 3382,9<sup>2)</sup>), нема других страних линија, онда смо сигурни да у испитиваном злату нема, сем сребра, никаквих других нечистоћа, и онда поређењем одредимо колико у тој легури има сребра. Рецимо да смо нашли да је снимак добивен са непознатим угледом по интензитету сребрних линија 2413,2, а нарочито 2437,9 раван снимку добивеном са стандард легуром, која садржи 0,02% сребра. Значи да и наш углед непознате финоће садржи 0,02%, односно  $\frac{0,2}{1000}$  сребра, те према томе финоћа испитаног злата је  $\frac{99,8}{1000}$ .

Као што сам већ напред рекао, на основу анализа великог броја златних полуга велике финоће, које сам имао прилике да испитам, а које су биле веома различитог порекла (добивених у разним европским и ваневропским рафинеријама), нашао сам да те полуге садрже као остатак до 1000 у главном сребро, а ређе и бакар (садржај бакра испод 0,005% није узиман у обзир). У случајевима кад углед садржи и бакра, што ће се констатовати изналажењем присуства веома карактеристичне и осетљиве линије бакра 3247,5, онда се поређењем интензитета бакарне линије 3247,5 у снимцима добивеним са стандард електродама и електродом непознате финоће, одреди и садржај бакра.

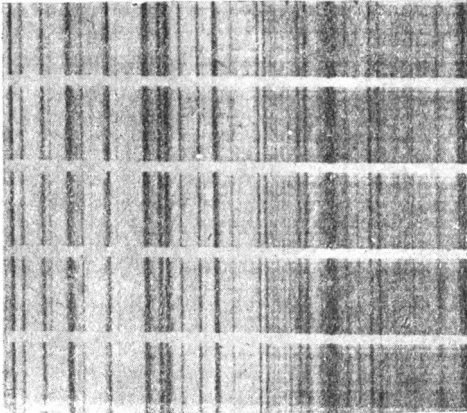
На слици 3 имамо серију снимака добивених са стандард легурама (0,005%(1); 0,01%(2); 0,02%(3); 0,03%(4); 0,04%(5))

<sup>1)</sup> Таласне дужине су означене у Ångstrom јединицама (Å). 1 Å = 10<sup>-8</sup> см.

<sup>2)</sup> Између спектрографских снимака добивених употребом варнице и оних добивених помоћу електричног лука биће велике разлике. У првом случају добићемо првенствено спектралне линије јонизираних атома испитаних метала, а у другом спектар неутралних атома. У примењеној спектрографији обично се зато разликују варничне спектралне линије и спектралне линије лука. Спектрографски снимци добивени луком имају много мањи број линија (услед мање енергије пражњења) и зато су нарочито погодни за квалитативне анализе, услед мањег броја линија, па према томе и лакшег њиховог идентификовања. За квантитативна одређивања лук је неподесан због тешког репродуковања истоветних услова пражњења.



сребра). Поредиши ове снимке видећемо да се и на овој репродукцији разлике између интензитета сребрних линија 2413,2 и

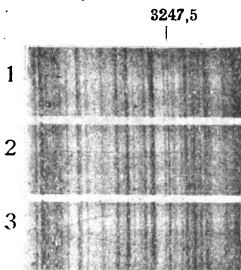


Сл. 3 2413,2 2437,9

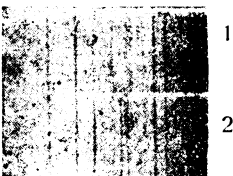
нарочито 2437,9 у појединим снимцима могу без великих тешкоћа уочити. Овде треба напоменути да се те разлике много боље и лакше виде кад се посматра јачом лупом, или другим погодним уређајем, директно, сама плоча.

- 1 великих тешкоћа уочити.
- 2 да се те разлике много боље и лакше виде кад се посматра јачом лупом,
- 3 или другим погодним уређајем, директно, сама
- 4 плоча.
- 5 је онај део спектра где се налази линија бабра 3247,5, а снимљени су редом: 1) стандард углед

са 0,03% бабра; 2) углед полуће која је у једној иностраној рафинерији означена као да је финоће  $^{999}/_{1000}$ ; 3) стандард углед са 0,05% бабра. Ако поредимо интензитет бакарне линије 3247,5 у сва три снимка, констатоваћемо да је интензитет те линије у испитиваној полузи јачи од интензитета у снимку 1, а слабији од оног у снимку 3, те према томе садржај бабра у тој полузи износи приближно 0,04%. Поређењем Ag линија 2437,9 било је утврђено да та полуза садржи 0,02% сребра, и да не садржи друге метале. Према томе финоћа те попуге је  $^{999,4}/_{1000}$ , а не  $^{999}/_{1000}$ .



Сл. 4

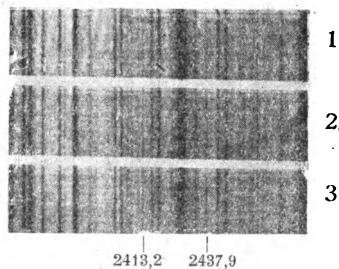


Сл. 5 3247,5

На слици 5 копиран је снимак једне полузе „чистог злата“ (2) тј. злата у коме је снимањем варницом утврђено да има мање од 0,005% сребра и бабра и снимак спектроскопски чистог злата (1). Овај је снимак добивен електричним луком, а не варницом, и копиран је онај део на коме се налази линија Си 3247,5 (дакле иста област као и код слике 4). Овај је снимак приложен да би се видело колико је карактеристична линија бабра осетљивија у луку но у варници и колико је, нарочито у области већих таласних дужина, спектроскопска

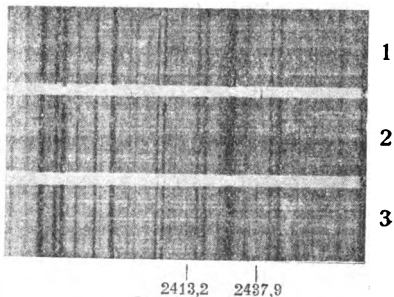
слика добивена луком „чистија“, односно има мање линија, услед чега је лакше идентификовати их.

На слици 6 имамо снимак добивен са две стандард легуре и једним угледом злата чија је финоћа у једној иностраној рафинерији била означена као  $\frac{1000}{1000}$ . Поређењем сребрних линија 2413,2 и нарочито 2437,9 из снимка тог злата (2) са снимцима стандард угледа јасно се види и на овој копији да интензитет сребрних линија овог злата (снимак 2) лежи између интензитета сребрних линија у снимку 1 ( $0,03\%$  Ag) и снимку 3 ( $0,04\%$  Ag). То значи да је финоћа овог злата између  $\frac{999,7}{1000}$  и



Сл. 6

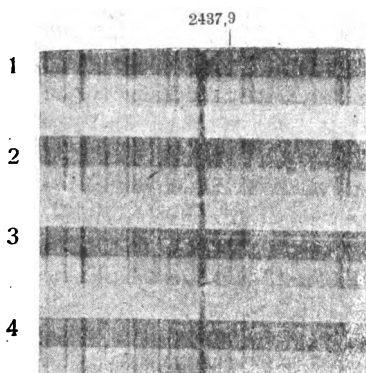
На слици 7 имамо снимке добивене са два стандард угледа ( $0,005\%$  и  $0,01\%$  Ag.) и једним угледом злата, чија је финоћа у једној иностраној рафинерији била означена као  $\frac{999,7}{1000}$ . Поређењем сребрних линија 2437,9 из снимка тог злата (снимак 2) са снимцима стандард угледа (снимак 1 -  $0,005\%$  Ag и 3 -  $0,01\%$  Ag) констатоваћемо да се у снимку тог угледа злата линија сребра 2437,9 и не види, што значи да то злато садржи испод  $0,005\%$  сребра, и да се може рећи да има финоћу  $\frac{1000}{1000}$ , пошто у њему нема ни линије бакра 3247,5, нити других страних линија.



Сл. 7

На слици 8 су снимљени стандард угледи са  $0,04\%$ ;  $0,05\%$ ;  $0,06\%$  и  $0,08\%$  Ag. Снимање је у овом случају извршено кроз специјални филтр (Stufenfilter), који омогућава да за исти снимак добијемо одједном три степена јачине спектралних линија. Средњи ред пропушта неослабљену светлост варнице, доњи ред пропушта  $20\%$ , а горњи свега  $4\%$  јачине светлости варнице. На овај начин се добија могућност да се, кад је то могуће с обзиром на интензитет линија, међусобно пореде одговарајуће линије у оном реду снимка који пропушта нпр.  $20\%$  светлости, где је снимак слабији по интензитету, али зато много чистији. У приложеном снимку видимо да се Ag линија 2437,9 у снимку 1 једва види у

доњем реду, који пропушта 20% светлости, а затим у следећим снимцима она је и у том реду све јаснија. У горњем реду, који



Сл. 8

пропушта само 4% светлости види се у свим снимцима једино јака карактеристична линија злата 2428.

Ово неколико примера издвојених из великог броја снимака које сам добијао при анализама разних полуга, довољно је да се јасно уочи у коликој је мери спектрографско одређивање тачније но хемиска анализа златних полуга врло велике финоће. Друго велико преимућство ове методе јесте у томе што добивени снимци остају као доку-

менат. Помоћу ове методе може се, по потреби, извршити са истом тачношћу анализа и са сасвим малом количином материјала (свега неколико сантиграма), што није могуће код хемиске анализе. Најзад кад се располаже стандард пробама, које се, пошто се радом оне врло мало троше,<sup>1)</sup> справе једном за увек, онда је ова метода и бржа но метода хемиске анализе. Јер за спектрографску квантитативну анализу отпадају сва мерења и друге хемиске операције. Углед за испитивање има само да се истопи у графитном штапићу, како је напред изложено (или по нужди може да отпадне и ова операција, ако се снимање врши са малим, помоћу пробојца избијеним комадићем), да му се један врх заравни помоћу хартије за глачање и онда се приступа снимању. Снимање једног угледа, са претходним варничењем, траје три минута. Кад се узме да је за једну анализу непознатог угледа потребно извршити, поред снимања самог угледа, још 6 до 7 снимања стандард угледа (а и тај број није увек потребан), излази да један мало увежбан практичар може сва потребна снимања да изврши за 20-25 минута. Изазивање и фиксирање плоче траје опет 15-20 минута, тако да се све операције могу завршити за 30 до 45 минута. Ово преимућство нарочито долази до изражаја кад је у питању серија анализа, пошто изазивање и фиксирање плоче траје наравно исто време, било да је на плочи снимљено 4 или 40 снимака.

<sup>1)</sup> За једно снимање од 1 минута потроши се, односно сагори у варници, према испитивањима која сам вршио, неколико стотих од милиграма.

### Извод

Примена класичне, и данас једино употребљаване методе за одређивање финоће злата, тзв. метода купелације, даје, нарочито код испитивања злата велике финоће (финоће од преко  $^{999}/_{1000}$ , а овакви су случајеви свакодневна појава у међународним трансакцијама, пошто су то најчешће финоће код злата произведеног у рафинеријама), резултате на које није могуће ослонити се са сигурношћу. За ове случајеве предложена, и у овом раду изложена спектрографска метода, даје апсолутно тачне и сигурне резултате. Метода се састоји из квантитативног спектрографског одређивања нечистоћа присутних у испитиваном злату. Поред своје апсолутне тачности метода је, нарочито кад је у питању већи број анализа, и знатно бржа, а има и то преимућство да снимак остаје као докуменат о добивеном резултату. Најзад још једно преимућство састоји се у томе, што се у случају потребе, са овом методом може радити и са много мањом количином материјала но код методе купелације, а да тачност резултата остаје иста.

### Résumé

#### Une méthode spectrographique, pour la détermination du titre dans les lingots d'or à très haut titre

par

M. Mokranjac

L'auteur propose, pour la détermination du titre des lingots d'or dont le titre s'approche de  $^{1000}/_{1000}$  (au-dessus de  $^{999}/_{1000}$ ), une méthode spectrographique, qui consiste à déterminer quantitativement, par l'analyse spectrographique, les impuretés contenues dans l'or et à déterminer ainsi indirectement le titre exact du matériel examiné. Cette méthode a, d'après les résultats obtenus, sur la méthode habituelle de coupellation, le grand avantage d'être absolument exact, et d'être, surtout lorsqu'on travaille en série, beaucoup plus rapide. Enfin les résultats obtenus restent enregistrés sur la plaque photographique, qui peut servir, au besoin, comme document. La méthode a aussi l'avantage d'être applicable, et cela sans nuire à l'exactitude, même dans les cas où l'on ne disposerait que de quelques centigrammes de métal.

Примљено 10-XI-1946 г.

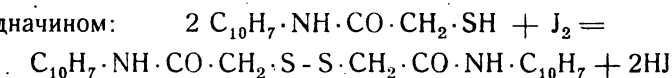
## Јодометриско одређивање тионалида

од

М. Р. Лалића

R. Berg и W. Roebing (Angewandte Chemie **48**, 597, 1935) применили су  $\beta$ -амино-нафталид тиогликолне киселине („тионалид“) за јодометриско одређивање бакра, сребра, живе и бизмута, оснивајући свој поступак на стварању тешко растворљивих комплексних соли и оксидацијом органске компоненте соли „тионалида“ јодом при чему се вишак јода одређује тиосулфатом у присуству скроба као индикатора.

Оксидација „тионалида“ јодом у „дитионалид“ престава се једначином:



Нама се учинило да би било од интереса ову реакцију испитати детаљније у погледу утицаја 1. времена, 2. светлости, 3. концентрације јода, 4. концентрације јод-јона и 5. концентрације водоничних јона. Најзад изгледало нам је да би требало покушати употребу каквог другог оксидационог сретства са већим оксидационо-редукционим потенцијалом.

### 1. Утицај времена на оксидацију тионалида јодом.

Berg и Roebing вршили су оксидацију раствором јода у калијум-јодиду а препоручили су раствор калијум-јодата као постојанији. Да би смо искључили утицај великог вишка јод-јона ми смо употребили раствор  $\text{KJO}_3 \cdot 5\text{KJ}$  који у киселој средини ослобађа еквивалентну количину јода и током оксидације тионалида даје само еквивалентну количину јод-јона. Употребљавали смо  $n/50$  рвствор  $\text{KJO}_3 \cdot 5\text{KJ}$  и  $n/50$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

„Тионалид“ је пре употребе прекристалисан неколико пута из глацијалне сирћетне киселине, сушен у вакум-ексикатору изнад

сумпорне киселине, мерен и растваран у глацијалној сирћетној киселини у колбену са брушеним чепом. Концентрација сумпорне киселине износила је на крају титрисања око  $n/25$   $H_2SO_4$ , узимане су приближно исте количине „тионалида“ и растваране са истом количином глацијалне сирћетне киселине, тако да се може сматрати да је рађено под константним условима и да је само варирано време после кога је титрисан вишак јода тиосулфатом.

Добивени резултати дати су у табели I и показују да је реакција оксидације „тионалида“ у „дитионалид“ изразито зависна од утицаја времена.

Табела I.

мерено „Тд“	нађено „Тд“	време оксидисања	разлика у mgr.	%
0,1081	0,10110	10 м.	-7,00	-6,48
0,1081	0,10390	25 м.	-6,20	-5,74
0,1038	0,09838	1 ч. 10 м.	-5,41	-5,21
0,1026	0,09735	2 ч. 30 м.	-5,25	-5,17
0,1013	0,09779	3 ч. 10 м.	-3,51	-3,46
0,1053	0,10240	6 ч.	-2,90	-2,75
0,1065	0,10380	7 ч. 30 м.	-2,70	-2,60
0,1075	0,10590	17 ч.	-1,60	-1,49

## 2. Утицај светлости.

Под истим околностима извршено је и испитивање утицаја светлости поређењем проба држаних у мраку и титрисаних према светлости црвене лампе и проба држаних и титрисаних на дневној светлости. Резултати су дати у табели II и показују да утицај светлости не игра велику улогу, што потврђују и неколико проба извршених под утицајем светлости кварцне лампе. Разлике се у главном крећу у границама аналитичке грешке.

Табела II.

мерено „Тд“	нађено „Тд“	разл. mgr.	%	мерено „Тд“	нађено „Тд“	разл. mgr.	%	време оксидисања
0,1080	0,10107	-6,93	-6,42	0,1074	0,10044	-6,96	-6,48	9 м.
0,1051	0,10139	-3,71	-3,53	0,1062	0,10226	-3,94	-3,71	2 ч. 55 м.
0,1055	0,10198	-3,52	-3,34	0,1082	0,10450	-3,70	-3,41	4 ч.
0,1064	0,10411	-2,44	-2,29	0,1060	0,10325	-2,75	-2,59	5 ч.

на светлости

у мраку

## 3. Утицај концентрације јод-јона.

Утицај концентрације јод-јона испитиван је варијацијом концентрације јод-јона додавањем раствора калијум-јодида док су

остали фактори држани константним. Титрисање је вршено одмах. Резултати су дати у табели III и из њих се види да је утицај јод-јона знатан и да његов вишак неповољно утиче!

Табела III.

мерено „Тд“	нађено „Тд“	нормалитет јод-јона	разлика у мгр.	%
0,1081	0,10110	n/217	-7,00	-6,48
0,1012	0,09379	n/131	-7,41	-7,31
0,1070	0,09790	n/ 94	-9,30	-8,69
0,1061	0,09527	n/ 60	-10,80	-10,20
0,1025	0,09136	n/ 28	-11,10	10,90
0,1006	0,08923	n/ 8	-11,40	-11,30

#### 4. Утицај концентрације јода.

Да би се испитао утицај концентрације јода, испитивања су вршена са растворима n/10  $KJO_3 \cdot 5KJ$  и n/10  $Na_2S_2O_3$  док су сва досадања вршена са растворима n/50 у присуству скроба као индикатора. Резултати су изнети у табели IV. Поређењем резултата види се да је утицај концентрације јода велики и да се повећањем његове концентрације повећавају и грешке изражене у апсолутним процентима.

Табела IV.

мерено „Тд“	нађено „Тд“	разлика		мерено	нађено	разлика		време оксидисања
		мгр.	%			мгр.	%	
0,1081	0,10110	-7,00	-6,48	0,1054	0,09548	-9,92	-9,41	10 м.
0,1052	0,09916	-6,04	-5,74	0,1074	0,09743	-9,97	-9,28	25 м.
0,1064	0,10076	-5,64	-5,30	0,1076	0,09775	-9,85	-9,15	1 ч.
0,1065	0,10099	-5,51	-5,17	0,1082	0,09873	-9,47	-8,75	2 ч.
0,1072	0,10293	-4,27	-3,98	0,1080	0,09871	-9,29	-8,60	3 ч.
0,1084	0,10547	-2,93	-2,70	0,1056	0,09735	-8,25	-7,82	6 ч.
0,1055	0,10327	-2,23	-2,11	0,1075	0,09952	-7,98	-7,42	10 ч.
0,1065	0,10533	-1,17	-1,10	0,1072	0,09996	-7,24	-6,75	24 ч.
0,1062	0,10526	-1,04	-0,98	0,1065	0,09957	-6,93	-6,60	27 ч.

са n/50  $KJO_3 \cdot 5KJ$ са n/10  $KJO_3 \cdot 5KJ$ 

#### 5. Утицај Концентрације водоничних јона.

Да би се испитао утицај концентрације водоничних јона сви остали фактори сем концентрације минералних киселина држани су константним а титрисање је вршено после тачно 24 часа оксидационог дејства вишка јода тиосулфатом.

Резултати су изнети у табели V и показују да вишак минералних киселина такође неповољно утиче на прецизност одређивања.

Табела V.

мерено „Тд“	нађено „Тд“	разлика у		асидитет
		мгр.	%	
0,4009	0,3779	-23,0	-5,74	п/150
0,4042	0,3810	-23,2	-5,74	п' 60
0,4059	0,3819	-24,0	-5,91	п/ 30
0,4000	0,3759	-24,6	-6,15	п/ 15
0,4044	0,3786	-25,8	-6,38	п/ 8
0,4061	0,3769	-29,2	-7,19	п/ 6

Покушаји да се за оксидацију „тионалида“ место јода, односно раствора  $KJO_3 \cdot 5KJ$ , употребе раствори са већим оксидационо-редукционим потенцијалом, као на пр. п/10  $KBrO_3$  на  $80^\circ C$  или на хладно, у присуству метил-оранжа или у присуству калијум-јодида и скроба као индикатора нису дали употребљиве резултате.

Исто тако ни са калијум-перманганатом директним титрисањем а ни одређивањем вишка перманганата јодометриски, нису се могли добити жељени резултати. Покушана је и употреба катализатора, као на пр. стано-јодид, осмиумова киселина и т. д., без успеха.

Јодометриско одређивање живе, бизмута и бакра вршено је по поступку Berg-Roebing са том разликом што је и овде употребљен раствор п/50  $KJO_3 \cdot 5KJ$  место раствора јода у калијум-јодиду, а што при одређивању бакра није додавано по 0,1 гр. калијум-јодида, да би се избегао утицај јод-јона. Титрисање вишка јода тиосулфатом вршено је код одређивања живе и бизмуа после 24 сата а код бакра и са варијацијом времена. Резултати су изнети у табелама VI, VII и VIII и показују да је метода употребљива само онда кад се ради са разблаженим растворима метала, а да нема никакво преимућство над већ познатим волуметриским методама.

Табела VI. -

мерено Bi гр.	нађено Bi гр.	разлика у	
		мгр.	%
0,01976	0,01977	+0,01	+0,05
0,01976	0,01980	+0,04	+0,20
0,01976	0,01971	-0,05	-0,25
0,01976	0,01966	-0,10	-0,51

Табела VII.

мерено Hg гр.	нађено Hg гр.	разлика у	
		мгр.	%
0,02137	0,02138	+0,01	+0,05
0,02137	0,02126	-0,11	-0,51
0,02137	0,02094	-0,43	-2,01
0,02137	0,02078	-0,59	-2,76



Табела VIII.

мерено Cu гр.	нађено Cu гр.	разлика у мгр.	%	време одређивања
0,02013	0,01987	-0,25	-1,24	одмах
0,02013	0,02010	-0,03	-0,15	2 ч.
0,02013	0,02043	+0,30	+1,49	10 ч.
0,02013	0,02067	+0,54	+2,68	12 ч.
0,02013	0,02070	+0,57	+2,83	24 ч.

**Извод.**

Из резултата који су напред наведени могу се извући следећи закључци:

- а. да је реакција одређивања  $\beta$ -амино-нафталида тиогликолне киселине јодометриским путем, зависна од времена а независна од утицаја светлости,
- б. да повећање концентрације јода, јод-јона и водоничних јона неповољно утиче на прецизност резултата одређивања,
- в. да се јодометриска метода за одређивање живе, бизмута и бакра може употребити само при малим концентрацијама метала.

При извођењу експерименталног дела овога рада помогао ме је г. Ј. Тошић на чему му и овом приликом захваљујем.

Београд Хемиско-технички Завод  
Технички факултет Универзитета.

**Resumé****Le dosage iodométrique de „thionalid“**

par

M. R. Lalitch

Le dosage iodométrique de „thionalid“ dépend du temps; la lumière est sans influence (voir les tableaux I et II).

L'augmentation de la concentration du iod, ions iodique, ainsi que la concentration du ion d'hydrogene diminue l'exacititude du dosage (voir les tableaux III, IV et V).

On ne peut pas doser le „thionalid“ par le bromat et le permanganate, même en présence des différents catalyseurs.

La méthode iodométrique avec le „thionalid“ pour le dosage de bismuth, mercure et cuivre (R. Berg et W. Roebing, *Angewandte Chemie* 48, 597, 1935) est utilisable seulement pour les petites concentrations des metaux. Si les metaux se trouvent en plus grande concentration la méthode ne donne pas les resultats ainsi exacts comme les méthodes déjà connues.

Beograd-Institut de chimie-technique.  
Faculté technique de l'Université.

## Редукција бихромата натријумтиосулфатом у присуству купри-јона

од

Р. Ј. Цветановића и С. Д. Радосављевића

### Увод

Калијумбихромат може се редуковати натријумтиосулфатом у киселој средини до хроми-јона уз једновремену оксидацију тиосулфат-јона делом у тетратионат а делом у сулфат. При томе се запажа слабије или јаче издвајање водониксулфида у зависности од ацидитета: у више киселој средини издвајање водониксулфида је јаче.

Jellinek и Kühn<sup>1)</sup> предложили су коришћење ове реакције за волуметријско одређивање бихромата (са метиленским плавим као индикатором), заснивајући на њој, аналогно јодометрији, нову грану аналитичке хемије, хромиметрију. Поменути аутори радили су са врло разблаженим сумпорно-киселим растворима и запазили су да је ток реакције зивисан од сразмерно малих промена киселости и да се у границама киселости које су нашли као оптималне увек издваја извесна количина водониксулфида, али су претпоставили да водониксулфид настаје као производ секундарног дејства посталих хроми-јона на тетратионат-јоне и да према томе примарна оксидација тиосулфат-јона у тетратионат иде квантитативно. Међутим, да би бихромат био квантитативно утрошен на оксидацију тиосулфата, мора се претпоставити да издвојени водониксулфид не редукује са своје стране извесну количину бихромат-јона у раствору, што изгледа мало вероватно.

Прегледајући литературу која нам је стајала на расположењу нисмо нашли да је директна редукација бихромата тиосулфатом испитивана потенциометријски. Како се потенциометријском ме-

<sup>1)</sup> K. Jellinek u. W. Kühn, Z. anorg. u. allg. Chem. 1,81 (1924).

тодом може у овом случају избећи употреба доста несигурне индикације завршетка реакције помоћу метиленског плавог, испитали смо потенциометријски редукцију калијумбихромата натријумтиосульфатом под условима киселости које су дали Jellinek и Kühn и нашли смо да потрошња натријумтиосульфата много отступа од теоретски потребне количине за квантитативну оксидацију тиосульфата у тетратионат. Радећи са 20 мл 0,1  $n$ - $K_2Cr_2O_7$  и са 1 до 3,5 мл 2  $n$ - $H_2SO_4$  и укупним разблажењем од 160 мл, трошили смо за потпуну редукцију 20 до 35% натријумтиосульфата мање од теоретске количине. У свим случајевима запазили смо јако издвајање водониксулфида. Даље смањивање количине  $H_2SO_4$  доводило је у току редукције до таложења хромидроксида, али смо и у тим случајевима запажали издвајање водониксулфида. Сличне резултате добили смо и са  $HCl$ -киселим растворима.

Каталитичко дејство купри-јона при оксидацији тиосульфата у тетратионат фери-јоном <sup>1)</sup> запажено је раније. У прегледаној литератури нисмо нашли да је испитан утицај купри-јона на редукцију бихромата тиосульфатом. Ми смо, међутим, могли запазити да се у присуству знатних количина купри-јона при редукцији бихромата тиосульфатом, под иначе истим условима киселости, не издваја водониксулфид и да се потрошња тиосульфата приближава теоретској.

Да би проучили услове под којима се у присуству купри-јона редукција бихромата тиосульфатом може вршити уз квантитативну оксидацију тиосульфата у тетратионат, испитали смо ближе утицај ацидитета, радећи са сирћетно-киселим растворима пуферованим натријумацетатом, затим утицај количине купри-соли у раствору и утицај температуре на ток реакције.

### Експериментални рад

#### Начин рада

Раствор калијумбихромата (0,1  $n$ ) титрисали смо потенциометријски 0,1  $n$ -раствором натријумтиосульфата. Као индикаторску электроду употребљавали смо глатку платинску электроду, а као поредбену засићену каломелову электроду. За мерење потенцијала служили смо се јонометром (F. & M. Lautenschläger). У току титрације раствор бихромата је живо механички мешан.

<sup>1)</sup> A. C. Oudemans jun., Z. anal. Chem. 6,129 (1867).

Раствор бихромата правили смо растварањем еквивалентне количине  $K_2Cr_2O_7$  (Merck, p. a.). Раствор натријумтиосулата стандардизовали смо према  $KJO_3$  (Merck, p. a.) и проверили 0,1 п-раствором калијумперманганата стандардизованим према натријумоксалату по Sørensen-y.

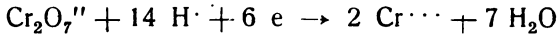
Како је у слабо киселој пуферованој средини, и поред каталитичког утицаја купри-јона, завршетак редукције на собној температури доста спор, услед чега је и успостава потенцијала у близини завршне тачке спора, то смо пред сам крај редукције раствор бихромата загревали до  $60^\circ$  и титрацију завршавали на тој температури. Из даљег излагања ће се видети да се са повишењем температуре повећава у извесној мери и тенденција за стварањем сулфат-јона, услед чега се смањује потрошња тиосулата. Међутим, ако се раствор загреје тек кад је највећи део тиосулата реаговао на собној температури, добијају се резултати који се мало разликују од резултата добивених при раду на собној температури.

Титрацију бихромата вршили смо на следећи начин: раствору бихромата, коме је додата смеша пуфера и катализатора, додаје се на собној температури 0,1 п-раствор тиосулата до на приближно 0,5 мл мање од количине потребне да се изврши редукција, затим се раствор загреје до  $60^\circ$ , сачека се неколико минута да се свà додата количина тиосулата оксидише и настави се титрација додајући тиосулат кап по кап док се не постигне оштар потенцијални скок. После сваке додате капи долази до малог пада потенцијала а затим, после достизања извесног минимума, потенцијал поново лагано расте. Пад потенцијала који проузрокује једна кап натријумтиосулата повећава се уколико се редукција приближава крају и у завршној тачци износи 30 до 100 mV, у зависности од киселости, количине купри-јона, разблажења и температуре. Следећу кап тиосулата треба додати тек када је после додавања претходне капи потенцијал достигао минимум и почео поново да расте. Убележавањем минималне вредности потенцијала после додатка сваке капи непосредно пред крај реакције, може се одредити тачно место прелаза. После завршног потенцијалног скока, када је сав бихромат изредукован и када је управо отпочела редукција купри-јона, потенцијал се услед оксидације купри-јона ваздухом споро повећава и може после дужег времена скоро достићи вредност коју је имао непосредно пред скок; међутим, ако се после тога дода

joш једна кап раствора тиосулфата, поново долази до наглог пада потенцијала, што се може поновити произвољан број пута.

### Утицај киселости

При редуkcији бихромат-јона у киселој средини до хром-јона троши се у току реакције знатна количина киселине :



Из тог разлога не може се већим смањивањем концентрације минералне киселине постићи повољан ацидитет при коме би оксидација тиосулфата у тетрационат ишла квантитативно, пошто би се у току реакције киселост смањила до те мере да би дошло до таложења хромидроксида и до великог успоравања реакције. Стога је потребно да се помоћу пуфера спрече осетне промене ацидитета у току реакције.

Да би испитали утицај ацидитета на ток реакције, радили смо са смешом сирћетне киселине и натријумацетата као пуфером, мењајући однос узетих количина њихових нормалних раствора. Из таб. 1 и сл. 1 види се да је потрошња тиосулфата (прерачуната на раствор нормалитета 0,1 п) зависна од сразмерно малих промена ацидитета.

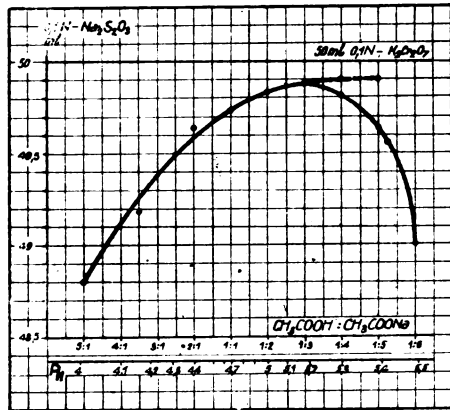
Табела 1

### Утицај промене ацидитета на потрошњу тиосулфата

Однос	Узето	Утрошено	Раз-	Однос	Узето	Утрошено	Раз-
$\text{CH}_3\text{COOH}$ :	0,1 п	0,1 п	лика	$\text{CH}_3\text{COOH}$ :	0,1 п	0,1 п	лика
$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
	мл	мл	%		мл	мл	%
5 : 1	20	19,67	1,65	5 : 1	50	48,78	2,44
2,5 : 1	..	19,82	0,90	3,5 : 1	..	49,17	1,66
1 : 1	..	19,89	0,55	2 : 1	..	49,63	0,74
1 : 2	..	19,93	0,35	1 : 1	..	49,74	0,52
1 : 3	..	19,94	0,30	1 : 2	..	49,83	0,34
1 : 4	..	19,92	0,40	1 : 3	..	49,90	0,20
1 : 5	..	19,90	0,50	1 : 4	..	49,80	0,40
				1 : 5	..	49,62	0,76
				1 : 6	..	49,01	1,98

Наведени подаци добивени су из два упоредна низа огледа: рађена са 20 односно 50 мл 0,1 п-раствора калијумбихромата причему је мењан однос сирћетне киселине и натријумацетата (узимајући за јединицу 20 мл 1 п-раствора) а сви остали фактори.

остајали су исти. У свим пробама укупно разблажење износило је 250 мл, а количина куприсулфата 10 мл 1 п-раствора. На овај начин постигнута је са односом сирћетне киселине према натријумацетату 1 : 3 (20 мл 1 п- $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 60 мл 1 п- $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) максимална потрошња тиосулфата, која је за 0,2 до 0,3 % мања од теоретски потребне количине за квантитативну оксидацију тиосулфата у тетратионат. Са да-



Сл. 1: Утицај промене ацидитета на потрошњу тиосулфата.

љим смањењем ацидитета, при истом разблажењу (250 мл), потрошња тиосулфата се смањује и уједно се повећава тенденција за излучивањем комплексних ацетата у облику талога.

Испитујући утицај разблажења установили смо да се при истој киселости потрошња тиосулфата смањује уколико је разблажење мање. Ако се разблажење повећава при истим осталим условима, потрошња тиосулфата се испрва повећава док не достигне извесну максималну вредност, која се затим са даљим повећањем разблажења у широким границама не мења. У мање киселој средини потребно је веће разблажење да се постигне максимална потрошња тиосулфата при тој киселости. Стога смо могли претпоставити да мања потрошња тиосулфата са пуфером у односу 1 : 4, 1 : 5 и 1 : 6 у таб. 1 може долазити отуда што разблажење од 250 мл није довољно при тим киселостима и под условима огледа да се постигне максимална потрошња тиосулфата. Повећавајући довољно разблажење добили смо, као што се види из таб. 2, са односима сирћетне киселине према натријумацетату 1 : 4 и 1 : 5 резултате који показују да десни део криве на сл. 1 вероватно претставља хоризонталну линију (обележену на сл. 1 испрекиданом цртом) Међутим, утицај даљег смањења киселости нисмо могли испитати пошто се тенденција за излучивањем комплексних ацетата јако повећава.

Мања потрошња тиосулфата у јако пуферованим растворима при мањим разблажењима вероватно је проузрокована

Табела 2

## Утицај промене разблажења на потрошњу тиосулфата

Раз- бла- жење	Узето 0,1 n K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Утрош. 0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раз- лика %	Раз- бла- жење	Узето 0,1 n K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Утрош. 0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раз- лика %
мл	мл	мл	%	мл	мл	мл	%
I. Однос 1 : 3				II. Однос 1 : 4			
125	50	издвајање талога		200	50	издвајање талога	
150	„	49,32	1,36	250	„	49,80	0,40
180	„	49,66	0,68	300	„	49,82	0,36
200	„	49,73	0,54	350	„	49,79	0,42
250	„	49,87	0,26	450	„	49,91	0,18
350	„	49,85	0,30	500	„	49,90	0,20
500	„	49,87	0,26	600	„	49,88	0,24
				700	„	49,91	0,18
III. Однос 1 : 5							
250	50	49,62	0,76	550	50	49,91	0,18
450	„	49,89	0,22	650	„	49,92	0,16

стварањем колоидних ацетатних комплекса, који се при извесним малим разблажењима могу излучити и у облику талога.

## Утицај купри-јона

Испитивања редукције бихромата тиосулфатом у разблаженим HCl-киселим растворима показала су да и сразмерно мале количине купри-јона у раствору утичу на повећање потрошње тиосулфата и на приближавање теоретски потребној количини за квантитативну оксидацију тиосулфата у тетратионат. Са повећањем количине присутних купри-соли у раствору повећава се при константној киселости потрошња тиосулфата до извесне максималне вредности, која се затим са даљим повећањем коли-

чине купри-соли не мења. Тако су са растворима који су на 250 мл садржавали 5 мл 1:10 HCl отступања од теоретске количине износила: у присуству 5 до 25 мл 1n -CuSO<sub>4</sub> око 5%, са 3 мл CuSO<sub>4</sub>; 7%, са 0,3 мл 15% а без CuSO<sub>4</sub> било је довољно мање од 65% од теоретске количине тиосулфата да се редукција заврши и при томе се јако издвајао водониксулфид, што се није могло запазити у присуству купри-соли. Овакав утицај купри-јона може се објаснити претпоставком да купри-јони посредују у редукцији бихромата тиосулфатом, при чему тиосулфат редукује купри-јоне у купро-јоне а ови редукују бихромат у хроми-јоне. При томе један део тиосулфата, у зависности од киселости и температуре, ипак реагује директно са бихроматом, услед чега је, при одређеним условима киселости и температуре, утицај купри-јона ограничен једним максимумом потрошње тиосулфата, који увек лежи испод теоретски потребне количине за квантитативну оксидацију тиосулфата у тетратионат.

У пуферованим слабо киселим растворима, у којима је реакција у отсуству купри-јона врло спора, додаток малих количина купри-јона показује јако позитивно каталитичко дејство. Количина присутних купри-соли у раствору има и у пуферованој средини сличан утицај као и у разблаженим HCl-киселим растворима. У таб. 3 дата је потрошња тиосулфата и процентуално отступање од теоретске количине у зависности од количине додатог 1 n-CuSO<sub>4</sub> раствора при раду са пуфером сирћетне киселине и натријумацетата у односу 1:3 (20 мл 1 n-CH<sub>3</sub>COOH и 60 мл 1 n-CH<sub>3</sub>COONa, укупно разблажење 250 мл). Резултати огледа приказани су графички на сл. 2.

Табела 3

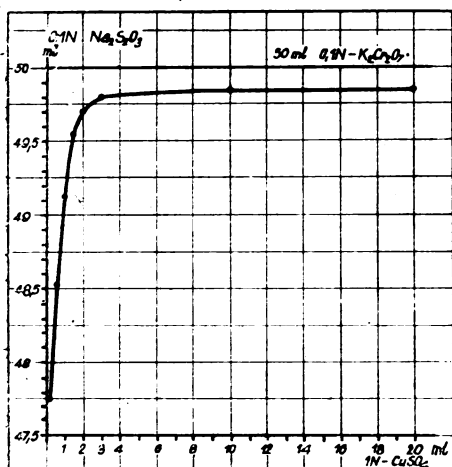
## Утицај количине купри-соли на потрошњу тиосулфата

Додато 1 n	Узето 0,1 n	Утрошено 0,1 n	Раз- лика	Додато 1 n	Узето 0,1 n	Утрошено 0,1 n	Раз- лика
CuSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CuSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
мл	мл	мл	%	мл	мл	мл	%
0,1	50	47,77	4,46	2,0	50	49,72	0,56
0,5	„	48,53	2,94	3,0	„	49,81	0,38
1,0	„	49,14	1,72	10,0	„	49,89	0,22
1,5	„	49,55	0,90	20,0	„	49,88	0,24



### Утицај температуре

При раду у пуферованој средини са сирћетном киселином и натријумацетатом у односу 1 : 3, на собној температури (20°) и у присуству 10 мл 1 п-CuSO<sub>4</sub> редукција бихромата тиосулфатом



Сл. 2: Утицај количине купри-соли на потрошњу тиосулфата.

у својој завршној фази тече споро. Међутим, и на тој температури постиже се после дужег чекања прелазни потенцијални скок са потрошњом тиосулфата за 0,2 до 0,4 % мањом од теоретске. Ако се ради са куприацетатом уместо са куприсулфатом, може се и у том случају показати по завршетку реакције да се створила мала количина сулфат-јона. Ако се редукција врши на вишој температури, потрошња тиосулфата се смањује и повећава се количина посталог сулфат-јона. На 40° троши се 97,5% а на 60° 94,5% од теоретске количине тиосулфата. На још вишим температурама повећава се тенденција за излучивањем ацетатних комплекса.

Отступања у потрошњи тиосулфата која настају услед повишења температуре различита су при различитим киселостима раствора бихромата и повећавају се уколико се киселост смањује.

Ако се титрација врши делимично на собној температури па се затим раствор загреје и титрација доврши на вишој температури, потрошња тиосулфата се повећава и више се приближује теоретској вредности уколико се раствор доцније загреје. Ако се ради са 50 мл 0,1 п-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> са пуфером сирћетне киселине и натријумацетата у односу 1 : 3 и раствор загреје на 60° тек пошто је додато тиосулфата око 0,5 мл мање од теоретски потребне количине а затим на тој температури дотитрише до потенцијалног скока, отступања од теоретске потрошње тиосулфата крећу се у границама од 0,2 до 0,4%.

### Упоредност резултата

У таб. 4 дата је потрошња натријумтиосулфата, прерачуната на раствор нормалитета 0,1 п, и процентуално отступање при

раду са различитим количинама 0,1 п калијумбихромата у раствору пуферованом сирћетном киселином и натријумацетатом у односу 1 : 3, у присуству  $\text{CuSO}_4$  и са разблажењем од 250 мл. Свакој проби додато је по 60 мл раствора направљеног растварањем у води 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (96 %), 136 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и допуњавањем до 1 литра.

Табела 4

Потрошња тиосулфата при различитим количинама калијумбихромата

Узето 0,1 п $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ мл	Утрошено 0,1 п $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ мл	Разлика %	Узето 0,1 п $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ мл	Утрошено 0,1 п $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ мл	Разлика %
20	19,93	0,35	25	24,93	0,28
"	19,94	0,30	30	29,91	0,30
"	19,93	0,35	40	39,85	0,37
"	19,93	0,35	50	49,89	0,22

Из таб. 4 види се да је при истим условима киселости, температуре и начина рада потрошња тиосулфата пропорционална количини калијумбихромата и да при  $p_n$  5,2 (пуфер  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  у односу 1 : 3) износи 0,2 до 0,4 % мање од теоретске вредности која одговара квантитативној оксидацији тиосулфата у тетратионат.

### Закључак

Испитивана је редукција калијумбихромата натријумтиосулфатом у присуству купри-јона.

На основу извршених испитивања могу се извести следећи закључци :

1. Ток редукције бихромат-јона натријумтиосулфатом у присуству купри-јона зависи од сразмерно малих промена ацидитета. При  $p_n$  мањем од 5,2 са повећањем ацидитета смањује се потрошња тиосулфата. При  $p_n$  5,2 и већем од 5,2, у испитаном интервалу до  $p_n$  5,4 потрошња тиосулфата је приближно независна од промена ацидитета и износи на собној температури 0,2 до 0,4 % мање од теоретски потребне количине за квантитативну оксидацију тиосулфата у тетратионат.

2. У присуству већих количина купри-јона у ацетатно-пуферованим и у разблаженим минерално-киселим растворима бихромата не може се запазити издвајање водониксулфида при редукцији тиосулфатом. Са повећањем количине присутних купри-соли при константном ацидитету потрошња тиосулфата најпре се повећава приближавајући се теоретски потребној количини за

квантитативну оксидацију тиосулфата у тетратрионат, а затим, пошто достигне изванстан максимум, не мења се са даљим повећањем количине купри-соли.

3. Са повишавањем температуре при којој се врши редукција бихромата тиосулфатом у присуству купри-соли повећава се тенденција за стварањем сулфата и потрошња тиосулфата се смањује. Овај утицај температуре смањује се са повећањем киселости.

4. У ацетатно-буферованим растворима у присуству знатних количина купри-соли и под истим условима ацидитета ( $p_H$  5,2 до 5,4), температуре и начина рада могу се различите количине 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  титрисати потенциометријски 0,1 n-раствором тиосулфата са грешком од - 0,2 до - 0,4%. Међутим, и сразмерно мале промене у начину рада и условима киселости и температуре могу довести до знатнијих грешака.

5. Резултати огледа чине вероватном претпоставку да у присуству већих количина купри-јона у слабо киселој средини редукција бихромата натријумтиосулфатом тече највећим делом посредно преко купри-јонова, који бивају редуковани тиосулфатом у купро-облик а купро-јони затим редукују бихромат у хроми-јоне. Смањивање ацидитета вероватно сузбија директну реакцију тиосулфата са бихроматом, док повишење температуре има супротан ефекат.

Рађено у Хемијско-техничком заводу Техничког факултета у Београду  
Примљено 18 новембра 1946 год.

## Summary

### Reduction of dichromate with sodium thiosulphate in the presence of cupric ions

by

R. J. Cvjetanović and S. D. Radosavljević

A potentiometric study of the reduction of potassium dichromate with sodium thiosulphate in acetate buffered solutions and in the presence of cupric ions has been made.

From the experimental work carried out the following conclusions may be drawn:

1. The course of the reduction of dichromate ion with sodium thiosulphate in the presence of cupric ions is influenced by relatively small variations of acidity. At a  $p_H$  smaller than 5.2 the consumption

of thiosulphate is decreased as the acidity increases. At  $p_H$  5.2 and greater than 5.2, in the investigated interval from  $p_H$  5.2 to 5.4, the consumption of thiosulphate is approximately independent of variations in acidity and is at the room temperature 0.2 - 0.4% smaller than the quantity required for a quantitative oxidation of thiosulphate to tetrathionate.

2. When dichromate is reduced with thiosulphate in the presence of bigger quantities of cupric ions in acetate buffered solutions, as well as in the solutions acidified with dilute mineral acids, no evolution of hydrogen sulphide can be noticed. At a constant acidity, with increasing quantity of cupric salt the consumption of thiosulphate at first increases, approaching the quantity required for the quantitative oxidation of thiosulphate to tetrathionate, and then, after attaining a maximum, it remains constant with further increase in the quantity of cupric salt.

3. When the temperature, at which the reduction of dichromate with thiosulphate in the presence of cupric ions is carried out, is raised, the tendency for the formation of sulphate is increased and the consumption of thiosulphate decreases. This influence of temperature becomes less pronounced as the acidity of the solution is stronger.

4. In acetate buffered solutions, in the presence of considerable quantities of a cupric salt and under the same conditions of acidity ( $p_H$  5.2 to 5.4), temperature and the method of procedure, different quantities of 0.1 N  $K_2Cr_2O_7$  can be titrated potentiometrically with a 0.1 N solution of sodium thiosulphate with an error of - 0.2 to - 0.4%. However, even relatively small deviations in the method of procedure and the conditions of acidity and temperature may cause considerable errors.

5. From the experimental results it seems probable that in the presence of bigger quantities of cupric ions in weakly acid solutions the reduction of dichromate with sodium thiosulphate is for the most part indirect: cupric ions are first reduced by thiosulphate to the cuprous form and the cuprous ions then reduce dichromate to chromic ions. The lowering of acidity probably suppresses the direct reaction of thiosulphate with dichromate, while the raising of the reaction temperature has the opposite effect.

From the Chemical Institute of the Technical Faculty of the University of Belgrade.

Received on 18.11.1946.

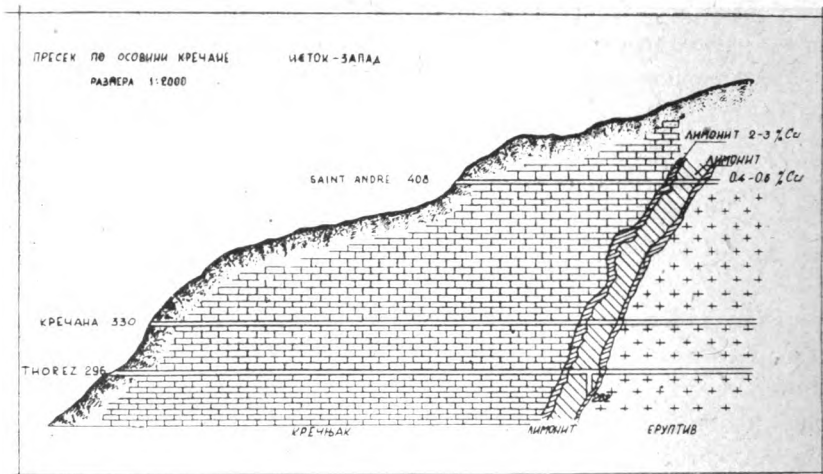
# Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда

## I. Бакроносни лимонити Источне Србије

од

Панте С. Тутунџића

Електрометалуршки су до сада у свету искоришћаване оксидне бакарне руде у кварцу као основном материјалу, и то такве које садрже што је могућно мање гвожђа.



Сл. 1.

Ми смо нашли у лимониту, импрегнисаном азуритом, са просечно око 5% Cu, који се као „контакт“ налази у знатнијим количинама у окнима Торез и Кречана у Мајдан-пеку, (види сл. 1) изванредан материјал за електрометалуршко искоришћавање ба- кра, али је он по досадашњем искуству претстављао потпуно безвредан материјал са својих преко 30% Fe. Полазећи од извесних минералošких особина лимонита и претходних студија растворљивости мајданпечких лимонита у разблаженој сумпорној

киселини, приступили смо детаљнијем студирању могућности лужења овог бакроносног лимонита у циљу искоришћавања бакра и евентуалног привођења излуженог лимонита високим пећима.

Проблем који смо узели у испитивање састојао се прво у томе да се принципијелно утврди да ли се ови бакроносни лимонити могу уопште лужити а да у раствор при томе на прећу толике количине гвожђа које би онемогућавале даљу прераду добивених екстракта, и друго у томе да се испита могућност привођења бакра у раствор из овог рудног материјала и нађу услови за што потпуније његово екстраховање у што краћем времену са разблаженом сумпорном киселином.

Бакроносни лимонит који је подвргнут испитивању анализиран је применом уобичајених метода рада. Резултати анализе изложени су у таблици 1.

Као што се из анализе види овај лимонит из контакта

Таблица 1  
Анализа контакта

Влага (105°)	8,00%	MgO	1,12%
Губитак жарењем	20,94 „	S укупан	6,61 „
Нерастворно (у HCl)	17,43 „	Cl'	0,01 „
Si O <sub>2</sub>	15,14 „	PO <sub>4</sub> '''	0,29 „
Mn	4,89 „	As	0,05 „
Fe	31,37 „	SO <sub>4</sub> ''	—
Al	2,84 „	NO <sub>3</sub> '	—
Cu	5,49 „	Ag	26 гр. т.
CaO	4,60 „	Au	видни траг.

садржи око 31% гвожђа, мало алуминијума 2,84% и знатне количине бакра 5,49%. Арсена и хлора има мало. Скоро 5% мангана не би ометали процес лужења, а за лимонит релативно знатне количине CaO и MgO (4,60% и 1,12%) нису толике да у облику карбоната, у коме се налазе у руди, утичу знатно на утрошак сумпорне киселине при лужењу.

Од веће количине руде коју смо донели са рудника као приближно средњу пробу од око 40 тона извађене руде, узета је једна велика средња проба, иситњена и сва просејана кроз сито No 50 и тако припремљен материјал служио је за цео низ испитивања која су вршена. Лужења су вршена са рудом онаквом каква је и сва срачунавања су свођена на руду са природном влагом, а не на суву руду. Према томе све наведене концентрације киселина које су употребљене за лужење веће су од ефек-

тивних за износ воде који се налазио у руди као природна влага (8%). Обрачунавања на суву руду нису вршена зато да би се имали онакви односи какви би били и при техничком извођењу.

Сва лужења су извођена у стакленим посудама, уз повремено снажно мешање, затвореним да не би било испаравања.\*)

Да би се одредио најповољнији однос киселине према присутном баку у руди и најпогоднија концентрација киселине за екстракцију што веће количине раствореног бакара и што мање количине гвожђа и алуминијума, вршене су прво претходне пробе. Руда је лужена са разблаженом сумпорном киселином тако што је за 1 гр.-еквивалент постојећег бакара у руди употребљен прво 1 гр.-еквивалент  $H_2SO_4$ , т. ј. однос  $Cu : H_2SO_4$  био је прво 1:1. Затим је постављен однос  $Cu : H_2SO_4$  као 1:2 и најзад 1:3 у по две различите концентрације, са истом срачунатом тоталном количином  $H_2SO_4$ . За пробна лужења употребљене су количине од по 100 гр. руде у којима је према анализи руде било 5,5 гр.  $Cu$ . Пошто количини од 5,5 гр.  $Cu$  одговара еквивалентна количина од 8,5 гр.  $H_2SO_4$ , то је при првом лужењу за 100 гр. руде употребљено 100 гр. 8,5%-не сумпорне киселине и паралелно томе на 100 гр. руде 200 гр. 4,25%-не сумпорне киселине.

Друго лужење које је вршено у односу  $Cu : H_2SO_4$  као 1 : 2, изведено је тако што су пробе од по 100 гр. руде третиране у једном случају са 200 гр. сумпорне киселине у којима је било 16,83 гр.  $H_2SO_4$ , т. ј. 8,42-ном киселином, а друге пробе од по 100 гр. руде са 400 гр. сумпорне киселине у којима је било 17,66 гр.  $H_2SO_4$ , што је одговарало 4,4%-ној киселини.

Треће лужење при коме је однос  $Cu : H_2SO_4$  био 1 : 3 вршено је опет са количинама руде од по 100 гр. и то једном са по 300 гр. разблажене сумпорне киселине са 25,0 гр.  $H_2SO_4$ , што је одговарало 8,33%-ној киселини, и потом са по 600 гр. разблажене сумпорне киселине са 24,34 гр.  $H_2SO_4$ , односно са 4,06%-ном киселином.

У свима случајевима лужење је вршено на собној температури уз повремено мешање и трајало је 24 часа. По завршеном лужењу одвајан је раствор цеђењем под смањеним притиском и одређивана је у њему количина  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Al$  и  $H_2SO_4$  на уобичајен начин.

\*) Одређивања су делимично вршили Ђ. Николић и Љ. Мирковић.

Таблица 2

Лимонит „Контакт“

Cu : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ~ 1 : 1		Cu : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ~ 1 : 2		Cu : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ~ 1 : 3	
8,5 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 91,5 гр. H <sub>2</sub> O	8,5 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 191,5 гр. H <sub>2</sub> O	16,83 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 183,17 гр. H <sub>2</sub> O	17,66 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 382,34 гр. H <sub>2</sub> O	25 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 275 гр. H <sub>2</sub> O	24,34 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 575,66 гр. H <sub>2</sub> O
8,5% 4,25%	8,5% 4,25%	8,42% 4,4%	8,33% 4,06%	8,33% 4,06%	8,33% 4,06%
Cu гр. Fe гр. Al гр. Cu гр. Fe гр. Al гр.	Cu гр. Fe гр. Al гр. Cu гр. Fe гр. Al гр.	Cu гр. Fe гр. Al гр. Cu гр. Fe гр. Al гр.	Cu гр. Fe гр. Al гр. Cu гр. Fe гр. Al гр.	Cu гр. Fe гр. Al гр. Cu гр. Fe гр. Al гр.	Cu гр. Fe гр. Al гр.
0,75 0,04 0,41	2,84 0,035 0,43	4,46 0,14 2,03	4,14 0,09 1,92	4,50 0,69 2,12	4,16 0,47 1,35
7,48 0,41 4,06	14,21 0,16 2,16	22,29 0,70 10,15	10,35 0,23 4,79	15,01 2,29 7,07	6,94 0,79 2,24
Cu% Fe% Al%	Cu% Fe% Al%	Cu% Fe% Al%	Cu% Fe% Al%	Cu% Fe% Al%	Cu% Fe% Al%
13,59 0,13 14,35	51,56 0,11 15,22	81,05 0,45 71,80	75,36 0,30 67,80	81,87 2,20 75,00	75,72 1,52 47,63
8,5 гр.	8,5 гр.	16,83 гр.	17,66 гр.	25,00 гр.	24,34 гр.
8,5 гр.	8,5 гр.	16,3 гр.	17,2 гр.	19,8 гр.	17,8 гр.
%	%	%	%	%	%
13,6 0,85 26,0	51,6 0,73 27,7	41,2 1,5 66,3	37,2 0,96 60,5	35,1 6,1 58,5	36,0 4,7 41,0
40,4	80,0	109,0	98,66	99,7	81,7
0,0 гр.	0,0 гр.	0,5 гр.	0,5 гр.	5,2 гр.	6,5 гр.

Почетна кол. кис.  
Утрешена киселина кол. кис.  
Слоб. кис.



Поред тога да би се видело на завршетку лужења до какве је расподеле везане киселине на оксиде бабра, гвожђа и алуминијума дошло током лужења под датим условима, израчунаван је за сваки поједини од ових метала и проценат од целокупне утрошене количине киселине који је употребљен за њихово везивање и превођење у раствор.

Сви постигнути резултати у току ових испитивања приказани су прегледно, у табелици 2 и то у грамовима и % бабра, гвожђа и алуминијума у оној запремини раствора са којом је рађено и прерачунато на 1 литар, а поред њих и тоталан и појединачан утрошак киселине.

Као што се види из таб. 2, у погледу процентуалног искоришћења бабра најбољи су резултати постигнути при раду са 8,33%-ном сумпорном киселином у односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 3$ , али је у овим екстрактима по 1 литру због велике запремине употребљене киселине према руди, ипак било само 15 гр. Си. Нешто мање искоришћење бабра било је са 8,42%-ном сумпорном киселином у односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ , али су ти екстракти садржавали по 1 литру преко 22 гр. Си и били у томе погледу најповољнији. Ако се узимају у разматрање само испитивања при којима су одвојени екстракти садржавали још реалне количине слободне сумпорне киселине, онда су у погледу количине гвожђа по 1 литру екстракта постигнути најбољи резултати са 4,4%-ном сумпорном киселином у истом односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ , али је концентрација бабра при свега 75%-ном искоришћавању била само 10,35 гр. по 1 литру. Најмање количине алуминијума превела је у раствор 4,06%-на сумпорна киселина при односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 3$ , т. ј. 47,6%, што је по 1 литру екстракта износило свега 2,24 гр., али је у погледу бабра са 75,7%-ним искоришћењем и 6,94 гр. Си по 1 литру то био најмање погодан екстракт за даљу прераду, не узимајући још у обзир што је процентуално искоришћење гвожђа било једно од највећих, а његова количина по 1 литру била већа од количине гвожђа у екстрактима са 22 гр. по 1 литру.

Према свима овим резултатима најбољи екстракти с обзиром на њихову даљу прераду били су добивени при раду са 8,42%-ном сумпорном киселином у односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ . Под овим условима процентуално искоришћење бабра од 81% било је врло близу највећем постигнутом искоришћењу (81,87%), а његова количина од 22 гр. по 1 литру била је много већа него

што је то био случај код осталих екстракта. Искоришћење алуминијума било је за 5% мање од максимално постигнутог са истом концентрацијом киселине у односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 3$ , али је тотална количина од 10,15 гр. по 1 литру била највећа а ипак толика да не би проузроковала нарочите тешкоће при даљем раду. Што се тиче гвожђа које игра пресудну улогу у електрометалуршкој преради лугова, његово процентуално искоришћење било је под овим условима једно од најмањих, а његова концентрација од 0,70 гр. по 1 литру била је знатно испод концентрације од 1 гр. по 1 литру која се сматра врло повољном с обзиром на електролизу раствора.

На основу свега овога приступили смо детаљнијем студирању лужења ове руде у већим пробама са количином киселине која одговара односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ , а садржи око 80 гр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по 1 литру, као са односом и концентрацијом киселине који су у претходним испитивањима дали најбоље резултате.

Да би се детаљно видео утицај времена на ток лужења третирана је руда 48 часова са око 8%-ном сумпорном киселином. У току првог дела лужења узимане су пробе раствора свака 2 часа за испитивање тако да их је првог дана било 6. У току другог дана узете су три пробе на сваких 6 часова и трећег дана ујутру узета је последња проба тако да их је било свега 10.

За ово испитивање тока лужења са временом употребљена су 2 кг. самлевене руде и у погодној стакленој посуди преливена су са 4 литра 8,57%-не сумпорне киселине. Киселина је додавана руди поступно у танком млазу, сливајући је низ зид посуде да би се избегло прашење и уз мешање направљена је каша. Већ при мешању руде и киселине од првог тренутка настаје жива реакција уз пенушање и развијање угљен-диоксида која се током времена стишава и јавља се потом с времена на време на појединим местима у јачој мери. После 2 часа реакција руде и киселине се скоро потпуно умирује и изгледа да је завршена, ма да се после сваког снажног мешања у размацама од по пола часа јављала, али у много слабијој мери.

У одређеним размацама времена узимане су из бистрог раствора пробе, филтриране и по 20  $\text{cm}^3$  одвајано је за испитивање. Пошто би се на тај начин са 10 проба издвојило 200  $\text{cm}^3$  из система који се посматра, што би износило 5% од целокупне запремине употребљене киселине, то је после враћања у посуду за екстракцију вишка пробе и филтра са талогом одмах свака проба

Таблица 3.

## Лимонит „Контакт“

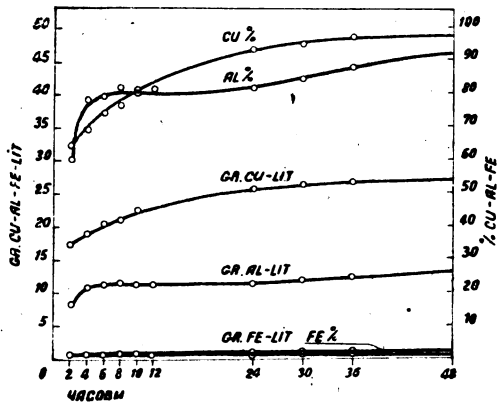
Часови	Cu гр.		Fe гр.		Al гр.		Cu %	Fe %	Al %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> гр.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % везана
	у 4 л.	у 1 л.	у 4 л.	у 1 л.	у 4 л.	у 1 л.				у 4 л.	у 1 л.	
0	110	—	626,8	—	56,6	—	100	100	100	343	85,75	100
2	69,63	17,40	3,052	0,763	33,63	8,31	63,30	0,49	59,41	243,57	60,89	71,01
4	75,10	18,77	3,287	0,822	43,91	10,98	68,27	0,52	77,57	278,98	69,74	81,33
6	80,57	20,14	3,498	0,874	44,70	11,17	73,24	0,56	78,97	291,14	72,78	84,88
8	83,18	20,79	3,639	0,909	45,95	11,49	75,62	0,58	81,18	301,67	75,42	87,95
10	88,64	22,16	3,873	0,968	44,94	11,23	80,59	0,62	79,41	305,72	76,43	89,13
12	—	—	3,756	0,939	45,84	11,46	—	0,60	80,99	308,56	77,14	89,96
24	101,5	25,37	4,578	1,144	45,87	11,47	92,27	0,73	-81,04	313,00	78,25	91,26
30	104,0	26,00	4,695	1,174	47,62	11,90	94,55	0,75	84,14	319,30	79,82	93,09
36	106,0	26,50	4,695	1,174	49,40	12,35	96,36	0,75	87,28	320,31	80,08	93,38
48	106,74	26,68	4,695	1,174	52,01	13,00	97,03	0,75	91,88	324,31	81,08	94,55

по узимању титрисана и одређена је у њој слободна, још не везана киселина. Одмах је прављено по 20 см<sup>3</sup> раствора сумпорне киселине исте концентрације као што је била у узетој проби и доливано у посуду у којој је вршена екстракција и тако је одржавана почетна количина слободне киселине у целом раствору. Грешка која се састојала у издвајању са пробама већ раствореног бакра, гвожђа и алуминијума и у извесном разблаживању целокупног раствора додавањем по 20 см<sup>2</sup> свеже разблажене киселине није узимана у обзир.

По истеку 48 часова и после узимања последње пробе за испитивање брзо је оцеђен раствор од талога и издвојен за даља испитивања у погледу електролитичког таложења бакра.

У свакој појединој проби екстракта одређивани су слободна, невезана сумпорна киселина, бакар, гвожђе и алуминијум. Поред тога за сваку пробу израчунаван је као и раније утрошак сумпорне киселине током лужења и удео који је сваки од три карактеристична метала имао у утрошку сумпорне киселине, т. ј. који део је током лужења од утрошене сумпорне киселине употребљен за превођење ових метала у раствор. У табlici 3. приказани су постигнути резултати лужења у грамовима раствореног бакра, гвожђа и алуминијума у 4000 см<sup>3</sup> и у 1000 см<sup>3</sup> и утрошене сумпорне киселине, и у процентима. Ток процеса лужења показан је графички на слици 2.

Као што се види из таблице 3 излужено је било за 24 часа 92,27%  $\text{Cu}$ , 0,73%  $\text{Fe}$  и 81,04%  $\text{Al}$  т. ј. око 10% више бакра и алуминијума, али гвожђа само за 0,30% више. После 48 часова излужено је од целокупне количине метала у руди 97,03%  $\text{Cu}$ , 0,75%  $\text{Fe}$  и 91,88%  $\text{Al}$ , т. ј. у 4 литра раствора прешло је 106,74 гр.  $\text{Cu}$ , 4,695 гр.  $\text{Fe}$  и 52,01 гр.  $\text{Al}$ , односно у 1 литру раствора налазило се 26,68 гр.  $\text{Cu}$ , 1,174 гр.  $\text{Fe}$  и 13,00 гр.  $\text{Al}$ .



Сл. 2.

Овако добивен раствор у овој већој проби садржао је по 1 литру око 4 гр.  $\text{Cu}$ , око 3 гр.  $\text{Al}$  и око 0,47 гр.  $\text{Fe}$  више него што је било у растворима из малих проба добивених дејством киселине приближно исте концентрације и у истом односу руде и киселине. Поред овога ови резултати показују да је за друга 24 часа излужено из руде само још 4,76%  $\text{Cu}$ , 10,84%  $\text{Al}$  и 0,02%  $\text{Fe}$ . Пораст алуминијума је знатан, ма да је у грамовим изражен потпуно сношљив, и одлука о рационалној дужини трајања лужења може да се донесе само на основу детаљне калкулације трошкова, утицаја времена на цену, цене руде у резервуару према цени бакра и бакар-сулфата и повишењу цене раствором киселине због чешћег обнављања електролита у кружном процесу због нагомилавања алуминијума. Што је нарочито карактеристично и важно и могло би се рећи пресудно за лужење лимонита јесте то што под овим условима дужина лужења преко 24 часа практично не утиче на количину раствореног гвожђа, т. ј. практично гвожђе не прелази у раствор преко количине постигнуте већ у првом делу лужења.

Екстракт који је после 48 часова одвојен од излужене руде имао је слободне, невезане киселине око 3,7 г. у 1 литру, т. ј. био је 0,37%-ан и као слабо кисео је даље употребљаван.

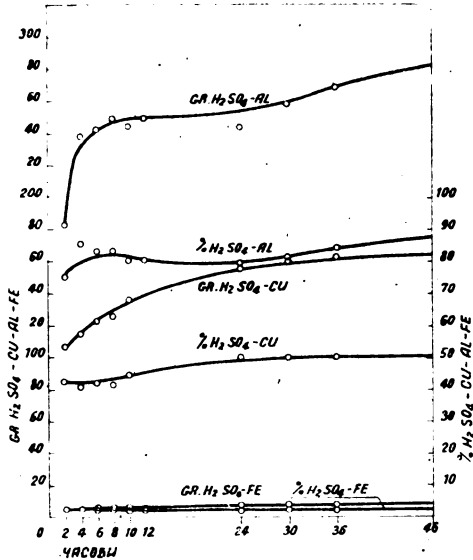
У табlici 4. изложен је приближно у грамовима и у процентима део сумпорне киселине који је утрошен за растварање појединих метала, а на сл. 3. приказан је графички однос утрошка и његова промена са временом.

Таблица 4.

Утрошак  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у гр. и % на  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$  са временом

Часови	гр. $\text{H}_2\text{SO}_4$ на $\text{Cu}$	гр. $\text{H}_2\text{SO}_4$ на $\text{Fe}$	гр. $\text{H}_2\text{SO}_4$ на $\text{Al}$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$ на $\text{Cu}$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$ на $\text{Fe}$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$ на $\text{Al}$	укупно % $\text{H}_2\text{SO}_4$
2	107,4	5,38	183,4	43,1	2,2	75,3	120,6
4	115,8	5,80	239,5	41,5	2,1	85,8	129,4
6	122,6	6,17	243,8	42,1	2,1	83,8	128,0
8	126,5	6,27	250,6	41,9	2,1	83,1	127,1
10	136,7	6,84	245,2	44,7	2,2	80,2	127,1
12	—	6,63	250,0	—	2,1	81,0	—
24	156,6	8,08	244,5	50,0	2,6	70,9	132,5
30	160,7	8,29	259,8	50,3	2,6	81,4	134,3
36	163,5	8,29	269,5	50,6	2,6	84,1	137,3
48	164,6	8,29	283,7	50,7	2,6	87,5	140,8

Израчунате количине сумпорне киселине већином знатно прелазе теориску вредност од 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, а по негде (таб. 2) и подбацују. Та неједнакост резултата и знатна отступања од 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> потичу одатле што је одређивање слободне сумпорне киселине титриметриски са раствором KOH врло несигурно у присуству Fe SO<sub>4</sub>, Cu SO<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. У колико је количина слободне киселине у екстрактима била мања у толико су и резултати били мање сигурни, што се види и по све већем отступању од 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-не вредности. Ипак нас је ова приближна метода задовољавала због брзине рада и то



Сл. 3.

у толико пре, што су нам ова израчунавања удела у утрошку киселине давала углавном слику међусобних односа тих удела и њихову промену са временом, што је било од битне важности, без обзира на приближне тачности стварних вредности.

Као што се види из таб. 4 током лужења расте утрошак киселине на растварање бакра али је осетно мањи од утрошка киселине за везивање алуминијума. На растварање гвожђа иде под овим изабраним условима тако мали део киселине и тако мало се повећава са временом да се може потпуно занемарити. Према томе за овај систем руда-киселина мора се узети у обзир да се при лужењу поред корисно употребљене сумпорне киселине мора и губити знатна количина киселине за везивање растворног алуминијума, ако се евентуално не би показало корисно кристалисање Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> или стипсе.

Ради систематског испитивања овог рудног материјала било је потребно студирати и утицај око 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-не сумпорне киселине. Са киселином те концентрације која се налази између једне која из многих разлога није погодна (~4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) и друге са којом су по-

стигнути врло задовољавајући резултати ( $\sim 8\%$ ), после претходних малих опита изведен је велики опит са 4 кг. руде, јер су га претходна испитивања оправдавала. Лужење је праћено са временом као и при испитивању деловања  $8\%$ -не киселине, у нешто измењеним временским размацима. Цео рад је био углавном исти као и код осталих испитивања, осим што је слободна, невезана киселина у екстракту у току лужења титрисана са  $n/2 \text{ NaHCO}_3$  да би се постигле сигурније вредности, јер је титрација са  $n/2 \text{ KOH}$  била врло несигурна. Измењена је била и метода одређивања бакра и на место таложена са  $\text{H}_2\text{S}$  употребљен је  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , после низа упоредних одређивања која су оправдавала ову промену, што је знатно убрзало одређивање бакра.

За ово испитивање употребљена су 4 кг. самлевене руде која је поступно преливана у погодној стакленој посуди са 12,57 литара разблажене сумпорне киселине која је садржала укупно 678,34 гр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , што је одговарало односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ . У 1 литру употребљене киселине било је 53,94 гр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т.ј. употребљена киселина била је  $5,4\%$ -на. Понашање руде према киселини било је исто као и према око  $8\%$ -ној киселини. Probe за анализу узимане су у одређеним временским размацима исто

Таблица 5.

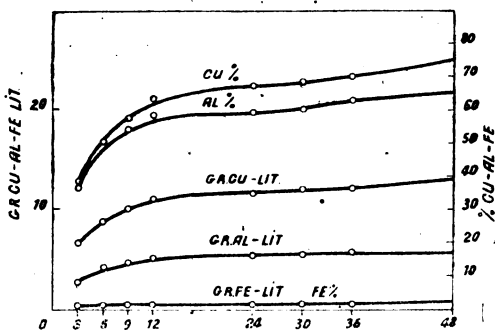
## Лимонит „Контакт“

Часови	Cu гр.		Fe гр.		Al гр.		Cu <sup>0</sup> /о		Fe <sup>0</sup> /о		Al <sup>0</sup> /о		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> гр. везана у 1 л.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> гр. везана у 1 л.	
	у 12,57 л.	у 1 л.	у 12,57 л.	у 1 л.	у 12,57 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 12,57 л.	у 1 л.	у 1 л.	у 1 л.
3	84,60	6,73	2,67	0,22	41,72	3,28	38,40	0,22	36,85	316,5	25,17	46,66				
6	110,76	8,81	4,34	0,34	56,80	4,42	50,32	0,35	50,18	405,7	32,26	59,81				
9	126,34	10,05	5,53	0,44	61,30	4,87	57,45	0,44	54,15	446,5	35,50	65,83				
12	140,42	11,17	5,76	0,54	65,80	5,23	63,85	0,54	58,13	493,6	39,25	72,77				
24	148,08	11,78	7,68	0,61	67,38	5,36	67,31	0,61	59,52	520,4	41,28	76,72				
30	151,35	12,04	8,60	0,68	68,56	5,45	68,76	0,68	60,56	535,6	42,59	78,96				
36	155,00	12,32	9,53	0,76	71,72	5,70	70,42	0,76	63,36	540,7	42,99	79,72				
48	168,33	13,39	11,37	0,90	73,92	5,88	76,54	0,90	65,30	566,2	45,02	83,47				

као и раније, а на исти начин је надокнађивана и слободна невезана киселина.

Резултати постигнути овим лужењем приказани су у табlici 5, а ток лужења изражен је графички на сл. 4.

Лужење са 5,4%-ном киселином не показује никакве особености према осталим изведеним лужењима, осим што су излужене количине бакра знатно мање од оних које екстрахује 8%-на киселина. После 24 часа излужено је 67,31% бакра, 59,52% алуминијума и као раније мало т.ј. 0,61%



Сл. 4

гвожђа. Са временом је пораст количине бакра највећи и после 48 часова преведено је било у раствор 76,54% бакра, 65,30% алуминијума и 0,90% гвожђа. У овом разблажењу при коме на 1 кг. руде долази око 3 литра разблажене киселине, у коме би и при квантитативном превођењу у раствор било испод 20 гр. Си по 1 л., било је по завршеном лужењу само 13,39 гр. Си по 1 л., 5,99 гр. Al и 0,90 гр. Fe. Према томе овако добивени раствори не би се могли одмах приводити електролизи, него би неминовно морали да се још једном окиселе и поновним дејством на свежу руду да се обогате багром бар до 20 гр. по 1 л., пре него што би се подвргли електролизи. Несумњиво је да би при томе и количина алуминијума знатно порасла, а и количина гвожђа би знатно прешла 1 гр. по 1 л.

Разматрајући све ове резултате и упоређујући их са оним који се постижу при раду са 8%-ном киселином, долази се до закључка да је најбоље третирати овај лимонит проткан азуритом са 8%-ном сумпорном киселином, јер се њоме преводи у раствор највећи део бакра, добијају се раствори са преко 20 гр. Си по 1 л., а количина гвожђа после једне екстракције држи се знатно испод 1 гр. по 1 л. Са 10%-ном сумпорном киселином није рађено из разлога што се практично за исто време са киселином веће концентрације па чак и већег односа према баку



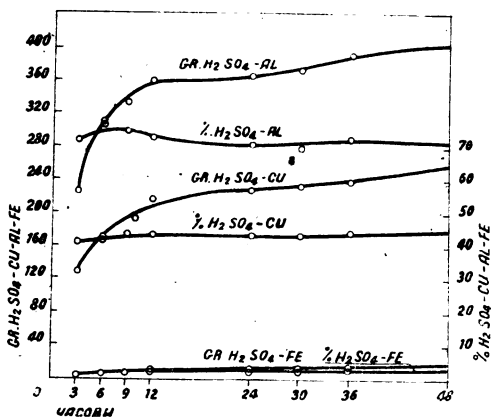
од као најповољнијег изабраног од 2 : 1, не би могли за бакар постићи знатно бољи резултати, него би се само непотребно повећале количине и алуминијума и гвожђа у раствору. Може се претпоставити да би се са том већом концентрацијом киселине могла постићи и пре 48 часова скоро потпуна екстракција бајра, али би добитак у времену био учињен врло сумњивим неминовно већом количином гвожђа у раствору, што би отежало даљу прераду добивених раствора.

У таб. 6 и графички на сл. 5 приказан је удео појединих испитиваних метала у утроску киселине.

Таблица 6.

Утросак  $H_2SO_4$  у гр. и % на Cu, Fe, Al са временом

Часови	гр. $H_2SO_4$ на Cu	гр. $H_2SO_4$ на Fe	гр. $H_2SO_4$ на Al	% $H_2SO_4$ на Cu	% $H_2SO_4$ на Fe	% $H_2SO_4$ на Al	Укупно % $H_2SO_4$
3	130,4	4,71	227,6	41,22	1,49	71,90	114,6
6	170,7	7,66	309,8	42,07	1,87	76,37	120,3
9	194,7	9,76	334,4	43,62	2,18	74,90	120,6
12	216,5	12,21	359,0	43,86	2,47	72,72	119,0
24	228,4	13,55	367,6	43,88	2,60	70,63	117,1
30	233,3	15,18	374,0	43,56	2,83	69,83	116,2
36	239,0	16,82	391,2	44,20	3,11	72,40	119,7
48	259,5	20,07	403,2	45,83	3,54	71,22	120,6



Сл. 5

Као и при ранијим израчунавањима и у овом случају појављује се знатно премашивање највиших теориских вредности, највећим делом због несигурности одређивања слободне сумпорне киселине поред  $CuSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  и  $FeSO_4$ .

Таблица 7



	Cu гр у 1 л	Fe гр у 1 л	Al гр у 1 л.	Cu %	Fe %	Al %
После 24 часа						
4	10,35	0,23	4,79	75,36	0,30	67,80
6	11,78	0,61	5,36	67,31	0,61	59,52
8	25,37	1,14	11,47	92,27	0,73	81,04
После 48 часова						
4	—	—	—	—	—	—
6	13,39	0,90	5,88	76,54	0,90	65,30
8	26,68	1,17	13,00	97,03	0,75	91,88

У таб. 7 изведене су вредности за бакар, гвожђе и алуминијум у гр. по 1 л. и у %, постигнуте после 24 часа и 48 часова лужења са око 4 %, 6 % и 8 %-ном сумпорном киселином у односу Cu : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~ 1 : 2. Ови упоредни резултати јасно показују утицај концентрације киселине и времена на искоришћавање бакра који се налази у руди и на растварање алуминијума и гвожђа.

Из свих ових испитивања може се извести закључак од опште важности да је доказано да се са сумпорном киселином одређене концентрације под погодним условима могу екстраховати секундарне бакарне руде и из лимонита, а да гвожђе и поред велике количине не пређе у раствор у количинама већим од 1 гр. Fe по 1 л. Од нарочитог значаја и можда и пресудног за хидрометалуршко искоришћавање „контакта“ је то што се количина гвожђа у раствору скоро уопште не повећава током лужења преко оних количина гвожђа које пређу у раствор већ у првом делу лужења. На тај начин остаје потпуно слободно продавање лужења по вољи, у колико то економичност у вези са већим процентуалним искоришћавањем бакра дозвољава, без обзира на количину гвожђа која ни по својој тоталној количини ни по промени са временом не чини се да уопште има дејства на могућност даље прераде лугова ни под претпоставком примене кружног процеса. Поред тога ова испитивања су показала да је азурит у лимониту у рудном материјалу „контакт“ из окана Торез и Кречана потпуно приступачан лужењу са разблаженом сумпорном киселином. У погледу времена резултати испитивања су показали да већ после приближно 36 часова прелази у раствор сав бакар који се уопште под одређеним условима

одједном може екстраховати и да даље продужавање лужења практично нема великог утицаја. Као најпогоднији однос бакра у руди и количине  $H_2SO_4$  установљен је однос 1 : 2, а из више разлога као најпогоднија показала се око 8%-на сумпорна киселина.

Раствори добивени лужењем руде под најповољнијим нађеним условима, електролизирани су на анодама од олова и катодама од танког лима од електролитичког бакра у стакленим правоугаоним посудама. За електролизу су узимане увек запремине од 1 до 2 литра електролита онаквог какав је добивен лужењем без икаквог дотеривања, тако да је било могућно издвојити електролитички из појединих проба и по 10 гр. електролитичког бакра који је даље испитиван.

Све електролизе су показале да се под познатим условима густине струје на катоди  $D_k = 0,015$  до  $0,010$  Амп./ $cm^2$  може добити из раствора са 20 до 25 гр. Си по 1 литру, поред постојећих количина гвожђа и алуминијума, са око 10 гр.  $H_2SO_4$  већ и на обичној температури изврстан кристалиничан катодни бакар, силазећи до концентрација бакра од око 16 гр. Си по 1 л. Бакар доброг квалитета добивен је и из разблаженијих раствора, са сниженом густином струје до  $D_k = 0,005$  Амп./ $cm^2$ . У читавом низу експерименталних испитивања мењајући услове рада постигнуто је у зависности од температуре, концентрације слободне сумпорне киселине и концентрације бакра издвајање бакра са утрошком енергије од 1,7 до 2,5 kWh по 1 кг. Си, што потпуно одговара познатом практичном утрошку енергије, а налази се испод вредности од око 3 kWh који се у техници троше по 1 кг. издвојеног бакра када се ради са растворима који садрже знатније количине гвожђа, нарочито у облику јона  $Fe^{+++}$ . Искоришћење струје варирао је око средње вредности од 94% између 90% и 97%, што је било практично могућно због мале концентрације  $Fe^{+++}$ .

Електролитички бакар који је добивен електролизом лугова из бакроносних лимонита садржао је 99,35% до 99,40% Си и преко тога, у зависности од услова рада.

При електролизирању добивених лугова под врло различитим условима температуре, почетне и крајње концентрације бакра, концентрације киселине и густине струје добивен је као општи резултат да се лугови добивени лужењем бакроносног лимонита тзв. „контакта“ са 6% и 8%-ном сумпорном кисе-

лином могу нормално прерадити на елементаран, кристалиничан бакар и растворе сиромашне у бакру и обогаћене слободном сумпорном киселином, који се могу без даљег дотеривања или пречишћавања употребити поново у кружном процесу за екстракцију свеже руде.

Раствори који се добијају лужењем бакроносног контакта, нарочито они добивени са 8 %-ном сумпорном киселином, могу се прерадити и на плави камен. На температури од 15° садрже чисти водени раствори на 100 гр. zasiћеног раствора 16,2 гр.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а на 25° 18,7\*) гр. и пошто се у добивеним луговима на собној температури налази у 1 литру већ око 26 гр.  $\text{Cu}$  што одговара око 100 гр.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , то би се могло доћи до zasiћених раствора на обичној температури већ само још једним лужењем свеже руде са лугом који је поново окишељен до 8% свежеом сумпорном киселином. Тако добивени раствори би свакако садржали близу 200 гр.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по 1 л., т.ј. били би на обичној температури zasiћени. Исти раствори који по 1 л. садрже 26 гр.  $\text{Cu}$  односно око 100 гр.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , садрже и 13 гр.  $\text{Al}$  што одговара око 160 гр.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и мора се очекивати да би се при поновном лужењу свеже руде повећала и концентрација алуминијума бар толико да раствори и у погледу  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  буду на обичној температури zasiћени, јер чисти zasiћени раствори на 20° садрже у 1 л. 266 гр.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .\*\* На тај начин би наступиле тешкоће око одвајања чистог плавог камена од хидратисаног алуминијум-сулфата, које би се само засебним поступцима могле заобићи, што доводи у питање целисходност и економичност издвајања плавог камена из ових раствора. Око 5,5 гр.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  који се налазе у раствору одговарају количи од око 1 гр.  $\text{Fe}$  не би утицали на издвајање плавог камена с обзиром да чисти zasiћени раствори садрже на 20° 210 гр.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,\*\*\*) те би према томе и при вишеструкој употреби матичних лугова у кружном процесу концентрација гвожђа-сулфата у раствору остајала далеко испод концентрације, која омета кристализацију бакар-сулфата.

Да ли би се раствори добивени лужењем ове руде употребили за електролитичко добијање металног бакра или за до-

\*) Chem. Taschenbuch, II, 275, таб. 90. \*\*) Chem. Taschenbuch, II, 280, таб. 120. \*\*\*) Chem. Taschenbuch, II, 283, таб. 137.

бијање плавог камена или би се оба поступка комбиновала, зависи од потреба и добрим делом од економских услова. По свему изгледа да би комбиновање оба поступка имало предности и најбоље задовољило и техничке и економске услове и једно-времено одговорило стварним потребама.

### Извод

У циљу непосредног добијања металног бакра из руда електрометалуршким путем, испитан је лимонит импрегнисан азуритом, који се као „контакт“ налази у знатним количинама у окнима Торез и Кречана у Мајдан-Пеку. Просечна проба овог лимонита из 40 тона руде садржавала је 5,5% Cu, 31,37% Fe и 2,84% Al. (Таб. 1).

Проблем који је узет у решавање састојао се прво у томе да се принципијелно утврди да ли се бакроносни лимонити могу уопште лужити а да у раствор при томе не пређу толике количине гвожђа које би онемогућавале даљу прераду добијених екстракта, и друго у томе да се испита могућност превозиња бакра у раствор из овог рудног материјала и нађу услови за што потпуније његово екстраховање, у што краћем времену са разблаженом сумпорном киселином.

Иситњена руда третирана је по 24 часа са разблаженом сумпорном киселином различитих концентрација и то у односима Cu : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> као приближно 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. У таб. 2 приказани су резултати добивени лужењем по 100 гр. иситњене руде са око 4%-ном и око 8%-ном сумпорном киселином, подешавајући однос бакра у употребљеној руди према сумпорној киселини у раствору као 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. У истој табlici наведене су и количине слободне киселине после лужења и удео који је сваки од три карактеристична метала - Cu, Fe и Al - имао у утроску сумпорне киселине за време лужења.

Најбољи резултати добивени су лужењем руде са око 8%-ном сумпорном киселином у односу Cu : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 1 : 2.

На основу ових резултата третирана су 2 кг. руде са одговарајућом количином око 8%-не киселине 48 часова и студирани утицај времена. Постигнути резултати приказани су у табlici 3, а сл. 2 претставља графички ток процеса лужења изражен карактеристичним металима и утроском сумпорне киселине.

У таб. 4 изложен је приближно у грамовима и у процентима део сумпорне киселине који је утрошен за растварање појединих метала, а на сл. 3 приказан је графички однос утрошка и његова промена са временом.

Ради детаљнијег испитивања овог рудног материјала третирана су 4 кг. руде и са око 5,5%-ном сумпорном киселином у истом односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1 : 2$ , за време од 48 часова. У таб. 5 приказани су постигнути резултати, а ток лужења показује сл. 4.

У таб. 6 и графички на сл. 5 приказан је удео појединих метала који су испитивани, у утрошку киселине.

У таб. 7 изведене су вредности за бакар, гвожђе и алуминијум у гр. по 1 л. и у %, постигнуте после 24 часа и 48 часова лужења са око 4%, 6% и 8%-ном сумпорном киселином у односу  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1 : 2$ .

Из свих ових испитивања може се извести закључак од опште важности да је доказано да се са сумпорном киселином одређене концентрације под погодним условима могу екстраховати секундарне бакарне руде и из лимонита, а да гвожђе и поред велике количине не пређе у раствор у количинама већим од 1 гр. Fe по 1 л. Од нарочитог значаја и можда пресудног за хидрометалуршко искоришћавање „контакта“ је то што се количина гвожђа у раствору скоро уопште не повећава током лужења преко оних количина које пређу у раствор већ у првом делу лужења. Поред тога ова испитивања су показала да је азурит у лимониту у рудном материјалу „контакт“ из окана Торез и Кречана потпуно приступачан лужењу са разблаженом сумпорном киселином. У погледу времена резултати испитивања су показали да већ после приближно 36 часова прелази у раствор скоро сав бакар који се уопште одједном може екстраховати и да даље продужавање лужења практично нема великог утицаја. Као најпогоднији однос бакра у руди и количине  $\text{H}_2\text{SO}_4$  установљен је однос 1 : 2, а из више разлога показала се као најпогоднија око 8%-на сумпорна киселина.

Раствори добивени лужењем руде електролизирани су на анодама од олова и катодама од електролитичког бакра. При електролизирању лугова под врло различитим условима температуре, почетне и крајње концентрације бакра, концентрације киселине и густине струје добивен је као општи резултат да се лугови добивени лужењем бакроносног лимонита тзв. „контакта“ са 6% и 8%-ном сумпорном киселином могу нормално прера-

дити електролизом на елементаран, кристалиничан катодни бакар и растворе сиромашне по баку и обогаћене сумпорном киселином, који се могу без даљег дотеривања или пречишћавања употребити поново у кружном процесу за екстракцију свеже руде.

Прерада добивених раствора на плави камен могућна је у принципу уз још једно окишељавање њихово до 8% слободне сумпорне киселине и поновно лужење свеже руде, што би довело до засићености раствора у погледу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  на обичној температури. Тешкоће при кристализацији плавог камена причињаваће би знатне количине алуминијум-сулфата у растворима.

Београд, Технички факултет Универзитета  
Завод за физичку хемију и Електрохемију

## Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays.

### I. Les limonites cuprifères de la Serbie orientale

par

Panta S. Tutundžić

### Résumé

La limonite, imprégnée d'azurite, qui se trouve sous forme de contact en des quantités considérables dans les puits Toréz et Krečana à Maïdan-Pek, a été examiné pour étudier les possibilités d'obtenir du minerai, d'une façon directe, par voie électrométallurgique, du cuivre métallique. La moyenne de 40 tons de cette limonite contenait 5,5% Cu, 31,37% Fe et 2,84% Al (tab. 1).

Le problème à résoudre était d'abord de constater si l'on peut, en principe, soumettre les limonites cuprifères à un épuisement par voie humide de façon que le fer ne se dissolusse pas en des quantités qui rendrait impossible le traitement ultérieur des solutions obtenues. Il fallait, ensuite, examiner s'il était possible de dissoudre le cuivre de ce minerai, avec de l'acide sulfurique dilué, aussi complètement que possible, dans le plus court délai de temps.

Le minerai pulvérisé a été traité pendant 24 heures avec de l'acide sulfurique de concentrations différentes. La relation  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4$  était à peu près 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 3. Nous apportons dans le tableau 2 les résultats obtenus par le traitement de 100 grs. de minerai pulvérisé avec de l'acide sulfurique à 4% et 8% respectivement. On procédait de façon que la relation entre le cuivre dans le minerai

utilisé et l'acide sulfurique dilué soit 1 : 1, respectivement 1 : 2 et 1 : 3. Dans le même tableau nous citons aussi les quantités d'acide libre après le traitement du minerai et la répartition de la consommation de l'acide sur les métaux principaux—Cu, Fe et Al—dans la solution obtenue.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en traitant le minerai avec de l'acide sulfurique de 8% dans la relation  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ .

En partant de ces résultats on a traité 2 kgs. de minerai avec la quantité correspondante d'acide de 8% pendant 48 heures pour étudier l'influence du temps. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3, pendant que la fig. 2 représente le cours graphique du traitement des métaux caractéristiques et la consommation de l'acide sulfurique.

Le tableau 4 représente d'une façon approximative, en grs. et en pour-cents, la part de l'acide sulfurique consommé pour chaque métal séparément, tandis que la fig. 3 représente le cours graphique de la consommation de l'acide et sa variation avec le temps.

Pour des recherches plus détaillées on a traité, pendant 48 heures, 4 kgs. du minerai aussi avec de l'acide sulfurique d'à peu près 5,5% dans la même relation  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ . Le tableau 5 représente les résultats obtenus; le cours du traitement est représenté dans la fig 4.

Le tableau 6 et le diagramme 5 représentent la consommation de l'acide, répartie sur les métaux respectifs.

Dans le tableau 7 on a rapporté les quantités de cuivre, de fer et d'aluminium en grs. par litre et en pour-cents réalisés après 24 et 48 heures de traitement avec de l'acide sulfurique de 4%, 6% et 8% respectivement, dans la relation  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ .

Toutes ces recherches nous permettent de conclure, ce qui est d'une validité générale, qu'on peut extraire, dans des conditions favorables, aussi de la limonite les minerais secondaires de cuivre sans que le fer passe en solution en des quantités supérieures à 1 gr. par litre quoique la teneur de ce dernier soit grande dans le minerai traité. D'une importance particulière, peut-être décisive, pour l'utilisation hydrométallurgique du minerai, trouvé sous forme de contact, est le fait que la quantité de fer en solution n'augmente presque pas du tout au cours du traitement par rapport aux quantités dissoutes pendant la première partie du traitement. À part cela, ces recherches démontrent que l'azurite contenue dans la limonite du minerai trouvé sous forme de contact dans les puits Torèz et Krečana,



est accessible au traitement par voie humide avec de l'acide sulfurique dilué. En ce qui concerne la durée du traitement, les résultats prouvent que déjà après environ 36 heures, presque tout le cuivre qu'on peut dissoudre avec un seul traitement, se trouve en solution et qu'un traitement prolongé n'influence pas de beaucoup le résultat définitif. On a constaté que la relation la plus favorable, entre le cuivre du minerai et la quantité de l'acide sulfurique utilisée était 1 : 2, et que, pour plusieurs raisons, la concentration de l'acide sulfurique devait être de 8%.

Les solutions obtenues par le traitement cité plus haut, ont été électrolysées avec des anodes en plomb et des cathodes en cuivre électrolytique. Les électrolyses ont été exécutées dans des conditions différentes soit de température, de concentrations initiales et finales du cuivre, de concentration de l'acide et de la densité du courant électrique. Ces expériences ont relevé le résultat général qu'on peut séparer par électrolyse le cuivre des solutions obtenues par traitement par voie humide, avec de l'acide sulfurique de 6% et 8%, des limonites cuprifères des ci-nommés contacts. En plus les liqueurs électrolysées, pauvres en cuivre et enrichies en acide sulfurique, peuvent être utilisées de nouveau, sans additions ou épurations préalables, dans un procédé circulaire, pour le traitement de minerai frais.

Les solutions obtenues par le traitement du minerai à l'acide sulfurique peuvent aussi servir pour l'obtention directe de sulfate de cuivre après avoir été acidulées jusqu'à une concentration de 8% d'acide sulfurique libre et un traitement répété du minerai frais, ce qui apporterait une saturation de la solution par rapport à  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à température normale. Des quantités considérables de sulfate d'aluminium créeraient des grandes difficultés à la cristallisation du sulfate de cuivre.

Beograd, Faculté technique de l'Université  
Institut de chimie physique et d'électrochimie.

Primljeno 9.10.1946.

# Испитивање домаћих плодова у погледу садржаја витамина „С“.<sup>1)</sup>

О Д  
Р. Бесарића и И. Риковског

## 2 Саопштење

### 1. Дудиња. (*Fructus Mori, Moraceæ*).

Постојбина дуда (овећег цбуна или дрвѐта) је крајњи Исток (Јапан и Кина), Средња Азија (Туркестан), Иран и Турска, одакле је у XIII веку пренет у Европу, где успева у земљама умереног појаса. Постоји преко 10 врста дудова од којих су најглавнији: бели, црни и црвени дуд (чија је постојбина југоисточна Северна Америка).

Цветови дуда су зеленкасти, једнополни, једнодоми или дводоми. Мушки цветићи су маце, цилиндрично продужени, са петељком. Женске цвасти су јајастог облика; перигон је са 4 дела испочетка слободних, доцније за време зрења меснато набубрелих који се склапају, израшћујући у сочну масу и тиме цела цваст постаје сложен (привидан) плод - дудиња.

О садржају витамина С у дудињама нема података у литератури. Да би утврдили да ли дудиње садрже витамин С и у којој количини, предузели смо испитивања домаћих дудиња и то: белих, црвенкастих, црних и тзв. „шан“-дудиња.

Само хемиско испитивање и одређивање витамина С извршено је помоћу редоксиндикатора 2,6 — дихлорфенолиндофенола

---

<sup>1)</sup> У следећем узети су за испитивање на њихов садржај витамина С само они домаћи плодови за које се у литератури (домаћој и страниј) није могло утврдити да су до сада били испитивани у овом правцу од других аутора. <sup>2)</sup> 1 Саопштење види у Гласнику Хем. Друштва Кр. Југ., 10, св. 3 и 4, (1939).

по методи Tillmans<sup>3)</sup> и то кад год је било могуће вршено је титровање двоструко (ради контроле) — на плаво и црвено. У исвесним случајевима, услед врло затворене боје сока, покушано је одређивање помоћу нитробензол-методе, но она у овом случају није дала задовољавајуће резултате. Исто тако и замена нитробензола помоћу мешавине (1 : 1) толуола и амил-алкохола по L. S. Lanke<sup>4)</sup> остала је без резултата. У исвесним случајевима сок дудиња био је тако мрко обојен, да се титровање уопште није могло обавити.

Поступак при одређивању витамина С био је следећи: дудиње (зреле или незреле) цеђене су кроз густо сито и сок, уз претходан додатак засићеног раствора Na-ацетата одн. конц. сирћетне киселине, подвргнут директном титровању у струји CO<sub>2</sub>. Зелене и полузреле дудиње су претходно уситнене и искувавене помоћу 0,2% сирћетне киселине а даље поступано онако како је у горенаведеној методи описано.

#### А) Беле дудиње (*Fructus Mori albae*).

Дрво осредње висине. Лишће срцасто или јајасто, цело или зупчато. Перигон ободом гладак. Плод насађен на дугачку петељку, бео, често са једне стране црвенкаст но (ретко) некад и црн, укуса отужно-слатког. Култура је белог дуда знатна у области умереног појаса ради његовог лишћа које служи за исхрану гусеница (свилене бубе). Дрво је жућкасте боје и налази примене за израду намештаја а и за друге сврхе. Плод се употребљава за јело као и за справљање сирупа, алкохолног пића и сирћета.

Испитивања. Испитивања су извршена са дудињама (из Београдских вртова) полузрелим и сасвим зрелим да би се утврдило како се при сазревању плодова креће у њима количине витамина С.

#### Беле дудиње I.

а) Дудиње готово зреле но још чврсте.

Просечна тежина плода 1,56 гр., укуса сладуњавог. Количина протиснутог сока износи око 80% од тежине плода. Реакција сока на лакмус слабо кисела. У 1 см<sup>3</sup> сока има 0,011 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,004 мгр. витамина С.

<sup>3)</sup> Z. F. Unters. Lebensmittel, 54, 33 (1927); Гласник Хем. Друштва Кр. Југ. 10, 142 (1939). <sup>4)</sup> Chem. Zbt. 1941/1, S. 794.

б) Дудиње потпуно зреле, меке.

Просечна тежина плода 2,17 гр., укуса отужно-слатког. Количина протиснутог сока износи око 85% од тежине плода. Реакција сока на лакмус слабо кисела. У 1 см<sup>3</sup> сока има 0,011 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,012 мгр. витамина С.

Беле дудиње II.

Плодови потпуно зрели, укуса слатког. Просечна тежина плода 1,22 гр. Количина протиснутог сока износи око 86% од тежине плода. Реакција сока врло слабо кисела. У 1 см<sup>3</sup> сока има 0,014 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,012 мгр. витамина С.

Беле дудиње III.

Плодови потпуно зрели, укуса отужно-слатког. Просечна тежина плода 1,4 гр. Количина протиснутог сока износи око 86% од тежине плода. У см<sup>3</sup> сока има 0,012 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,010 мгр. витамина С.

Б) Црвенкасте дудиње.

Стабло, лишће и остало у свему слично белом дуду. Дудиње полузреле су црвенкасто-шарлах боје, зреле љубичасто-мркоплаве, презреле готово црне боје.

Испитивања. Испитивања су извршена на дудињама (из Београдских вртова) и то полузрелим, зрелим и презрелим.

а) Дудиње полузреле, чврсте, црвенкасте боје.

Просечна тежина плода 1,5 гр., укуса слабо слатког. Количина протиснутог сока износи око 80% од тежине плода. Сок прљаво ружичасте боје, реакције јасно киселе. У 1 см<sup>3</sup> сока има 0,047 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,038 мгр. витамина С.

б) Дудиње зреле, чврсте, боје црвене са љубичастом ниансом.

Просечна тежина плода 2,8 гр., укуса слатког. Количина протиснутог сока износи око 80% од тежине плода. Сок је отвореније црвене боје, реакције слабо киселе. У 1 см<sup>3</sup> сока има 0,132 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,106 мгр. витамина С.

в) Дудиње презреле, меке, боје љубичасто-црне.

Просечна тежина крупнијих плодова била је око 4 гр., ситнијих око 1,75 гр. укуса слатког. Количина протиснутог сока износила је око 88% од тежине плода. Сок затворено прљаво-црвене боје, реакције врло слабо киселе. У 1 см<sup>3</sup> сока нађено је 0,188 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,165 мгр. витамина С.

### В) Црне дудиње. (*Fructus Mori nigrae*).

Дрво развијеније и више (до 15 м. висине) но белог дуда. Лишће срцасто-јајасто ободом зупчато, рапаво, са горње стране затворено зелене боје, са доње стране и маљаво. Перигон је ободом трепљив, плод насађен на кратку петељку, сјајан, пурпурно-црн или црн, готово два пута већи но онај белог дуда, укуса пријатно слатко-накиселог. Култура црног дуда (бар у Европи) је старија но белог дуда. Лишће његово није погодно за исхрану свилене бубе. Дрво се такође може употребити у столарији а кора корена налази примене у народној медицини као средство против пантљичаре. Највећу употребу налази његов сочао и укусан плод; исти се употребљава за јело (као воће), за справљање алкохолних пића (*vinum moratum*), пекмеца итд.

Испитивања. Ове дудиње (из вртова са Топчидерског брда) испитиване су у потпуно зрелом стању.

#### Црне дудиње I.

За испитивање узимана је мешавина зрелих и презрелих плодова; плодови су укуса слатко-накиселог. Просечна тежина плода износила је 1,25 гр. Количина протиснутог сока износила је око 80% од тежине плода, реакције слабо киселе. Сок густе конзистенције; стајањем мења боју из прљаво мрко-црвене у прљаво црвену са љубичастом ниансом. За титровање узиман је по 1 см<sup>3</sup> сока и додавано по 2 см<sup>3</sup> воде. Титровано је на плаво. У 1 см<sup>3</sup> сока има 0,15 мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,12 гр. витамина С.

#### Црне дудиње II.

Испитивани су крупни плодови просечне тежине 3,6 гр. (највећи плодови били су тешки 5,5 гр.), укуса слатког. Количина протиснутог сока износила је око 89% од тежине плода, реакције врло слабо киселе; боја сока била је прљаво затворено-љубичаста. Титрација није успела због интензивно затворене боје сока (и поред разблаживања са водом).

#### Г) Шан дудиње.

Овај дуд је (по Панчићу) врста црног дуда. Спољашношћу личи стабло и лишће знатно на оно црног дуда. Плод је полу; зрео црвен као кармин, зрео има модро-љубичасто-црну боју; укуса је врло пријатног, накисело-слатког и сматра се као најцењенији међу дудињама. Култура шан-дуда (бар код нас) је

слабо развијена, многи за њега и не знају. Плод се употребљава за јело (као воће), сок његов за бојење алкохолних пића, преврео сок као алкохолно пиће (вино). Цели плодови се употребљавају за справљање пекмеза, мармеладе и др. Као што ће се из доленаведених података видети, шан-дудиње садрже највећу количину витамина С међу дудињама па једно стога а и собзиром на њихов фини укус, требало би култури овога дуда код нас обратити већу пажњу,

Испитивања. Испитивања, и у овом случају, извршена су са плодовима (убраним из вртова на Топчидерском брду), разне зрелости да би се утврдило кретање количине витамина С у њима према стању зрелости.

а) Шан-дудиње сасвим зелене.

Просечна тежина плода износила је 1 — 2 гр. За титровање је спремљен екстракт кувањем са 0,2% сирћетном киселином у току од 10 мин. Титровано је на плаво. У 1 гр плода утврђено је око 0,064 мгр. витамина С.

б) Шан-дудиње полузреле, кармин-црвене боје.

Просечна тежина плода износила је 3 гр., укуса јако киселог. Количина протиснутог сока износила је око 86% од тежине плода. Боја сока винско-црвена. Титровано је на плаво. У 1 см<sup>3</sup> сока утврђено је 0,96. мгр. витамина С; у 1 гр. плода 0,083 мгр. витамина С.

в) Шан-дудиње полузреле, затворено црвене боје.

Просечна тежина плода била је 3,5 гр., укуса на киселог. Количина протиснутог сока износила је око 88,5% од тежине плода. Сој је имао кармин-црвену боју. Титровано је на плаво. У 1 см<sup>3</sup> сока било је око 0,16 мгр. витамина С; у 1 гр. плода око 0,14 мгр. витамина С.

г) Шан-дудиње зреле и презреле, боје мрко црвено-црне.

Просечна тежина плода била је 4,5 гр., укуса слатког слабо на киселог. Количина протиснутог сока износила је око 91% од тежине плода, Боја сока затворено кармин-црвена, реакције слабо киселе. Титровано је на плаво. У 1 см<sup>3</sup> сока утврђено је око 0,26 мгр. титамина С; у 1 гр. плода 0,24 мгр. витамина С.

Закључак. Напред наведена испитивања показују: 1) да дудиње садрже витамина С у променљивим количинама; 2) највећу количину витамина С садрже шан-дудиње и црне дудиње док црвенкасте а нарочито беле дудиње садрже знатно мању

количину (око 50%; 3) да шан-дудиње са сазревањем постају све богатије витамином С; 4) да се дудиње, нарочито шан-дудиње, могу корисно употребити као снабдевачи људског организма витамином С.

## 2. На р. (*Fructus punicae granati* Z., *Punicaceae*).

Постојбина нара је западна Азија (Туркестан, Бухара, Иран) но успева и у земљама Средоземног базена (Палестина, Турска, Грчка и др.) а такође у Македонији, Црној Гори и Далмацији.

Нарово дрво расте као џбун или омање дрво; цвета великим, скерлетноцрвеним цветовима. Зрнасти плод је у виду јабуке, пречника 6 — 12 см., обложен споља грубим, кожастим, зеленкастожућкастим; нешто руменим или крвавоцрвеним омотачем. Унутрашњост плодова подељена је са две, ређе три диафрагме, на „спратове“. Спратови су даље издељени ламелама на преграде („фахове“). Ових има на горњем спрату 5 — 9 т.ј. колико је било чашичних листића, док доњи спрат (један или два) садрже обично половину тога. У унутрашњости плода налази се многобројно семење причвршћено уз диафрагме и ламеле. Семење је дугуљасто, ћошкастог облика, покривено пурпурно-црвеним или ружичастим, прозирним, сочним епителом, укуса киселог или слатког (према стању зрелости плода) који благо адстрингује.

Хемиски састав појединих делова наровог дрвета, цвета и плода је различит. Тако кора дрвета, грана и корена садржи поред осталих, нормалних састојака дрвета, и четири (по неким изворима пет) алкалоида: пелетиерин, псеудопелетиерин, изопелетиерин и метилизопелетиерин (по некима и метилпелетиерин). Садржај алкалоида креће се из међу 0,18 — 3,75% (просечно 0,2 — 0,5%). Кора корена садржи 50 — 100% више алкалоида но кора осталих делова дрвета. Несс и сарадници су утврдили, да се у 1 кг. коре садржи: 1,8 гр. псеудопелетиерина. Сем тога кора садржи и око 25% штавских материја, на које су поменути алкалоиди вероватно везани. Кора гранатовог дрвета је официнелна у многим фармакопејама (па и у југословенској) као средство против цревних црва. Делујући алкалоиди су пелетиерин и изопелетиерин.

Цветови нара, ако се пажљиво суше, садржавају и у осушеном стању своју лепу црвену боју. Исти су због великог садржаја штавских материја такође официнелни у извесним фармакопејама и служе као врло добар адстрингенс.

За нас је од највећег интереса био плод. Његов састав је по König-у, б) следећи: 79,29% воде, 11,01% инвертног шећера, 0,63% сахарозе, 1,15% масти, 1,17% азотних материја, 2,79% целулозе, 0,77% слободних киселина и 0,53% соли. Од плода отпада на зрнаца 28 — 42% на сок 36 — 61%. Сок садржи: 7,8 — 15,6% инвертног шећера, 0,4 — 0,5% (некад и до 3,4%) слободних киселина (углавном лимунове) нешто мало јабучне) а поред њих по Allen и Tankard-у 7) и око 0,005% борне киселине као и 0,28% соли.

Омотач (кора) плода садржи око 27,5% штавских материја, 0,9% смола, 34,2% гумастих материја а остатак чини гална киселина. У извесним фармакопејама кора је официнелна (као антелминтикум), мада у литератури нигде није наведено да иста садржи алкалоиде. Предузета квалитативна испитивања<sup>9)</sup> нису могла утврдити присуство алкалоида ни у соку, ни у семењу као ни у кори са ламелама.

Семење плода садрже: 35% воде, 6,85% масти, 12,6% скроба, 22,4% целулозе, 9,24% азотних материја и 1,54% соли.

Као што се из предњег види, плод нара је са хемиске стране доста добро испитан. С обзиром да се он употребљава као воће (негде и као фино десертно воће) од интереса је било испитати да ли се у њему налази витамин С као и у коликој количини. Ово испитивање је било, углавном, предмет овога рада.

За испитивање витамина С употребљени су нарви из Црне Горе, Херцеговине и Јужне Србије. Испитивања су извршена титровањем помоћу 2,6 — дихлорфенолиндофенола на начин како је то описано при испитивању шипака<sup>10)</sup>.

а) Испитивање црногорског нара. Тежина испитиваног плода износила је око 150 гр.; тежина појединих, јасноцрвено обојених зрнаца плода око 0,2 гр.. Количина сока износила је око 75% тежине зрнаца; сок јако киселог укуса. утврђено је да 1 см<sup>3</sup> сока садржи 0,12 мгр. витамина С.

<sup>6)</sup> König, Chem. d. Nahr. u. Genussm. Bd. 1, 842. <sup>7)</sup> Allen u. Tankard Zt. f. Unt. Nahr. u. Genussm. 9,3:2 (1905). <sup>8)</sup> Ljekovito bilje, F. Kušan, Zagreb 1938; Précis de matières médicales, Z. Planchon, Paris 1928; R. Jaretzky, Lehrb. d. Pharmakognosie.

<sup>9)</sup> Испитивања извршила Б. Христић-Михајловић, Држ. хем. лабораторија. <sup>10)</sup> Помоћу нитробензол-методе, види Гласник Хем. друштва Кр. Југ. 10, 142 (1939).



Други плод из исте партије остављен је да стоји месец дана у соби а затим подвргнут испитивању. Сок је био такође киселог укуса, јасноцрвене боје; у 1 см<sup>3</sup> сока утврђено је 0,085 мгр. витамина С. Семење (преостало после цеђења зрнаца) садржало је 0,18 — 0,24 мгр./гр. витамина С. Кора (омотач плода) која је услед лежања била изгубила доста воде, садржала је 2,1 мгр./гр. витамина С. Даље испитане су и меснатожуто обојене преграде (ламеле) из унутрашњости плода и при том утврђено да исте садрже 2,4 мгр. витамина С. Затим испитани су омотач и ламеле заједно (после лежања 7 дана у соби) и утврђено да садрже 2,2 мгр. витамина С. Иста та кора (заједно са тим преградама) после лежања од 3 недеље у соби садржала је у 1 гр. 2,6 — 2,7 мгр. витамина С. Испитивање је поновљено после 10 дана и при том утврђено да иста материја садржи 2,6 мгр. витамина С.

б) Испитивање херцеговачког нара. Тежина појединих зрнаца плода износила је око 3 гр. са око 80% сока ружичасте боје, слатког укуса. Титрацијом је утврђено да се у см<sup>3</sup> садржи 0,17—0,18 мгр. витамина С. Семење, ослобођено сока, садржало је 0,17 — 0,22 мгр. витамина. Испитивани су такође и омотач плода и ламеле (потпуно суве) и утврђено а први садржи 0,83 — 0,88 мгр. витамина С, ове последње 0,77 — 0,83 мгр. витамина С.

в) Испитивање јужносрбијанског нара

1. Плод ситан, тежак око 90 гр., услед дужег лежања у почетном стадијуму ферментовања. Просечна тежина зрнаца плода 0,15 гр.; од овога отпада 63% на сок а 37% на семење. Сок ружичасте боје, слабо киселог укуса, садржи 0,07 мгр. витамина С/см<sup>3</sup>. Кора са ламелама (обе непотпуно суве) садрже 0,7 мгр. витамина С.

2. Плод тежак око 100 гр.. Просечна тежина зрнаца плода 0,17 гр.; од овог отпада 60% на сок, 40% на семење. Сок је јасно црвене боје, укуса киселог, садржи 0,05 мгр. витамина С/см<sup>3</sup>. Кора непотпуно сува са ламелама свежим жућкастобеле боје садржи 0,5 мгр. витамина С.

г) Кора нара (дрога). Материјал узет из апотеке Ђ. Садржи помешано кору плода, ламеле и семење. Екстраховање је извршено да 0,2% сирћетном киселином; екстракт мрке боје. Утврђено је да 1 гр. материје садржи око 1 мгр. витамина С.

З а к љ у ч а к. Из предњих испитивања види се да: 1) плод наровог дрвета садржи витамин С у променљивим количинама; 2) најмање витамина садржи сок т. ј. онај део плода који се употребљава за јело; 3) семење садржи, без обзира на порекло и стање зрелости плода, приближно исте количине витамина С; 4) највише витамина С садрже преграде (диафрагме) и омотач плода но и ту постоје осетне разлике у садржају витамина, према пореклу, стању зрелости плода и др.. Према томе вредност плода нара као снабдевача људског организма витамином С била би доста добра, ако би се искоришћавали већи и зрелији плодови <sup>11</sup>.

3). К л е к а (вења — *Fructus juniperi communis L., Cupressaceae*).

Џбун или ониско дрво клеке расте готово у целом умереном па и деловима ладног појаса. Код нас успева нарочито добро на планинама југозападне Србије. Приликом плођења гради се привидан плод — бобица, која у години оплођења остаје зелена а тек следеће године сазри и добија карактеристичан мирис и плавољубичасту боју.

Плод — бобица је лоптастог облика, пречника 7 — 9 мм., боје затворено љубичастоплаве до мркоцрне, укуса најпре ароматично сладећег, доцније нагорког. Месо плода је трошно или сунђерасто; у њему се налазе три дугуљасте, јајасте и врло тврде семенке у чијим су љускама смештени судови јајастог облика са секретом у виду лепљивог уља.

Хемиски састав плода клеке је приближно следећи: 0,2 — 2% етерских уља, 30% инвертног шећера, 1,3% смоле, 3% минералних материја, даље гумастих материја и разних киселина као и горка материја јуниперин. О садржају витамина у клеки нема података у литератури.

Предмет наших испитивања био је да утврдимо, да ли бобице клеке садрже витамин С и у коликој количини. У ту сврху вршена су испитивања на клеки свежој као и сувој (старој), у оба случаја непознатог порекла. Начин испитивања био је исти као и код шипака. <sup>12)</sup> Резултати испитивања су следећа:

<sup>11)</sup> Треба имати у виду да је наров плод од 100 — 150 гр. тежине релативно мали плод; већи плодови теже по 200 — 300 па и више гр. па према томе садрже и већу (око 25 — 30 — 40 мгр.) количину витамина С.

<sup>12)</sup> Loc. cit.

а) Клека овогодишња. Бобице мркоплаве, мекане, просечне тежине 0,14 гр.; садрже 0,35 мгр./гр. витамина С.

б) Клека стара 1 год. Бобице мркоплавичасте, тврде, просечне тежине 0,12 гр. садрже 0,22 мгр/гр витамина С.

в) Клека стара 1 год. Бобице мрко, суве, тврде, просечне тежине 0,07 гр.; садрже 0,19 мгр./гр. витаминна С.

г) Клека стара више година. Бобице плавичасто-мркоцрне, суве, тврђе, просечне тежине 0,11 гр., чуване у затвореном стакленом суду. Садрже. 0,19 мгр./ гр. витамина С.

Закључак. Горњи резултати показују да: 1) клека садржи мање количине витамина С; 2) највећу количину витамина С садрже свеже бобице; 3) уколико су бобице старије, не смањује се знатно количина витамина.

Истраживања витамина С у клеки вредносна у толико, што наш народ троши исту у доста великим количина као народни лек против гихта, реуме, астме а и као диуретикум (мада њено дејство на бубреге, нарочито оболеле, није без последица). За све напредпоменуте сврхе справља се инфузум (обично 1:4) и исти пије. Очигледно је, да овим напитком улази у организам, поред осталих делујућих материја, и једна већа количина витамина С.

### Извод

Испитивани су домаћи плодови на њихов садржај витамина С и то: дудиње (из Београда и околине), нариви (црногорски, херцеговачки и јужносрбијански) као и клека (вења) непознатог порекла. При том је утврђено:

1) Све врсте испитиваних домаћих дудиња садрже витамин С но у променљивим количинама и то просечно: беле 0,01 мгр., црвенкасте 0,165 мгр., црне 0,12 мгр. и шан-дудиње 0,24 мгр./гр. свежих зрелих плодова. С обзиром да поједине дудине теже просечно: код белих и црвенкастих по 1,5 гр. а код црних и шан-дудиња по 3,5 — 5 гр. излази да прве садрже по плоду око 0,2 мгр., ове последње око 1 мгр. витамина С.

Имајући у виду да потреба људског организма за витамином С износи око 50 мгр витамина С дневно значи, да би од ових других, нарочито шан-дудиња, требало унети у организам релативно малу количину (око 40 — 50 комада), па да истом буде обезбеђена потребна количина витамина С, што је врло могуће с обзиром на њихов врло пријатан укус.

2) Испитивањем нарова утврђена је, да спољна кора плода нара садржи просечно 0,8 мгр. витамина С. Меснате, жуто обојене диафрагме и ламеле које деле унутрашњост плода на одељке, садрже у једном примерку 2,4 мгр. витамина С, у другима око 0,8 мгр. па и мање. Најмање витамина С садржи сочни епител који обавија зрнаца плода. Исцеђен сок садржао је 0,7 — 0,12 — 0,18 мгр. витамина С у 1 см<sup>3</sup>. Пошто сок сачињава готово 2/3 тежине плода, то при ужитку једнога овећег плода тежине око 200 — 300 гр. уноси се соком око 22 — 25 мгр. витамина С у организам.

3) При испитивању клеке (вења) утврђено је, да свеже бобице садрже 0,35 мгр. витамина С; осушене, 1 — 2 године старе садрже просечно 0,19 — 0,22 мгр. витамина С у граму масе. С обзиром да се клека (односно њен инфузум) употребљава често као народни лек, то се тим путем уноси у организам и извесна количина витамина С.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1) Ј. Панчић, Флора Кнежевине Србије Београд 1874. 2) G. Hegi, Illustrierte Flora von Mitteleuropa, Bd III. 3) Zamler's großes Gartenlexikon, Berlin. 4) Brockhaus, Handbuch des Wissens, Leipzig 1932. 5) Церевитинов, Хемија свежих плодова и поврћа, Москва 1933. 6) R. Jeretzky, Lehrbuch der Pharmagnosie, Berlin 1937. 7) Pharmakopea jugoslavica, Beograd 1933. 8) Hager, Handbuch der pharmaceutischen Praxis, Bd. II, Berlin 1920.

### Zusammenfassung

**Untersuchung einiger einheimischer Früchte in bezug auf ihren Vitamin — C — Gehalt.**

(2. Mitteilung.)

von

R. Bessarić u. I. Rikovski.

In der vorliegenden Arbeit sind Maulbeeren (*Fructus Mori*), Granatäpfel (*Fructus punicae granati*) sowie Wacholderbeeren (*Fructus juniperis*) auf ihren Vitamin — C — Gehalt untersucht worden.

Obwohl es unter den Maulbeeren mehr als 10 Gattungen gibt, wurden von uns nur die weißen, rötlichen, schwarzen sowie die sogenannten „Schan“ — Maulbeeren zur Untersuchung herangezogen, da diese hierzulande am meisten kultiviert werden.

Bei der Untersuchung stellte sich heraus, daß alle geprüften Maulbeeren Vitamin C enthielten, jedoch in verschiedenen Mengen; diese betragen durchschnittlich für die weißen 0,01 mgr., für die rötlichen 0,16 mgr., für die kleinen schwarzen 0,12 mgr. <sup>1)</sup> Und schließlich für die „Schan“ — Maulbeeren 0,24 mgr./gr. frische, reife Früchte. Da das durchschnittliche Gewicht einzelner Früchte bei den weißen, rötlichen und kleinen, schwarzen Maulbeeren je 1,5 gr.; bei den großen schwarzen und „Schan“ — Maulbeeren ca 3,5 — 5 gr. betrug, stellt sich heraus, daß die ersten ungefähr 0,2 mg. die letzteren ca 1 mgr./Frucht enthielten.

In Anbetracht der Tatsache daß der menschliche Organismus täglich ca 50 mgr. Vitamin C benötigt, wäre eine relativ kleine Menge erforderlich (ca 40 — 50 Stück) von den großen schwarzen und „Schan“ — Maulbeeren dem Organismus zu zuführen, damit sein Bedarf an Vitamin C gedeckt werde, welche Menge in Anbetracht ihres süß — säuerlichen, angenehmen Geschmackes durchaus annehmbar wäre. Die weißen und rötlichen Maulbeeren kämen als Vitamin — C — Spender weniger in Betracht nicht nur wegen ihrer Vitaminknappheit sondern auch wegen ihres fad — süßlichen Geschmackes.

Von den Granatäpfeln gelangten zur Untersuchung diejenigen aus Crna Gora, Herzegovina bzw. Südserbien. Bei der Untersuchung von Granatäpfeln stellte sich heraus, daß die Fruchtschale durchschnittlich 0,8 — 1 mgr./gr. Vitamin C enthält. Am vitaminreichsten sind die Diaphragmen und Lamellen, die Frucht in Etagen bzw. Fächer teilen. Sie enthielten in einem Fall über 2 mgr./gr. in einem anderen etwa 0,8 mgr./gr. Vitamin C. Das saftige Epitel, das von der ganzen Frucht allein zum Genuß geeignet ist, enthält am wenigsten Vitamin C und zwar 0,12 — 0,18 mgr/cm<sup>3</sup> Saft, je nach Herkunft und Reifezustand der Früchte.

In Anbetracht der Tatsache, daß bessere Granatfrüchte ca 250 — 350 gr. wiegen sowie daß davon ca 2/3 auf den genießbaren Saft entfällt, könnte man den Granatäpfeln als Vitamin — C Versorgern des menschl. Organismus manchen Früchten gegenüber den Vorrang geben.

<sup>1)</sup> Die großen, schwarzen Maulbeeren im Gewichte von 4 — 5 gr. die wahrscheinlich vitaminreicher sind, konnten wegen ihres zu dunklen Saftes nicht untersucht werden. Die Nitrobenzolmethode sowie andere ähnliche Methoden versagten hier gänzlich.

Bei der Untersuchung von Wacholderbeeren die wahrscheinlich aus den Gebirgen S. W. Serbiens stammten ist festgestellt worden, daß heurige Früchte ca 0.35 mgr./gr. Vitamin C enthalten. Es wurden auch ältere Beeren, 1 — 2 Jahre alt, zur Untersuchung herangezogen und dabei festgestellt, daß sie, ungeachtet ihres Alters, durchschnittlich 0,19 — 0,22 mgr./gr. Vitamin C enthalten. Da Wacholderbeeren bzw. ihr Infusum hierzulande oft und gern als Volksheilmittel gegen Asthma, Rheuma, Gicht usw. verwendet werden, erhellt ihre Bedeutung als Vitamin — C — Spender.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß die chem. Untersuchung der oben angeführten einheimischen Früchte nach der Methode J. Tillmans<sup>2)</sup> mit dem Redoxindikator 2,6 Dichlorphenol — indophenol ausgeführt wurden.

Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität in Beograd.

---

<sup>2)</sup> Z. f. Unt. Lebensmittel 54, 33 (1927).

## Kemijsko istraživanje mineralne vode u beogradskom Donjem Gradu

o d

Stanka Miholića

Kao na drugim područjima medicine, tako i u balneologiji pučka medicina ide svojim putem, koji se razlikuje od metoda naučne medicine. To se vidi primjerice po tome, što je način terapijskog iskorišćavanja jedne dane vode različit, kako se to naročito lijepo vidi u Krapinskim Toplicama, gdje u neposrednoj blizini nalazimo dva uređaja: U jednom se vrši liječenje po metodama naučne balneologije, u drugom tek nekoliko koraka udaljenom, liječe se seljaci po tradicionalnoj metodi pučke medicine, koju je u najnovije vrijeme djelomice prikazao L. Trauner<sup>1)</sup>. Razlika se međutim vidi i po tome, što pučka medicina upotrebljava i takve mineralne vode, koje naučna balneologija mimoilazi ili ih što više i otklanja. Ovamo spadaju u prvom redu nitratne vode t. j. vode, koje kao glavnu sastojinu sadrže nitate, poglavito kalijev, natrijev, kalcijev i magnezijev nitrat.

Premda mnoge vode sadrže nitate u malenim količinama, vode u kojima bi nitrati sačinjavali glavni sastojak, susrećemo dosta rijetko u prirodi<sup>2)</sup>. Takove su vode nađene u Francuskoj kod Cransac-a, gdje je A. Carnot<sup>3)</sup> analizirao devet vrela, od kojih vrelo Valette sadrži 0.4197 g  $\text{NO}_3$  u kg, dok se sadržina na nitratima kod ostalih kreće između 0.328—0.0073 g  $\text{NO}_3$  u kg, u Portugalu, gdje je u vrelo kod Ericeire Ch. Lepierre<sup>4)</sup> našao 0.4997 g  $\text{NO}_3$  u kg, u Njemačkoj, gdje glavno vrelo u Saidschitzu<sup>5)</sup> sadrži 2.740 g  $\text{NO}_3$  u kg, a Kose-ovo vrelo 0.8608 g u kg, dok je koncentracija nitratjona u Wilhelmovom vrelo u Driburgu<sup>5)</sup> 0.2233 g  $\text{NO}_3$  u kg, u Austriji gdje terma u Häringu<sup>6)</sup> sadrži 0.0396 g  $\text{NO}_3$  u kg, a Wolfseggerovo

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Rheumaforsch. 2, 230 (1939). <sup>2)</sup> F. W. Clarke, The Data of Geochemistry. 5. izd. Washington 1924. str. 197. <sup>3)</sup> Compt. rend. 111, 192 (1890). <sup>4)</sup> Compt. rend. 173, 783 (1921). <sup>5)</sup> Dietrich-Kaminer, Handbuch der Balneologie. Sv. I. Leipzig. 1916. Sh. 262 <sup>6)</sup> Österr. Bäderbuch. Wien 1928. str. 155

vrelo u Wellsu prema analizi H. Ducke-a<sup>7)</sup> 0.0146 g NO<sub>3</sub> u kg. U Hrvatskoj sadrži sumporno vrelo u Splitu prema analizi E. Glazera<sup>8)</sup> 0.2647 g NO<sub>3</sub> u kg. U Indiji analizirao je R. Haines<sup>9)</sup> niz vrela, od kojih dva u mjestu Nasik u pokrajini Bombay sadrže 1.728 i 2.601 g NO<sub>3</sub> u kg. I u Sjevernoj Americi nađena su vrela bogata na nitratima. Tako u mjestu Cherrydale u državi Virginia prema analizi J. K. Haywood-a i B. H. Smith-a<sup>10)</sup> i na nekoliko mjesta u državi Massachusetts prema analizi W. W. Skinner-a<sup>11)</sup>.

Najpoznatiji pak predstavnik nitratnih voda nesumnjivo je sveto vrelo Zemzem u Meki, koje prema analizi P. Van Romburh-a<sup>12)</sup> sadrži 0.8506 g NO<sub>3</sub> u kg, a koju je pučka medicina od davnine upotrebljavala u terapeutske svrhe.

U red nitratnih voda spada i voda u beogradskom Donjem Gradu, koja se spominje već g. 1719., ali se nesumnjivo upotrebljavala i prije. Vjerojatno je, da su ju počeli upotrebljavati Turci, pošto i po svom okusu i svojim svojstvima naliči na vodu vrela Zemzem, a kako danas znamo, odgovara joj i svojim kemijskim sastavom. Da je terapeutska upotreba vode došla sa istoka, na to upućuje, i jedan orientalni običaj, koji se sačuvao do u najnovije vrijeme: bolesnici vežu na drveće oko crkve vrpce i konopce, da bi se oslobodili bolesti. Već B. Ramberti, koji je u XVI. vijeku putovao balkanskim poluotokom spominje Vrelo kralja Vukašina u blizini mjesta Mustafa paša, kojeg je voda gorka i smrdljiva i kod kojeg svaki putnik, što onud prolazi, ostavi nešto malo od svoje haljine, jer se misli, da ta voda pomaže onima, koji pate na groznici<sup>13)</sup>. Sličan običaj nalazimo primjerice i danas u Kairu na kapiji Bab Zuweila.

Prvu analizu vode izvela je g. 1937. J. Djorić<sup>14)</sup>. Prema njenoj analizi sadržaje 1 kg vode u gramima: Na 0.1672, K 0.2160, Ca 0.3951, Mg 0.0915, Cl 0.3240, SO<sub>4</sub> 0.3168, NO<sub>3</sub> 1.535, HCO<sub>3</sub> 0.3477, SiO<sub>2</sub> 0.0340, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0017, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.00032, ukupno 3.048, hidrokarbonati preračunani u karbonate 2.871, isparni ostatak 2.872.

G. 1938. našao sam slijedeće stanje: U crkvi Ružici na desnoj strani od ulaza nalazi se udubina, u koju se silazi na 4 stepenice. U

<sup>7)</sup> Ibid., str. 229. <sup>8)</sup> Лекo-Шчербаков-Јоксимовић, Лековите воде у Кр. СХС. Београд 1922. стр. 82. <sup>9)</sup> Dietrich-Kaminer, Handb. d. Balneologie. Sv. I. Leipzig 1916. str. 261. <sup>10)</sup> Bull. Bur. Chemistry, No. 91. Washington 1905. str. 54. <sup>11)</sup> Bull. Bur. Chem. No. 139. Washington 1911. <sup>12)</sup> Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 5, 265 (1886). <sup>13)</sup> Rad Jugosl. akad., 56, 225 (1881). <sup>14)</sup> Originalna analiza u rukopisu.



udubini, odijeljen od stepeništa malim željeznim vratima, nalazi se presvođen basen u obliku kvadrata, kome stranica iznaša 1.50 m. Dubina je basena 50 cm, visina vode od dna basena 35 cm. Temperatura vode bila je 10. prosinca 1938. 12.52°C. Istoga dana uzeta je i voda za analizu.

Voda je bistra, bez boje i mirisa, okusa osebujna i mekana. reakcije slabo alkalične (lakmus). Sastav vode prikazuje analiza na str. 111.

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizira sastav kalcij, nitrat. Ukupna koncentracija N/1000 = **76.5**. Ca **18.6**. NO<sub>3</sub> **21.9**. Po Kennett-ovoj klasifikaciji spada voda među nitratne vode tipa

$$2,93 (38,3) T_{57.1} Y_{21.8} c_{17.9}$$

Nema nikakve sumnje, da su nitratne vode mogle da nastanu na razne načine. Već je A. Müntz<sup>15)</sup> istakao, da iz dušikatih organskih tvari biljnoga ili životinjskog podrijetla procesom nitrifikacije pomocu izvjesnih bakterija nastaju nitrati i to u prvom redu kalcijev nitrat, koji kasnije sa natrijevim hloridom stvara kalcijev hlorid i natrijev nitrat. Na taj su način nastali nitrati, koje nalazimo primjerice u vodi iz Ericaire, Splita i Meke, a ovamo moramo ga uvrstimo i postanak nitrata u vodi iz beogradskog Donjeg Grada. Druge se nitratne vode javljaju u vezi sa naslagama bituminoznih škrljavaca (Cransac) ili ugljena (Häring), koji su se nekoć upalili. Izgaranjem stvara se iz dušikatih tvari amonijak, koji nitrifikacijom prelazi u nitrate.

Što se farmakologije nitrata tiče, to se kalijev i natrijev nitrat kadšto upotrebljavaju kao antipiretika i diuretika, a pokazuju osim toga i diaforetička svojstva. Ch. Lepierre<sup>16)</sup> spominje za vodu iz vrela kod Ericaire, da je dala odlične rezultate kod izvjesnih dermatoza, hipoaciditeta, albuminurije i dr. Pučka medicina upotrebljava nitratne vode i kod bolesti očiju, ali u naučnoj farmakologiji u tom pogledu nema nikakvih podataka. U većim količinama djeluju nitrati

<sup>15)</sup> Annales chim phys., (6), 11, 111 (1887). <sup>16)</sup> Loc. cit.

## A n a l i z a

### mineralne vode u beogradskom Donjem Gradu

Spec. težina: 1.00244 (kod 20°/0°C)

Temperatura: 12,52°C

1 kg vode sadržaje:

Preračunano u  
postotcima  
krute tvari:

j o n a :	grama:	milimola:	milivala:		
<b>Kationa</b>				Na	6.176
Natrija (Na <sup>+</sup> )	0.1786	7.766	7.766	K	7.279
Kalija (K <sup>+</sup> )	0.2105	5.384	5.384	Ca	12.89
Kalcija (Ca <sup>++</sup> )	0.3728	9.301	18.60	Mg	2.734
Magnezija (Mg <sup>++</sup> )	0.07906	3.251	6.502	Cl	10.23
<b>Aniona:</b>			38.25	SO <sub>4</sub>	11.35
Hlora (Cl <sup>'</sup> )	0.2959	8.345	8.345	NO <sub>3</sub>	46.85
Sulfata (SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> )	0.3282	3.417	6.834	NO <sub>2</sub>	0.012
Nitrata (NO <sub>3</sub> <sup>'</sup> )	1.355	21.85	21.85	CO <sub>3</sub>	1.256
Nitrita (NO <sub>2</sub> <sup>'</sup> )	0.000277	0.0073	0.0073	SiO <sub>2</sub>	1.147
Hidrokarbonata HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup> )	0.07383	1.21	1.21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.050
Koloidalno otopljenih oksida:			38.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.026
Kremičnog oksida (SiO <sub>2</sub> )	0.03318	0.5524			
Aluminijevog oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00145	0.0142			100.00
Željeznog oksida (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.000749	0.0047			
U k u p n o :	2.930	61.10		Salinitet (u 1000	
Hidrokarbonati proračunani				djelova vode):	
u karbonate:	2.892				2.892
Isparni preostatak:	2.810				
Sulfatna kontrola:					
Računom:	2.713				
Nađeno analizom	2.782				

otrovno. Tako A. R. Cushny<sup>17)</sup> spominje, da nitrati kod ljudi i životinja mogu dovesti do trovanja, što svodi na redukciju nitrata u probavnim organima u nitrite.

## Abstract

### Chemical Analysis of a Mineral Water in the Belgrade Citadel

by

Stanko Miholić

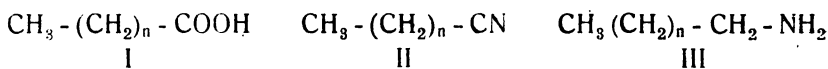
In the mediaeval church Ružica in the Belgrade Citadel there is a well, the water of which has been used by the population for therapeutic purposes for centuries, the first written records being from 1719. The chemical analysis shows that the water belongs to the rather unusual group of nitrate waters containing 1,355 g of nitrate ion per kilo of water.

Primijeno 24.VIII,1946.

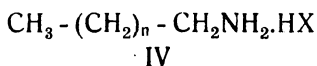
## РЕФЕРАТИ

### Инвертни сапуни

Крајем прошлог века изградио је F. Krafft хемију угљеникових једињења са дугим низом. Као исходни материјал служиле су му више масне киселине, добијене из природних масти. Између осталог описао је Krafft и претварање масне киселине са дугим низом (I) у нитрил (II) и његову редукцију у примарни амин (III)<sup>1)</sup>:

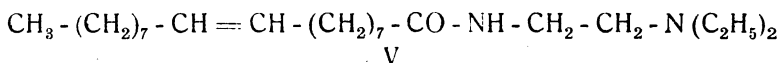


У додециламину ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-NH}_2$ ) и хексадециламину ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-NH}_2$ ) нашао је Krafft супстанце јако базичних особина, које са киселинама дају амониумове соли (IV). Ове амониумове соли са дугим низом понашале су се као сапуни. Њихови раствори су се пенили и показивали колоидалне особине раствора правих сапуна<sup>2)</sup>.



Затим су ове интересантне капиларактивне амониумове соли дуго времена остале незапажене од науке и технике. Тек 30 година доцније објавили су M. Hartmann и H. Kägi опширан рад о „киселим сапунима“. „Једињења о којима је реч добила су тај назив услед тога што њихови водени раствори задржавају карактер сапуна и по додатку киселине, па чак и неорганске; док обични сапуни имају тај карактер само у неутралном, односно алкаличном раствору“<sup>3)</sup>.

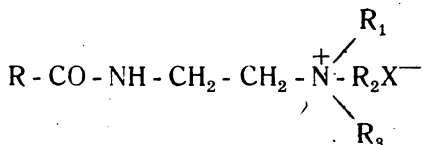
Као типичан „кисели сапун“ описали су Hartmann и Kägi лако приступачни диетел-амино-етил-олеиламид (V), који даје соли са већином киселина и чији водени раствори показују изразит карактер раствора сапуна.



Моћ стварања пене ових „киселих сапуна“ превазилази исту моћ нормалних сапуна. Пошто у многоступењу потсећају на сапунине, Hartmann је за супстанце типа (V) створио трговачки назив сапамин. На основу нарочитих особина ових својих

сапуна, Hartmann је предвидео њихов велики практични значај и означио их као средства за праће, као средства за нецовање у текстилној индустрији и бојењу или као средства за емулгирање масти и уља.

Постојао је међутим један недостатак. При додавању алкалија „киселим сапунима“ таложила се у води нерастворна база сапуна. Међутим алкилирањем терцијарног азота сапаминске базе добијају се к'вартерне амониумове соли типа (VI), које су постојане не само у киселом, него и у алкаличном раствору<sup>3</sup>).

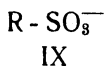
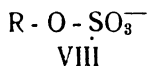
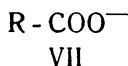


VI

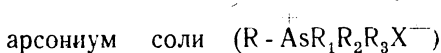
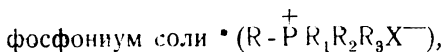
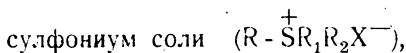
Са овим амониумовим солима са дугим низом био је дакле проширен технички појам сапуна и хемиска индустрија је ускоро, у највећој мери, искористила резултате ових истраживања.

Тиме значај ових једињења још није исцрпен. Ове амониумове соли са дугим низом показала су се, при испитивању њиховог дејства на микроорганизме, извршеном од R. Доегг-а<sup>4</sup>), као јако отровне. Исто као и сапонини, ови сапуни су још и јака хемолитика. Бактерицидне особине, на идеалан начин комбиноване са особинама сапуна, нарочито су испитали G. D o m a g k<sup>5</sup>) и његови сарадници. Као резултат тих истраживања пракса је добила цео низ нових дезинфекционих средстава са врло јаким дејством (зефирол и др.)<sup>6</sup>)<sup>7</sup>).

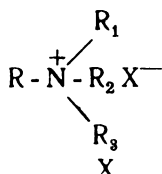
Сапун је супстанца нарочите хидрофобо хидрофилне структуре. Код нормалних сапуна имамо дуги хидрофоби алкилни остатак R везан за хидрофилни остатак карбонске киселине са негативним набојем (VII). Исту структуру имају и сулфонати алифатичних алкохола (VIII) и више соли алкил-сулфо киселина IX).



Код амониумових соли са дугим низом (IV, VI, X) алкилни остатак R нема *негашиван*, него *позитиван* набој. Међу овакве катјонске сапуне могу да се ставе и више



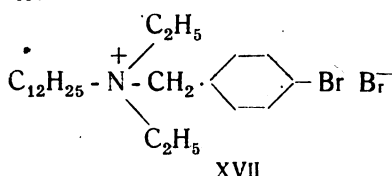
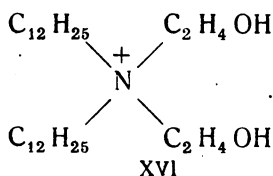
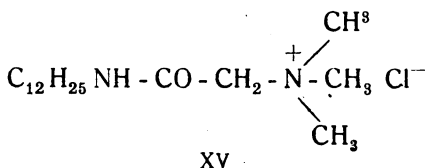
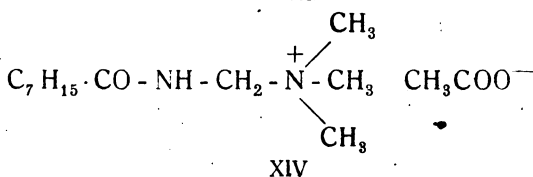
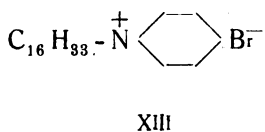
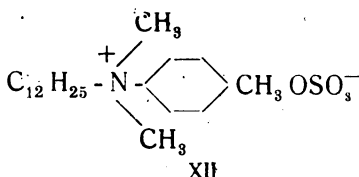
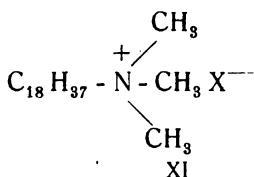
за које је утврђено да имају сличне особине као амониумове соли (X):



Да би разликовали ове сапуне од нормалних анијонских, створили су R. Kuhn и H. J. Bielig<sup>9</sup> за њих назив „инвертни сапуни“

### Конституција инвертних сапуна

Скоро сви у техници употребљавани инвертни сапуни су квартерна амониумова једињења, чији се хидрофоби део састоји из дужег алкилног или арилног остатка (XI, XII). Ови могу бити прекинути групама: -CO-, или -CONH-, -OCONH-, -NH-CO-NH-, или групама: -S-, -O- или -NH- (XIV, XV а и VI). Алкилне, арилне или аралкилне групе могу бити хидроксилисане (XVI), халогенисане (XVII) или нитрисане итд. Азот може бити чисто алифатичан (XI) или алифатички ароматичан (XII), али и хетероцикличан (XIII). Место једног, могу бити и два хидрофоба остатка везана за азот (XIV). — Ова разноликост, која још произвољно може да се повећа, пружа синтетичару тако рећи неисцрпне могућности, изражене у скоро непрегледном броју патената<sup>9-14</sup>).



Мањом или већом променом молекула инвертног сапуна, могу и његове особине на одређен начин да се измене.

За техничку синтезу често се полази од виших масних киселина ( $C_8 - C_{18}$ ) или одговарајућих алифатичних алкохола. Описане су међутим и синтезе без употребе скупочених масних киселина<sup>15</sup>).

Много веће него за сапамин, су могућности примене инвертних сапуна. Већ споменуто отровно дејство на микроорганизме, створило је од њих одлична дезинфекциона средства<sup>16</sup>). Даље се могу употребити као заштитно средство против мољаца за тканине, крзна, кожу итд.<sup>17</sup>), а и за конзервисање као средство за заштиту противу плесни и паразита разне врсте. Употребљавају се, као што је то већ Hartmann предвидео за сапамин, као средство за прање, нецовање и стварање пене. Текстилна индустрија се служи њима за хидрофобирање текстилних влакана<sup>18</sup>), а и као средство противу скупљања тканина. При бојењу<sup>19</sup>) се употребљавају за припремање тканина код боја са slabим афинитетом према влакну. Такође могу инвертни сапуни да послуже при стварању воденог теста сувих пигмената<sup>20</sup>). Најзад је описана и њихова успешна употреба при флоатацији руда<sup>21</sup>).

Интересантно и важно је јако снижавање површинског напона воде при додатку инвертних сапуна, На ту особину су упозорили већ Hartmann и Kägi<sup>3</sup>). Р. Kuhn и сарадници су последњих година извели низ истраживања о физичко хемиским особинама инвертних сапуна<sup>22</sup>) и утврдили су да зависи површински активитет од величине хидрофобог дела и да је у великој мери независан од рН<sup>23</sup>).

### Дејство инвертних сапуна на беланчевине

Р. Kuhn и Н. J. Bielig<sup>24</sup>) извели су детаљна испитивања утицаја инвертних сапуна на беланчевине. Утврдили су да се све беланчевине талоче од јако разблажених раствора инвертних сапуна (концентрација 1: 1000 — 1: 50.000). Свеже таложени протеини делом се опет растварају при повећању концентрације инвертног сапуна. Код овалбумина су Kuhn и Bielig утврдили, да концентрација инвертног сапуна од 1: 15.000, која још не изазива талочење протеина, већ проузрокује хемиске промене беланчевине — појављују се слободне групе — SH (почетак денатурисања),

Инвертни сапуни разлажу изванредно број симплекса (сложених беланчевина.) Утврђено је да је моћ разлагања у вези са површинским активитетом инвертног сапуна<sup>24</sup>).

Из сока свеже мркве (добијеног на 0°C) не може се екстраховати каротин ни бензином ни бензолом. По додатку 1% ног раствора инвертног сапуна пада талог и целокупни каротин се

затим може екстраховати бензином или бензолом. У мркви се дакле каротин не налази у облику слободног угљоводоника, него као у зеленом листу, као симплекс. Док је до сада при препаративном добијању и квантитативном одређивању каротина у мркви требало радити са сушеним резанцима, сада се, једним јединим радним поступком, непосредно из свежих резанаца, каше или сока мркве, може добити чист, кристалиничан каротин<sup>24, 25</sup>). На сличан начин може се, једним радним поступком, добити чист, кристалиничан ликопин из свежег парадајза<sup>24</sup>). Даља испитивања дејства инвертних сапуна на беланчевине није могуће навести у оквиру овог реферата, али је на крају наведена сва, до данас позната литература о том питању.

Изразито бактерицидно дејство инвертних сапуна довело је до испитивања утицаја инвертних сапуна на биолошке процесе. Концентрација за постизавање бактерицидног дејства, за разлагање симплекса и таложење аниона протеина су величине истог реда (1: 1000 — 1: 50.000). „Из тога се може закључити да ове појаве стоје у узрочној међусобној вези и да ће се теорија дезинфекционог дејства свести на објашњење реакција инвертних сапуна са анонима протеина ћелија и симплекса, којих има у бактеријама, а од пресудне важности су за ове.“<sup>24</sup>).

А. Хоровиц

#### L I T E R A T U R A

- Koll. Z. **101**, 213 — 20. (1942). Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **84**, 37 — 44. 49 — 52. (1943). Fette u. Seifen **48**, 759 — 63. 1) F. Krafft u. A. Moye, Ber. **22**, 813 (1889). 2) F. Krafft u. A. Strutz, Ber. **29**, 1328 (1896); F. Krafft, Ber. **29**, 1334 (1896). R. Scheuble u. E. Löbl, Mh. **25**, 309 (1904). 3) M. Hartmann u. H. Kägi, Angew. Chem. **41**, 127 (1928). 4) R. Doerr, cit. по M. Hartmann i H. Kägi<sup>3</sup>) 5) G. Domagk, Dtsch. med. Wschr. **1935**, **I**, 829; DRP. 680599; 682441 cit. по Koll. Z. **101**, 214. 6) I. G. Farbenindustrie A. - G., DRP. 627880, 638005, 681850, 682393, 685321 i dr. 7) Zefirol је мешавина алкил — диметил — бензил — амониумхлорида која садржи природним масним киселинама одговарајуће алкиле са 8, 10, 12, 14, 16, 18 атома C. 8) R. Kuhn u. H. J. Bielig, Ber. **73**, 1080 (1940). 9) Инвертни сапуни са најмање 1 дугим низом несупституисаних алкилних или арилних остатака: на пр. (XI) E. J. du Pont, Austr. P. 25056; (XII) J. R. Geigy, Schweiz. P. 200669; Brit. P. 509542; (XIII) Imp. Chem. Ind., Franc. P. 400239; H. Th. Böhmе, Franc. P. 772788; даље<sup>14</sup>). 10) Инвертни сапуни са прекинутим алкилним или арилним остатком: на пр.: (XIV, E. J. du Pont, USAP. 2146408; (XV) Dtsch. Hydrierwerke, Brit. P. 504429 даље<sup>14</sup>). 11) Инвертни сапуни са хидроксилисаним, халогенисаним (итд.) супституентима: на пр. (XIV) Zschimmer u. Schwarz, Franc. P. 836280; (XVII) I. G. Farbenind, Brit. P. 458033; даље<sup>14</sup>). 12) Инвертни сапуни са више квартерних амониум група: на пр. I. G. Farbenind. Holl. P. 41958; даље<sup>14</sup>). 13) Бетаини: на пр. E. J. du Pont, Brit. P. 477981; даље<sup>14</sup>). 14) Патенти I. G. Farbenind. Dtsch, Hydrierwerke A - G.,

Böhme Fettchemie — A.-G., Ges. f. Chem. Industrie — Basel, f. R. Géigy, E. J. du Pont, Imperial Chem. Industries, Röh m u. Haas и други 15) O. Westphal u. D. Jerchel, Ber. **73**, 1002 (1940). 16) G. Domagk, loc cit. 5); H. Hornung, Z. Immunitätsforschung exp. Therap. **84**, 119 (1935); Fortschr. Therap. **16**, 384 (1940) K. Heinze, Chem. — Ztg. **46**, 403, (1936); F. P. Leusden u. R. Döring, Zbl. Bakter. Abt. I. **142**, 197 (1939); T. Sabalitschka u. G. Maus, Pharmaz. Zentralhalle **80**, 321 (1939); F. Neufeld, Münch. med. Wschr. **87**, 1360 (1940); Dtsch. Hydrierwerke, Franc. P. 844136; P. G. Heinemann, J. Amer. Pharmac. Assoc. **26**, 711 (1937); C. G. Dunn, Amer. J. Hyg. **26**, (1937); Proc. Soc. exp. Biol. Med. **37**, 661 (1938), Цитирано делом по Koll. Z. **101**. 215. (1942). 17) H. Th. Böhme, Oesterr. P. 146015. Franc. P. 414299. 18) E. Götte, Koll. Z. **99**, 126 (1942), A. Chwala u. Martina, Chemie u. Technologie der Fette u. Fettprodukte, 4. Bd. (Wien 1939), стр. 57. 19) H. Peters, Text. Kolorist 59, 441 (1937); I. G. Farbenind. Franc. P. 782143 784276; Brit. P. 434810; Böhme Fettchemie, DRP. 694943; E. J. du Pont, USAP. 21237740. Цит. по Koll. Z. **101**. 215. 20) I. G. Farbenind. Franc. P. 832962. 21) E. J. du Pont, Austr. P. 25056. 22) R. Kuhn и сарадници, „Über Invertseifen“, I. Mitt., Ber. **73**, 1080 (1940); 10, Mitt., D. Jerchel Ber. **75**, (1942). 23) O. Westphal u. D. Jerchel, Koll. Z. **101**, 216 (1942). 24) R. Kuhn u. H. J. Bielig, Ber. **73**, 1080 (1940). 25) R. Kuhn u. H. J. Bielig DRP. 719845. Даље: Kuhn и сарадници. Ber. **73**, 1092 (1940); 1095; 1100; 1105; **74**, 941 (1941); 949 1365; **76**, 600 (1943). Niederl и сарадници, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1475; 1476; 2024; 3534 (1941);

Литература која се односи искључиво на бактерицидно и биолошко дејство инвертних сапуна, цитирана по разним изворима:

1) B. Miller, Z. Baker, **91**, 624 (1940). 2) P. B. Cowles, Yale J. Biol. Med. **11**, 33 (1938). 3) Z. Baker, R. W. Harrison and B. F. Miller, J. exp. Med. **72**, 249 (1940). 4) M. Sreenivasaya a. N. W. Pirie, Biochem. J. **32**, 1707 (1938). 5) W. M. Stanley, Phys. Rev. **19**, 527 (1939). 6) F. Moewus, Biol. Zbl. **60**, 143 (1940). Der Erbarzt **9**, 145 (1941). 7) R. Kuhn, I. Löw und F. Moewus, Naturwiss. **30**, 373 (1942). 8) H. R. Ing and W. M. Wright, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **109**, 337 (1931); **114**, 48 (1934). 9) L. Cowan, Nature **131**, 658 (1933). 10) J. Raventos, J. Physiol. **88**, Proc. 5 (1936); Quart. J. exp. Physiol. **26**, 361 (1937). 11) J. B. Connant, Chem. Rev. **3**, 1 (1927). 12) G. Lakon, Ber. Dtsch. bot. Ges. **57**, 191 (1939).

Примљено 1. октобра 1946 г.



## Модерна производња флуора

Године 1886 успело је Moissan-у да изолује елементарни флуор електролизом раствора безводне флуороводоничне киселине у калијум флуориду. Ово је био само лабораториски куриозитет све до недавно због необичне хемиске активности овог елемента, што га је чинило опасним за употребу и задавало велике тешкоће при руковању. Последњих година (R. W. Porter, Chem. a. Met. Eng. 53, 106, 1946) експерименти су неуморно вршени и најзад је успело да се производи чисти елементарни флуор електрохемиским путем као јединим који је економичан.

Ћелија за производњу флуора је правоугаона посуда дво-струких зидова од кованог челика са поклопцем који се херметички затвара. Са поклопца висе две угљене аноде, две челичне катодe и челична преграда за гас. Употребљава се стандардна врста челика са мало угљеника, који је отпоран према корозији. Угљене аноде су једине погодне, јер никлене страдају од јаке корозије, а графитне се јако троше.

Аноде и преграда за гас су изоловане међусобно а и од катода које су електрички везане за тело ћелије. Преграда за гас продужује се до испод површине електролита да би продукти електролизе били одвојени. Није потребна никаква дијафрагма. Анолит и католит се слободно мешају у ћелији.

Електролит је 40-теж.<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствор безводног HF у стопљеном KHF<sub>2</sub>. Чврсти KHF<sub>2</sub> се греје помоћу паре до око 95<sup>0</sup>, али он остаје чврст све док се не дода безводни HF, који му снижава тачку топљења. При употребљеној концентрацији тачка топљења је 72<sup>0</sup> C.

Када електролиза почне, HF дисоцира и ствара се гас флуор на аноди а водоник на катоди. Пошто су одвојени преградом, ови се продукти стално ослобађају. Како електролит осиромашује јонима водоника и флуора, он се регенерише сталним или повременим додатком безводног HF.

Обично се употребљава струја 9 — 10 волти и 250 ампера. Искоришћење струје је преко 90%.

Овако добивени флуор и водоник садрже око 5-теж.% HF и 1% других нечистоћа, као што су гасови из атмосфере и флуоров оксид који се ствара у присуству трагова влаге. Понекад HF не смета, као н. пр. за директно флуорисање угљоводоника. Да би се одвојио HF, флуор се пречишћава или помоћу NaF или смрзавањем. После чишћења флуор се одмах компримује у специјалне челичне боце.

Најважнији фактор процеса је можда састав електролита; он се одржава на 38 — 40 теж.% безводног HF. Ако се повећа концентрација HF, повећа се притисак паре што проузрокује губитак HF. Ако је концентрација HF ниска, тачка топљења електролита се повећа до температуре кад почиње шчвршћавање.

Саdy (Jour. Amer. Chem. Soc. 56, 1431, 1934) је показао да има три случаја условљених температуром и концентрацијом HF, који су погодни за електролитичку производњу флуора. У сва три случаја систем је у течном стању:

1) Примена ниске температуре, који је начин рада употребио Moissan, има тај недостатак што температура мора да буде испод — 30° C, што ствара потешкоће. Сем тога потребно је употребити електроде племенитих метала;

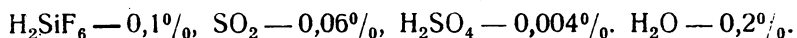
2) Високу температуру су применили Немци за време рата. Потребно је око 250° C и мора строго да се води рачуна о температури као и о саставу електролита. Могу се употребити графитне електроде које имају боље електричне и механичке особине од угљених.

3) Примена средњих температура (95 — 100° C) показало се да најбоље одговара, јер ју је лакше одржавати, а сем тога њена контрола је лакша, као и састава електролита, премда је пожељно да температура буде око 95° C. Концентрација електролита је можда најважнији фактор; HF се мора додавати током рада да би се спречила дисоцијација. Уопште узев на вишој температури искоришћење ћелије је боље, јер се повећа спроводљивост тако да се може употребити мања волтажа и мање енергије. Али повишењем температуре притисак паре електролита се повећава услед чега настаје веће испаравање HF, а као последица тога је његов губитак.

Влага проузрокује тешкоће, јер се електролитички стварају O<sub>2</sub> и F<sub>2</sub>O, а сем тога може да настане и поларизација, при чему

гасовити флуор прекрије површину угљених анода и тиме спречава њихов рад. Када се ово десн може се привремено метнути никлена анода место угљене да би нестала поларизација.

Максимална дозвољена количина нечистоћа електролита је следећа:



Челична гасна преграда мора често да се контролише да ли има добру изолацију мерењем волтаже између ње и сваке електроде. Ако њена изолација попусти она почне да ради као катода и у том случају водоник може да се ствара у зони флуора, при чему настаје експлозија. Највеће експлозије се јављају продором ваздуха у област водоника и настала смеша запали залуталим мехурићима флуора. Да би се спречиле јаке експлозије, на поклопцу ћелије су постављени вентили сигурности да би се ослабио вишак притиска.

Флуор се може чувати у металним судовима од гвожђа (челик са мало угљеника), бакра, магнезијума, никла и монела на обичној и нешто повишеној температури, а да ови мало или никако не кородирају. На површини метала настаје заштитни слој флуорида који спречава даљу корозију. Гас се пумпа у челичне или бакарне боце али славине и доводне цеви, због абација, боље је да се праве од монела. У ту сврху извесне пластичне масе су се такође показале као добре.

Један од највећих проблема је био паковање и транспорт. Најзад су узете челичне боце као најпогодније и оне садрже око 1/2 кг. флуора под притиском од 28 кг./cm<sup>2</sup>. Морају се предузети специјалне мере предострожности за пуњење боца. Пре транспорта боце треба држати неколико недеља на 55° С; за то време се више пута врши контрола притиска у боцама и тек после ових испитивања оне се смеју транспортовати.

Флуор је безбојан гас око 30% тежи од ваздуха. Може да се кондензује испод критичне температуре — 129° С у течност. Течан кључа на — 189° С под притиском од 1 атм. Пошто има јак мирис као, и хлор, сличан озону, јако надражује. Удисањем флуора настају последице сличне као код хлора.

Флуор јако реагује са већином метала на вишим температурама, а кад се загрева на црвено усијање онда и челик бурно реагује. Сместа замењује хлор и друге халогене из чврстих металних халогенида, као NaCl, и реагује одмах са водом дајући

HF, O<sub>2</sub> и нешто F<sub>2</sub>O. Једна од важних реакција је замена водоника флуором (флуорисање) у угљоводонцима, при чему настају једињења веће стабилности.

Флуорова једињења су играла значајну улогу у II Светском рату. Из извештаја Америчког хемиског друштва са прославе 110-годишњице његовог оснивања, која се одржала јула 1946 године у Чикагу (Chem. a. Eng. News, 24, 2461, 1946), објављена су 53 разна чланка о флуоровим једињењима, од којих су већина о синтези разних флуоро-угљоводоника. Око 60% испитивања су извршена у Manhattan постројењу за атомску бомбу.

Једињења која садрже флуор необично су стабилна према топлоти и хемикалијама. Ово као и велика разноврсност једињења флуора, која могу да се добију како у органској тако и у неорганској хемији, су од необичне важности.

За време рата много су се употребљавали: безводни флуороводоник у ваздухопловном бензину; уран-хексафлуорид, који служи за издвајање U<sup>235</sup>; један флуоро-угљоводоник, чија је тачка кључања између 30 и 130°C, а који је хемиски инертан према уран-хексафлуориду, затим дифлуоро-дихлорометан (Freon) одлична су средства за хлађење; један флуоро-угљоводоник, отпоран према уран-хексафлуориду, је врло добро уље за подмазивање; пластичне масе за славине, које имају необично велику отпорност према хемикалијама, одлично су послужиле у постројењу за добијање уранових продуката.

Могућност добијања флуора отвориће ново поље рада. Већ сада приличан број његових продуката много обећавају. Средства за хлађење, као што су флуоро-угљоводоници, полифлуорополихлоро-хептан, хекса-флуоро-ксилол и његови флуорисани продукти, флуорисани п-хептан, су од необичног интереса. Флуороводоник као средство за оксидацију органских једињења, флуорисане киселине и уља из нафте, флуорисана хетероциклична једињења, синтеза тетра-флуоро-етилена, средство за подмазивање поли-перфлуоро-винил-хлорид такође су врло важни.

Један течан флуорид (јак флуорисани угљоводоник), незапаљив и неотрован, са довољно високом тачком топљења и специфичном тежином, може да замени живу у живиним грејачима; сумпор-хексафлуорид је гас за кога се каже да је бољи диелектрик него досадашњи за високе волтаже употребљене у радovima из области X-зрака и нуклеарне физике; затим бор-трифлуорид се употребљава у индустрији нафте:

Добивени су још и други производи флуора, као што су мазива, инсектициди, анестетици, растварачи, средства за штављење, средства за гашење пожара, средства за пренос топлоте, ватростајни материјал, смоле и пластичне масе, који ће имати врло великог значаја и за науку и за технику.

М. Л. Радоичић

### BIBLIOGRAFIJA

R. W. Kerr, Ph. D., Chemistry and Industry of Starch. Academic Press Inc. Publishers, New York 1944 (472) strane).

Autor je pristupio vanredno teškom zadatku da, u srazmerno ne suviše opširnoj knjizi, iznese iscrpan pregled hemije skroba, njegovog tehničkog dobijanja, praktične upotrebe i dobijanja telinički važnih derivata. Svako ko je imao posla sa skrobom zna šta taj zadatak pretstavlja po svom obimu i suštini.

U želji da se u predloženoj knjizi razni problemi o skrobu prikažu sa onom živahnošću, koju u jednom području može da dostigne samo onaj koji se njime neposredno bavi, autor R. W. Kerr pridobio je za saradnju mnogobrojne stručnjake, koji su nam, po raznim publikacijama i patentima o skrobu, delimično poznati. Njihova imena navodim zajedno sa naslovima materija koje su obradili.

Knjiga je razdeljena na pet sekcija sa ukupno dvadeset dva poglavlja. Čitalac će steći najbolji pregled, ako sadržaj knjige navedem po poglavljima,

#### Glava I. Nalaženje u prirodi.

1. Nalaženje i vrste skroba (O. R. Trubell).

#### Glava II. Dobijanje skroba.

2. Fabrikacija kukuruznog skroba.
3. Fabrikacija modificiranog kukuruznog skroba.
4. Fabrikacija skroba tapioke.
5. Fabrikacija skroba iz krompira, pšenice i drugih industriskih biljaka.
6. Karakteristika modificiranog skroba u praksi.

#### Glava III. Osobine skroba. (D. French).

7. Fizičke osobine skroba.
8. Hemiski sastav i struktura skroba.

#### Glava IV. Reakcije.

9. Način vezivanja vodonika u skrobu kao podloga za tumačenje njegovog ponašanja i pretvaranja (G. V. Caesar).

10. Derivati skroba (Ed. F. Degering).
11. Oksidacija skroba (J. M. Newton i G. T. Peckham, junior).
12. Dekstrinacija skroba (G. V. Caesar).
13. Fabrikacija dekstrina.
14. Kiselinska hidroliza skroba.
15. Amilaze. Osobine i produkcija (E. Kneen).
16. Preobražavanje skroba pod uticajem enzima (G. M. Severson).
17. Razne reakcije skroba (L. M. Cooke i R. W. Kerr).

#### Glava V. Upotreba.

18. Upotreba skroba u fabrikaciji papira.
19. Upotreba skroba i njegovih produkata u farmaceutskoj industriji (L. M. Christensen).
20. Upotreba skroba i skrobnih produkata u hrani. (A. G. Olsen, T. J. Ottenbacher i R. W. Kerr).
21. Upotreba skrobnih produkata u tekstilnoj industriji (W. E. C. Yelland).
22. Skrobna lepila (A. Frieden).

Knjigu zaključuje iscrpan registar autora i materija. Svi autori pojedinih poglavlja prikazali su rezultate i iskustva na dotičnom polju jednostavno i iscrpno, tako da čitalac, nezavisno od drugih poglavlja, može da se udubi u oblast koja ga interesuje. Mnogobrojne slike, fotografije, dijagrami i tabele olakšavaju pregled.

Predložena knjiga je prva i jedina knjiga ove vrste o skrobu. Uveren sam da će ona u našoj državi pobuditi najveću pažnju i da će odlično poslužiti svim stručnjacima na polju skroba i njegovih derivata.

M. Samec

## Из Српског Хемиског Друштва.

Прва годишња скупштина Српског Хемиског Друштва одржана је на дан 17-ХИ-1945 године у просторијама Техничког Факултета у Београду.

У име Акционог одбора за израду друштвених правила скупштину је отворио колега Светолик Дреновац у 18 часова са следћим дневним редом:

1) Извештај Акционог одбора о досадашњем раду са дискусијом,

2) Избор Управног и Надзорног одбора друштва као и Редакционог одбора „Гласника“ друштва,

3) Питања и предлози.

У име Акционог одбора друштва кол. Дреновац је поднео скупштини извештај о раду одбора. Саопштава да је пре годишње скупштине одржано седам састанака на којима су следећа предавања одржана: 27 августа 1945 год. проф. Унив. Павле Савић „Експлозија урановог језгра“; 10 септембра 1945 год.

проф. Унив. Никола Пушин „О амфотерном карактеру хемиских једињења“; 24 септембра 1945 год. асист. Унив. Душан Живановић „Потенциометриско одређивање Fe, Cr, Ti и Cu“; 8 октобра 1945 год. асист. Унив. Милорад Лалић „Јодометриско одређивање органских киселина упоредно са ацидиметриским“; 29 октобра 1945 год. доц. Унив. Борђе Димитријевић „Прилог познавању Бекманове изомеризације“; и 3 децембра 1945 год. асист. Унив. Душан Живановић „Минералне воде Врњачке Бање“.

На састанку који је одржан 19 новембра 1945 год. изабран је Акциони одбор за израду и доношење правила Срп. Хемиског Друштва. У овај су одбор изабрани: дпл. хем. Светолик Дреновац, др. Александар Леко, др. инж. Панта Тутунџић, инж. Радомир Вељковић, инж. Љубомир Мирковић и инж. Лука Лилић.

Акциони одбор који је изабран на VI састанку донео је правила у сагласности са члановима оснивачима и поднео их на одобрење Мин. унутрашњих послова Србије. Правила су одобрена и одобрење објављено у „Службеном гласнику Србије, бр. 41 од 8 децембра 1945 год. Затим кол. Дреновац чита из правила члан који говори о годишњој скупштини друштва. Једногласно је одлучено да гласање за избор према тачки 2 дневног реда буде јавно, с тим да се претходно изабере кандидациони одбор.

У кандидациони одбор су једногласно изабрани: др. Вукић Мићовић, др. инж. Панта Тутунџић и инж. Радомир Вељковић.

Кандидациони одбор је предложио следећу листу управе Срп. Хем. Друштва:

#### Управни одбор

- |  |  |
|--|--|
| 1) др. Александар Леко, пр. Унив.        | 7) инж. Богдан Лаковић, пом. упр. „Гумпро“,      |
| 2) др Вукић Мићовић, „ „                 | 8) дпл. хем. Милан Тодоровић, упр. фбр. „Зорка“, |
| 3) инж. Љубомир Мирковић, ас. Унив.      | 9) инж. Стеван Гајић, шеф. отс. Мин. Инд.        |
| 4) инж. Зора Марковић, чин. Мин. Руда,   | 10) дпл. хем. Рада Максимовић.                   |
| 5) др. Петар Матавуљ, пр. Унив.          |  |
| 6) инж. Радомир Вељковић, нач. Мин. Инд. |  |

#### Надзорни одбор

- |   |  |
|---|--|
| 1) дпл. хем. Сетолик Дреновац,            | 4) инж. Миро Арсенијевић, чин. Мин. Инд. |
| 2) инж. Живојин Протић, чин. Мин. Инд.    | 5) инж. Даринка Николић, чин. И. Н. О.   |
| 3) др. Момчило Мокрањац, чин. Нар. Банке, |  |

## Редакциони одбор

- 1) др. Никола Пушин, пр. Унив. 4) др. Ђорђе Стрефановић, доц.  
 2) др. Миливоје Лозанић, пр. Унив.  
 Унив. 5) др. Радивоје Живадиновић,  
 3) др. инж. Панга Тутунџић, пр. асист. Унив.  
 Унив.

Претседавајући ставља на гласање предлог кандидационог одбора појединачно и у целини. Скупштина прима предлог једногласно но с тим да предложени чланови који нису присутни треба да се обавесте о избору и да се добије њихов пристанак. Ново изабрана управа прима ову напомену. Тиме је избор завршен с тим да се управа сама конституише.

По трећој тачки дневног реда настала је краћа дискусија о чланарини. Скупштина је усвојила предлог да годишња чланарина износи 200. — дин. која се има унапред наплаћивати по 50. — дин. тромесечно и 30. — дин. једном на име уписа. Што се тиче „Гласника“ друштва скупштина није донела никакво решење да ли ће се исти делити члановима бесплатно или не. Одлука по овоме препуштена је Управном одбору друштва и Редакционом одбору „Гласника“.

Скупштина је закључена у 22 часа. Присутно је 46 чланова оснивача.

На својој заједничкој седници одржаној 21 јануара 1946 год. чланови управног, надзорног и редакционог одбора Срп. Хемиског Друштва, одлучили су да се на следећи начин конституишу:

## Управни одбор

Претседник: др. Александар Леко,  
 Потпретседник: др. Вукић Мићовић,  
 I Секретар: инж. Радомир Вељковић,  
 II „ : инж. Љубомир Мирковић,  
 Благајник: инж. Зора Марковић,  
 Библиотекар инж. Љубомир Мирковић,

## Чланови

- 1) др. Петар Матавуљ, 4) инж. Стеван Гајић,  
 2) инж. Богдан Лаковић, 5) дпл. хем. Рада Максимовић,  
 3) дпл. хем. Милан Тодоровић,

## Надзорни одбор

Претседник: дпл. хем. Светолик Дреновац,

## Чланови

- 1) др. Момчило Мокрањац, 2) инж. Даринка Николић,



## З а м е н и ц и

- 1) инж. Миро Арсенијевић,      2) инж. Живојин Протић,

## Р е д а к ц и о н и   о д б о р

Уредник: др. Никола Пушин,  
Помоћник уредника: др. Радивоје Живадиновић,

## Ч л а н о в и

- 1) др. Миливоје Лозанић,      2) др. инж. Панта Тутунџић,  
3) др. Ђорђе Стефановић.

По заврженом конституисању управног, надзорног и редакционог одбора Срп. Хемиског Друштва одлучено је да се обавесте сви хемичари у Србији и ван ње као и одговарајућа друштва у иностранству о обнови рада нашег друштва.

Друштвени састанци за сада ће се одржавати сваког првог понедељника у месецу у 17 часова у сали бр. 170 на Техничком факултету.

У вези писма Интернационалне уније за хемију упућеног Хемиском Друштву Југославије претресано је питање да ли се наше друштво може зачланити уместо ранијег друштва. Пре рата је наша држава приступила званично у чланство Уније и у том смислу је делегирала раније Хемиско друштво да је представља. Комитет за школе и науку при влади Ф. Н. Р. Ј. својим актом бр. 570 од 3 јуна 1946 год. обавестио је наше друштво да нема ништа против учлањења Срп. Хемиског Друштва у Интернационалну унију за хемију.

Новембра месеца 1947 год. навршава се 50 година од оснивања Српског Хемиског Друштва. Одлучено је да се тај значајан датум у историји нашег друштва скромно али достојанствено прослави. Од особитог је значаја да се поводом ове прославе што више сакупи података о хемиским лабораторијама, институцијама и сличним установама у нашој земљи као и стручној и научној хемиској литератури на нашем језику и т. д. како би се сачувало од заборава.

## И з   И н т е р н а ц и о н а л н е   у н и ј е   з а   х е м и ј у

Од стране Интерн. уније за хемију наше је друштво обавештено да ће се XI Интернационални конгрес за чисту и примењену хемију одржати од 18—25 јула 1947 год. у Лондону. Истовремено ће бити прослављена и 100-годишњица оснивања Хемиског друштва у Лондону.

У оквиру Интерн. уније за хемију основане су 3 нове комисије: 1) Интерн. комисија за макро-молекуларну хемију; 2) Интерн. комисија за токсикологију (чији је задатак да одређује мале количине токсичних супстанци у ваздуху индустријских постројења); и 3) Интерн. комисија за нормализацију лабораториског материјала. Конституисана је Интерн. комисија за нормализацију хемиских продуката која је била основана већ 1938 год.

## Правила Српског хемиског друштва

### Чл. 1.

Име друштва: Српско хемиско друштво.

### Чл. 2.

Седиште друштва је Београд.

### Чл. 3.

Печат друштва је: Српско хемиско друштво — Београд.

### Чл. 4.

Сврха друштва је окупљање свих стручних хемиских снага Србије ради што активнијег деловања на пољу чисте и примењене хемије.

### Чл. 5.

Своје циљеве друштво ће постизавати:

- а) Издавањем научних и стручних часописа и појединих публикација;
- б) Одржавањем научних и стручних предавања и друштвених сас-  
танака;
- в) Организовањем стручне библиотеке;
- г) Одржавањем веза између хемиских друштава и установа у земљи  
и иностранству.

### Чл. 6.

Чланови друштва су редовни и почасни.

### Чл. 7.

Редовним чланом друштва може постати свако лице на основи пода-  
така поднесених у приступници за пријем у чланство, које предлажу два  
редовна члана и прими Управни одбор на својој седници.

### Чл. 8.

За почасне чланове може друштво изабрати на годишњој или ван-  
редној скупштини она лица која су се нарочито истакла у области хе-  
миске науке или на унапређењу хемије и подизању индустрије у земљи или  
иностранству. Почасни чланови бирају се само по предлогу Управе дру-  
штва или по предлогу од најмање 10 редовних чланова. Овај предлог  
мора бити стављен на дневни ред скупштине. За њихов избор потребно  
је најмање 2/3 присугних чланова да гласа.

### Чл. 9.

Чланство престаје: смрћу, иступањем, неплаћањем улога у року од  
6 месеци без оправданог разлога и искључењем.

### Чл. 10.

Органи друштва су: Скупштина, Управа, Надзорни одбор и Редак-  
циони одбор.

## Чл. 11.

Скупштина друштва је скуп свих чланова и представља главни орган друштва.

## Чл. 12.

Скупштину сазива Управа једном годишње на 15 дана унапред за редовне, а 8 дана за ванредне, преко најмање 1 београдског листа, објављујући дан, час и дневни ред.

## Чл. 13.

Рад скупштине:

- а) Бирање претседника, секретара за вођење записника и 2 оверача;
- б) Расправљање о поднетим извештајима Управе о укупном годишњем раду и о стању друштва, о извештају Надзорног и Редакционог одбора;
- в) Давање разрешнице Управи за протеклу годину;
- г) Одређивање смерница рада и утврђивање буџета за наредну годину;
- д) Бирање Управног, Надзорног и Редакционог одбора за наредну годину.
- ђ) Бирање почасних чланова, и
- е) Евентуална измена друштвених правила.

## Чл. 14.

Скупштина је пуноважна ако је на њој присутно најмање 1/2 чланова друштва. Одлуке су пуноважне ако за њих гласа више од 1/2 присутних чланова. У случају да се скупштина не може одржати због довољног броја чланова, одржаће се истог дана 1 час касније са истим дневним редом и са онолико чланова колико их буде присутно. Гласање се врши тајно или јавно према жељи већине присутних чланова.

## Чл. 15.

Сем редовне скупштине могу се држати, у случају хитне потребе, и ванредне скупштине али са одређеним дневним редом. Ванредне скупштине сазива Управа или сама или на основи писмено изражене жеље најмање 1/5 редовних чланова друштва, на исти начин као и редовна скупштина.

## Чл. 16.

Сва писмена документа и акта друштва носеће уз потписе претседника или потпредседника и секретара, код новчаних докумената благајника, и друштвени печат.

## Чл. 17.

Управа руководи свим пословима друштва према овим правилима као и свим оним пословима за које добије овлашћење од скупштине. Претседник сазива седнице Управе и председава на њима. У његовом одсуству замењује га потпредседник. Управа пуноважно решава ако је присутно најмање 1/2 њених чланова. Одлуке се доносе већином гласова.

## Чл. 18.

Управа се састоји од: Претседника, Потпредседника, Секретара, Благајника, Библиотекара, Редактора друштвеног часописа и чланова управе изабраних на скупштини.

## Чл. 19.

Управа има да се брине о издавању стручног часописа као органа друштва.

О уређењу и издавању часописа друштво ће направити посебан правилник.

## Чл. 20.

Управа је дужна да најмање 1-пут месечно одржава друштвене састанке.

## Чл. 21.

Управа руководи имовином друштва и заступа га пред властима и према приватним установама, као и у свим друштвеним пословима.

## Чл. 22.

Управа је дужна да за наредну годину састави буџет који одобрава скупштина. Рачунска година поклапа се са календарском.

## Чл. 23.

Главна скупштина бира сваке године 3 члана Надзорног одбора који нису чланови Управе. Поред 3 члана Надзорног одбора бирају се на скупштини и 2 заменика. Одлуке Надзорног одбора доносе се простом већином гласова.

## Чл. 24.

Дужности чланова Надзорног одбора су: Преглед рачуна, преглед благајне и састављање извештаја за годишњу скупштину о целокупном пословању друштва.

## Чл. 25.

Приходи друштва су уписнина и улози чланова, дотације државе, установа и предузећа, приходи од публикација, приходи и завештања.

## Чл. 26.

Целокупна имовина друштва остаје неразделива докле год друштво постоји. На имовину друштва ни за време његовог опстанка ни по престанку немају никаква права ни ондашњи ни бивши чланови нити њихови наследници.

## Чл. 27.

Друштво престаје да постоји у случају ако би 2/3 редовних чланова одлучило да ма из којих разлога не може свој задатак да врши и мора да престане са радом. То се може извршити само на нарочитој, на 2 месеца раније заказаној скупштини. Одлука се има донети писменим гласањем присутних чланова.

## Чл. 28.

Ако друштво ма из којих разлога престане да постоји, онда се његов новац и непокретна имовина предају Државној Хипотекарној Банци у Београду као нарочити фонд. Сва ова имовина предаће се друштву које би се доцније основало са задатком сличним ономе који је овим правилима предвиђен.

## Чл. 29.

Ова правила ступају на снагу када их одобри надлежна власт.

У Београду, 19 новембра 1945 године

Чланови друштва:

Следују потписи 48 чланова.

Решењем Министра унутрашњих послова Србије од 30 новембра 1945 године I бр. 15430/45 одобрена су у свему ова правила „Српског хемиског друштва“ са седиштем у Београду, а са делокругом рада на целом подручју федералне Србије, — као и рад тога друштва према овим правилима.

Шеф администр. отсека  
Министарства унутр. послова Србије,  
Д. М. Анђелковић, с. р.

(М. П.)

### Пажња ауторима.

Редакција Гласника Хемиског друштва моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. Н. Пушкин, Бул. Црв. Армије 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 руском, француском 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 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 25 отисака више стају:

чланци до  $\frac{1}{2}$  табака — 60 дин., до 1 табака — 100 дин.,  
до  $1\frac{1}{2}$  табака — 160 дин., до 2 табака — 200 дин.

### Pažnja autorima.

Redakcija Glasnika Hemiskog društva moli autore da svoje rukopise šalju na adresu:

prof. N. A. Pušin, Bul. Crv. Armije 73, Tehn. Fakul., Beograd.

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

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

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

Svaki autor dobija бесплатно 25 *posebnih otisaka* svoga članka. Autori koji bi hteli da dobiju veći broj posebnih otisaka neka izvole staviti svoj zahtev na korekturi.

Svakih 25 otisaka više staju:

članci do  $\frac{1}{2}$  tabaka — 60 din., do 1 tabaka — 100 din.  
do  $1\frac{1}{2}$  tabaka — 160 din., do 2 tabaka — 200 din.



ИЗДАЊЕ ТЕХНИЧКОГ ФАКУЛТЕТА У БЕОГРАДУ

Књига 11

1940—1946

Свеска 3 и 4

**ГЛАСНИК**  
**ХЕМИСКОГ ДРУШТВА**  
**БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**BELGRADE**

Уредник:  
проф. Н. А. ПУШИН.

Помоћник уредника:  
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Редакција:  
Бул. Црвене армије 73,  
Технички Факултет, Београд

Rédacteur:  
Prof. N. A. PUŠIN.

Rédacteur adjoint:  
Dr. R. D. ŽIVADINOVIC.

Rédaction:  
73 Boul. de l'Armée rouge  
Faculté Technique, Belgrade

1947



„Гласник Хемиског Друштва“ је једновремено и стручни часопис  
Универзитета у Београду за теориску и примењену хемију.

„Гласник“ излази тромесечно.

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>N. A. Pušin</i> : О амфотерном карактеру хемиских јединjenja . . . . .	1
<i>M. Karšulin, M. Ogrizek i O. Mlinarić</i> : О периодичкој појави код експлозије у систему водик — кисик . . . . .	18
<i>Милка Радоичић</i> : Утицај растварача на спектре апсорпције неодим-и самаријум-ацетилацетоната . . . . .	32
<i>Милка Радоичић</i> : Спектри апсорпције неодим-и самаријум-ацетилацетоната у инфра-црвеном пољу спектра . . . . .	54
<i>N. A. Pušin i I. I. Rikovski</i> : Diagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže trihlorsirćetnu kiselinu . . . . .	62
<i>N. A. Pušin, P. Matavulj, I. I. Rikovski i M. Nenadović</i> : Indeks prelamanja tečnih smeša V. Sistemi s mravljom kiselinom . . . . .	73
<i>K. Balenović i M. Mladenović</i> : О методици изолације и о особинама елеми киселина . . . . .	81
Најновије цис-уранске допуне Менделејевљевог периодног система хемиских елемената . . . . .	91
Трансурански елементи . . . . .	101
Ново средство за заслађивање (1-п-пропокси-2-амино-4-нитробензол) . . . . .	107
Из уредништва . . . . .	108

## Sommaire

<i>N. A. Pushin</i> : On the amphoteric character of chemical compounds . . . . .	15
<i>M. Karšulin, M. Ogrizek and O. Mlinarić</i> : On the periodic phenomena during the explosion in the system hydrogen-oxygen . . . . .	31
<i>Milka Radoičić</i> : L'influence du solvant sur les spectres d'absorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium . . . . .	52
<i>Milka Radoičić</i> : Les spectres d'absorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium dans le proche infra-rouge . . . . .	61
<i>N. A. Pushin and I. I. Rikovski</i> : Melting point diagrams of binary systems containing trichloroacetic acid . . . . .	71
<i>N. A. Pushin, P. Matavulj, I. I. Rikovski and M. Nenadović</i> : Refractive index of liquid mixtures V. Systems with formic acid . . . . .	80
<i>K. Balenović und M. Mladenović</i> : Zur Isolierungsmethodik und Eigenschaften der Elemiharzsäuren . . . . .	89

## Редакциони одбор:

Проф. Н. Пушин, проф. А. Лeko, проф. Тутунџић, проф. Ђ. Стефановић,  
др. Р. Живадиновић

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

Књига 11

1940 — 1946

Свеска 3 и 4

## О амфотерном карактеру хемиских јединjenja

од  
N. A. Pušina

Склоност како простих тако и слоženih материја за стварањем хемиских јединjenja зависи пре свега од величине њиховог хемиског потенцијала, који је функција хемиске природе материје, али зависи и од физичких фактора: температуре, притиска, агрегатног стања, а код слоženih материја и од њихове структуре. Ако се узме да је хемиски потенцијал једног елемента, на пример водоника, условно једнак нули, и ако се сви елементи поређају у један низ у коме потенцијал непрекидно опада, онда ће потенцијал елемената који стоје испред условне нуле бити позитиван а елемената иза ње, нарочито неметалних елемената, негативан. Уколико би један елемент био у овом низу више удаљен од nekог другог, тј. уколико би већа била разлика њихових хемиских потенцијала, утолико би већи био хемиски афинитет елемената једног према другоме, утолико би постојаније било јединjenje које би они створили.

У периодима периодног система хемиски потенцијал опада од почетка према крају сваке периоде, а у вертикалним групама при прелазу одоздо нагоре, од елемената са већим према елементима са мањим редним бројем. Крајњи чланови овог низа засада су: с једне стране цезиум, који има највећи потенцијал — док није нађен и није испитан екцезиум, елемент са редним бројем 87\*)<sup>1)</sup> — с друге стране на крају низа налази се флуор, који има најнижи потенцијал. Сви остали елементи налазе се у низу између цезиума и флуора и имају амфотерни карактер: сваки од њих је способан да се сједини са сваким елементом који стоји у низу како иза њега тако и испред њега, играјући у ова два случаја супротне улоге —

\*) Алсон сматра да је открио овај елемент у ретким минералима получиту и лепидолиту помоћу магнетно-оптичке методе; он га је назвао „virginium“, али досада о virginiumу ништа детаљније није познато. Међутим изгледа да је г-ца М. Perey заиста открила овај елемент, испитала његове особине и дала му је име „Francijum“ (Thèse, Paris, 1946).

u prvom slučaju elektropozitivnog, u drugom elektronegativnog sastavnog dela stvorenog jedinjenja.

Elementi koji stoje bliže početku niza daju sa elementima koji stoje bliže kraju, jedinjenja heteropolarnog (sličnog solima) karaktera, kao što je NaF ili KJ. Kao što je poznato, takva jedinjenja su okarakterisana time što u rastvoru ili u rastopljenom stanju provode električnu struju i prema tome sastavljena su od jonova, tope se i ključaju na temperaturama koje znatno nadmašuju temperature topljenja i ključanja komponenata, i imaju dipolni momenat.

Između heteropolarnih jedinjenja, tipa NaCl, i homeopolarnih kod kojih je polarnost potpuno odsutna, tipa H<sub>2</sub> ili CO, postoje svi mogući intermediarni stupnjevi polarnosti. Zbog toga nije ni čudo da u izvlesnoj meri solima slični karakter imaju i mnoga jedinjenja u kojima su obe komponente metali ili obe nemetalni elementi, ako se oba metala ili oba nemetalna elementa znatno razlikuju jedan od drugog po svom hemiskom potencijalu. Takva su na primer jedinjenja K<sub>2</sub>Bi<sup>2</sup>), AlSb<sup>8</sup>), NaHg<sub>2</sub><sup>4</sup>), Na<sub>2</sub>K<sup>5</sup>).

Ovde se mogu uvrstiti i hidridi alkalnih i zemnoalkalnih metala LiH, NaH, KH, CaH<sub>2</sub>, SrH<sub>2</sub> i BaH<sub>2</sub>.

U istu grupu spadaju i međusobna jedinjenja halogena JF<sub>7</sub>, JF<sub>5</sub><sup>6</sup>), JCl<sub>3</sub><sup>7</sup>), JCl<sup>7</sup>), JBr<sup>8</sup>), BrF, BrF<sub>3</sub><sup>9</sup>), BrF<sub>5</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub>.

Da jedinjenje NaHg<sub>2</sub> zaista ima karakter sličan solima vidi se ne samo iz toga što temperatura njegovog topljenja znatno nadmašuje temperature topljenja komponenata (Na + 97<sup>0</sup>, Hg — 39<sup>0</sup>, NaHg<sub>2</sub> + 346<sup>0</sup>), već i iz toga što se ono u rastopljenom stanju može podvrgnuti elektrolitičkom razlaganju, pri čemu Na ide prema katodi a Hg prema anodi<sup>10</sup>). U ovom jedinjenju Na i Hg ponašaju se kao joni, pri čemu je živa, koja u HgCl<sub>2</sub> nosi pozitivni električni naboj, ovde naelektrisana negativno. Ovim se dokazuju njene amfoterne osobine.

Isto se može reći i o jedinjenju AlAg<sub>3</sub><sup>11</sup>), koje su podvrgli elektrolitičkom razlaganju K r e m a n n i D e l l a c h e r<sup>12</sup>), pri čemu se katodni deo cevi u kojoj se nalazila rastopljena masa legure obogatio aluminiumom a anodni srebrom. Na taj je način srebro, koje se iz rastvora svojih soli uvek izdvaja na katodi, ovde išlo prema anodi i ispoljilo svoje amfoterne osobine.

LiH pretstavlja, kao i svi gore navedeni hidridi, bezbojnu kristalnu materiju. On se topi bez raspadanja na 680<sup>0</sup> (Li + 179<sup>0</sup>, H<sub>2</sub> — 257<sup>0</sup>). Kao što je pokazao K. M o e r s<sup>13</sup>), pri elektrolizi ovog jedinjenja Li se izdvaja na katodi a H<sub>2</sub>, koji u rastvorima kise-

lina uvek igra ulogu katjona, ovde igra ulogu anjona i izdvaja se na anodi, čime je dokazana njegova amfoternost.

Amfoterne osobine pokazuje čak i toliko jako izraženi metal kao što je natrium, koji stoji blizu početka niza. Sa kaliumom, još jače izraženim alkalnim metalom, natrium stvara jedinjenje sastava  $\text{Na}_2\text{K}$ . Ako se ovo jedinjenje podvrgne elektrolizi, kalium, kao što su pokazali Kremann i Gruber<sup>10)</sup>, ide prema katodi, a *natrium prema anodi*. Prema kaliumu natrium, prema tome, igra ulogu elektronegativnog dela jedinjenja — nasuprot ogromnoj većini njegovih soli, u kojima on igra ulogu katjona.

Sa istom slikom susrećemo se i kod nemetalnih elemenata. Tako se na primer jedinjenje joda sa hlorom  $\text{JCl}$  razlaže pri elektrolizi tako da se hlor izdvaja na anodi a jod, koji u ogromnoj većini svojih soli igra ulogu anjona, ovde se izdvaja na *katodi*<sup>14)</sup> i prema tome predstavlja elektropozitivni deo jedinjenja, čime se dokazuje amfoternost njegovih osobina — i pored toga što u nizu potencijala on stoji vrlo blizu kraja.

Za jod je poznat sem toga ceo niz jedinjenja solima sličnog karaktera u kojima jod igra ulogu jednovalentnog ili trovalentnog *katjona*. Takav je na primer, sem gore navedenog  $\text{JCl}$ , jodmononitrat  $\text{JNO}_3$ , jodbromid  $\text{JBr}$ , jodtrinitrat  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ , jodtrihlorid  $\text{JCl}_3$ , bazni sulfat trovalentnog joda  $2\text{J}_2\text{O}_3 \cdot \text{J}_2(\text{SO}_4)_3$ , jodfosfat  $\text{JPO}_4$ , jodacetat  $\text{J}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , a isto tako  $\text{J}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3$ ,  $\text{J}(\text{CHCl}_2\text{COO})_3$  i  $\text{J}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ . Pri elektrolizi rastvora jodacetata u anhidridu sirćetne kiseline uz primenu posrebrene platinske mreže kao katode, jod, koji se izdvaja, stvara na mreži srebrojodid u količini koja odgovara zakonu Faradeja.

Za jod su karakteristična jedinjenja u kojima on ima neparnu valencu:  $\text{JCl}$ ,  $\text{JBr}$ ,  $\text{JCl}_3$ ,  $\text{J}_2\text{O}_5$ ,  $\text{JF}_5$ ,  $\text{JF}_7$ ,  $\text{J}_2\text{O}_7$ . Ako prva tri jedinjenja treba smatrati kao soli jedno- i trovalentnog joda i hloro- odnosno bromo-vodonične kiseline, onda  $\text{JF}_5$  i  $\text{JF}_7$  nisu ništa drugo nego fluoroanhidridi (fluoridi) jodne odnosno perjodne kiseline ( $\text{HJO}_3$  odnosno  $\text{HJO}_4$ ). Ali u svim gore navedenim jedinjenjima jod sačinjava njihov elektropozitivni deo.

U heteropolarnim jedinjenjima halogeni igraju obično ulogu anjona. U tom slučaju oni istiskuju jedan drugog ovim redom  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ . Ako se pretpostavi da halogeni mogu da igraju ulogu katjona, onda kao takvi, na osnovu vrednosti njihovog hemiskog potencijala oni moraju istiskivati jedan drugog suprotnim redom. I zaista, iz prikaza osobina jedinjenja  $\text{BrF}_3$ , koji nalazimo kod Lebea u-a<sup>9)</sup>, vidi se da J iz ovog jedinjenja istiskuje Br uz

stvaranje  $JF_5$ . Očividno je da u jedinjenjima  $BrF_3$  i  $JF_5$  brom i jod igraju ulogu elektropozitivnih delova. Nema sumnje da istu takvu ulogu igra i u jedinjenju  $JBr$ .

Vredno je zabeležiti da čak i plemeniti gasovi pri propu-  
anju električne struje kroz njihove smeše ispoljuju polarnost. Tako je Skau<sup>15)</sup> ustanovio da se pri propuštanju jednosmi-  
slene struje kroz smešu neona sa 10% argona u cevi za elek-  
trično pražnjenje, dužine 300 mm sa prečnikom od 10 mm pri  
vakumu od 5 mm, dobije na anodi skoro čist spektar neona, na  
katodi skoro čist spektar argona, a u međuprostoru neprekidan  
prelaz od jednog spektra ka drugom. U nizu  $He \rightarrow Ne \rightarrow Ar$   
elemenat koji stoji levo, sakuplja se na anodi a onaj koji stoji  
desno, na katodi, prema tome onim redom koji se može očekivati  
na osnovu periodnog sistema elemenata, imajući u vidu da he-  
miski potencijal elemenata jedne podgrupe raste sa povećanjem  
rednog broja elementa. Iz reda  $He \rightarrow Ne \rightarrow Ar \rightarrow Hg$  (para)  
sledi da i neon i argon imaju amfoterne osobine.

## II

Kao što je gore spomenuto, temperatura topljenja tipičnih  
binarnih jedinjenja sličnih solima znatno premašuje temperature  
topljenja njihovih komponenata. Ista pojava se opaža kod vrlo  
mnogih intermetalnih jedinjenja koja se karakterišu oštro izra-  
ženim maksimumom na diagramu topljenja, pri čemu temperaturni  
maksimum za nekoliko stotina stepeni nadmašuje temperature  
topljenja elemenata. Od velikog broja sličnih jedinjenja navešćemo  
radi primera sledeća:

Li 179°	K 63°	Ca 808°	Al 658°
Sn 232°	Bi 269°	Pb 330°	Sb 630°
Li <sub>4</sub> Sn <sup>16)</sup> 680°	K <sub>3</sub> Bi <sup>2)</sup> 671°	Ca <sub>2</sub> Pb <sup>17)</sup> 1110°	AlSb <sup>3)</sup> 1048°
Ce 830°	Pb 326°	Sn 232°	
Sn 232°	Te 453°	Te 453°	
Ce <sub>2</sub> Sn <sup>18)</sup> 1400°	PbTe <sup>19)</sup> 917°	SnTe <sup>20)</sup> 800°	

U drugim slučajevima razlika nije toliko velika ali je ipak  
vrlo приметna, na primer:

Na 97,5°	Na 97,5°	K 63,5°	Al 658°
Cd 322°	Tl 301°	Tl 301°	Ni 1451°
NaCd <sub>2</sub> <sup>21)</sup> 385°	NaTl <sup>22)</sup> 306°	KTl <sup>22)</sup> 335°	AlNi <sup>23)</sup> 1640°

Al. 658°	Tl 301°
Co 1491°	Pb 326°
AlCo <sup>23)</sup> 1628°	Tl <sub>2</sub> Pb <sup>24)</sup> 374°

Na kraju, u trećem slučaju, maksimum leži ispod temperature topljenja onog sastavnog dela koji se teže topi i nije izražen vrlo oštro ali je odvojen od komponenata eutektikama koje duboko leže, na primer:

Al 658°	Mg 650°	Mg 650°	Mg 650°
Au 1032°	Ag 954°	Cu 1084°	Zn 419°
Al <sub>2</sub> Au <sup>25)</sup> 1060°	MgAg <sup>26)</sup> 820°	MgCu <sub>2</sub> <sup>27)</sup> 797°	MgZn <sub>2</sub> <sup>28)</sup> 595°
	Mg 650°	Mg 651°	
	Ga 29,9°	Al 657°	
	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> <sup>29)</sup> 456°	Mg <sub>4</sub> Al <sup>30)</sup> 463°	

Za neka od gore navedenih i njima sličnih intermetalnih jedinjenja K r e m a n n<sup>31)</sup> je sa svojim saradnicima dokazao eksperimentalno da se ona mogu u rastopljenom stanju podvrgnuti elektrolizi. Ova jedinjenja imaju, prema tome, nesumnjivo heteropolarni karakter. Za druga mogućnost elektrolitičkog razlaganja eksperimentalno nije ispitana ali, imajući u vidu njihove visoke temperature topljenja, teško je sumnjati da su njihove komponente vezane polarno.

Upoređujući međusobno dva niza jedinjenja

I NaHg <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> <sup>32)</sup>	AlAu	Tl <sub>2</sub> Pb	Ni <sub>5</sub> As <sub>2</sub> <sup>33)</sup>	CoAs <sup>34)</sup>
II KNa <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	Mg <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	KTI	AlNi	AlCo
I PbTe	SnTe	Bi <sub>2</sub> Te <sup>35)</sup>	Cu <sub>2</sub> Te <sup>36)</sup>	Ag <sub>2</sub> Te <sup>37)</sup>	
II Ca <sub>2</sub> Pb	Li <sub>4</sub> Sn	K <sub>3</sub> Bi	MgCu <sub>2</sub>	CaAg <sup>17)</sup> ,	

vidimo da metali Na, Zn, Al, Tl, Ni, Co, Pb, Sn, Bi, Cu, Ag u prvom nizu sačinjavaju nesumnjivo elektropozitivni deo intermetalnog jedinjenja, dok u drugom nizu isti metali isto toliko nesumnjivo predstavljaju elektronegativni deo. Svi ovi metali imaju, prema tome, amfoterne osobine.

U jedinjenjima Mg<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>Fe<sup>38)</sup>, NaCd<sub>2</sub>, AlSb, Cu<sub>3</sub>As<sup>39)</sup>, CsHg<sub>2</sub><sup>40)</sup>, Mg<sub>2</sub>Au<sup>41)</sup>, Pb<sub>2</sub>Pd<sup>42)</sup>, SnPt<sup>43)</sup> metali Ga, Fe, Cd, Sb, As, Hg, Au, Pd i Pt sačinjavaju njihov elektronegativni deo, dok se iz sonih rastvora ovih metala oni, kao i svi ranije navedeni elementi, izdvajaju na katodi. U rastvoru, prema tome, oni se nalaze u obliku katjona i naelektrisani su pozitivno. Ovi elementi, prema tome, isto tako imaju amfoterni karakter.

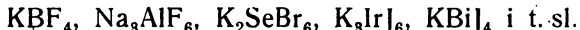
Navedenih primera je dovoljno da se dođe do zaključka da proste materije imaju amfoterne osobine. U zavisnosti od toga sa kakvim partnerom su spojene, one igraju ulogu pozitivnog ili negativnog dela jedinjenja.

Isto važi i za njihova jedinjenja kako prvog tako i viših redova.

### III

Pri stvaranju binarnog jedinjenja njegov hemiski potencijal leži obično između hemiskih potencijala komponenata i to bliže višem ili nižem potencijalu — u zavisnosti od hemiske prirode polaznih materija, stehiometričkog odnosa komponenata i karaktera njihove veze.

Jedinjenja prvog reda ostaju hemiski aktivna i mogu da stvaraju međusobno jedinjenja drugog i višeg reda, čija je stabilnost utoliko veća, ukoliko je veća razlika hemiskih potencijala komponenata — jedinjenja prvog reda koja se međusobno vezuju. Tako, na primer, KCl sa prema njemu negativnim hloridom platine  $\text{PtCl}_4$  daje kaliumhloroplātinat  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , u kome grupa  $\text{PtCl}_6''$  igra ulogu negativnog kompleksa sličnog kompleksima  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{CO}_3''$  i t. sl. Slična kompleksna jedinjenja stvaraju fluoridi, bromidi i jodidi, kao na primer:



Grupe CN i SCN su sastavljene od nemetalnih elemenata i zbog toga imaju relativno niski hemiski potencijal. Sa metalom koji stoji u početku niza hemiskih potencijala one stvaraju stabilna jedinjenja koja imaju prilično visok hemiski potencijal. Ova jedinjenja, slično halogenidima alkalnih metala, u stanju su sa cijanidima i rodanidima plemenitih i njima bliskih metala, kao što su na primer  $\text{Cu}(\text{CN})$ ,  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_3$  ili  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ , čiji je hemiski potencijal relativno nizak, da stvaraju kompleksna jedinjenja  $\text{M}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ , gde je M alkalni metal.

Stvaranje postojanih cijanida i rodanida sa centralnim atomima Fe, Ni, Co i njima sličnim, kao što su  $\text{M}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{M}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{M}_4[\text{Co}(\text{SCN})_6]$ ,  $\text{M}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$ , može se isto tako objasniti znatnom razlikom potencijala između cijanida i rodanida elemenata koji stoje bliže početku (K), sredini (Fe, Ni, Co, Mn) i kraju (C, N, S) niza hemiskih potencijala.

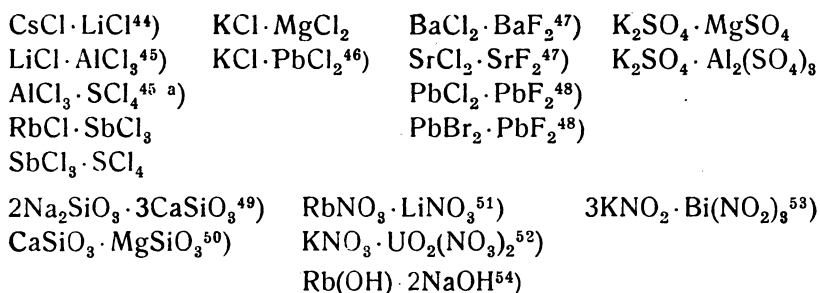
Potpuno je razumljivo da se, ako ova razlika nije velika, ne stvara postojani kompleks. Tako magnezium stoji relativno

blizu početku niza. Hemiski potencijal magneziumhlorida ne razlikuje se toliko od hemiskog potencijala kaliumhlorida da bi se mogao stvoriti postojani kompleks, i zato jedinjenje  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$  ne pretstavlja kompleksnu nego dvojnju so, u kojoj ne postoje dve već tri vrste jonova.

Jedinjenja drugog reda, na primer  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$ , koja se stvaraju iz jedinjenja prvog reda  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SO}_3$ , takođe se razlikuje među sobom po vrednosti hemiskog potencijala ali obično manje nego jedinjenja prvog reda. Zbog toga jedinjenja trećeg reda koja se od njih stvaraju, na primer  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , nemaju karakter kompleksnih nego dvojnih soli.

#### IV

Proučavajući sastav različitih kompleksnih i dvojnih soli i uopšte dvojnih jedinjenja, lako je primetiti da jedan od njihovih sastavnih delova uvek ima znatno veći hemiski potencijal nego drugi i igra prema ovome ulogu elektropozitivnog dela, dok drugi pretstavlja elektonegativni deo. Ovo važi kako za hidrokside tako i za halogenide, cijanide, rodanide, sulfate, nitrare, silikate itd. Ovo se vidi kako iz gore navedenih primera kompleksnih jedinjenja tako i iz dvojnih soli i jedinjenja navedenih u donjoj tabeli, u kojoj je elektropozitivni deo stavljen kao prvi član:



Za većinu gore navedenih jedinjenja dokazano je termiskom analizom da na diagramu topljenja ona leže u maksimumu koji je odvojen od bočnih grana eutektičkim tačkama.

Iz navedene tabele može se izvesti nekoliko zaključaka:

1. Brom i hlor, kako se moglo očekivati na osnovu njihovog položaja u periodnom sistemu elemenata, imaju manje negativni hemiski potencijal od fluora; stoga bromidi i hloridi bariuma, stronciuma i olova igraju u jedinjenjima ulogu elektropozitivnog dela prema fluoridima istih elemenata.



2. Upoređujući jedinjenja  $\text{CsCl} \cdot \text{LiCl}$  (I),  $\text{LiCl} \cdot \text{AlCl}_3$  (II) i  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$  (III), a isto tako i jedinjenja  $\text{RbCl} \cdot \text{SbCl}_5$  (IV) i  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$  (V), vidimo da  $\text{LiCl}$  ima amfoterne osobine, jer u prvom jedinjenju igra ulogu elektronegativnog a u drugom elektropozitivnog sastavnog dela. Iz istih razloga amfoterne osobine imaju  $\text{AlCl}_3$ , up. (II) i (III), kao i  $\text{SbCl}_5$ , up. (IV) i (V).

3. Isto tako, upoređujući jedinjenja  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$  i  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$ , dolazimo do zaključka da je  $\text{CaSiO}_3$  amfoternog karaktera, jer u navedenim jedinjenjima igra suprotne uloge.

4. Takva jedinjenja kao što su  $\text{MgSO}_4$  i  $\text{LiNO}_3$  navikli smo da smatramo nesumnjivo neutralnim solima. Međutim, isto toliko je nesumnjivo da  $\text{MgSO}_4$  u jedinjenju  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$  i  $\text{LiNO}_3$  u jedinjenju  $\text{RbNO}_3 \cdot \text{LiNO}_3$  igraju istu takvu ulogu negativnih sastavnih delova kao  $\text{Cl}$  u jedinjenju  $\text{KCl}$ , samo s tom razlikom što su veze  $\text{MgSO}_4$  sa  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{LiNO}_3$  sa  $\text{RbNO}_3$  mnogo slabije nego hlor sa kaliumom.

5. Kao što je poznato,  $\text{NaOH}$  predstavlja vrlo jaku bazu i rastvara hidrokside aluminijske, cinkove, olova, kalaja itd. uz stvaranje aluminata, cinkata itd., u čijem sastavu igra elektropozitivnu ulogu. Ali, u upoređenju sa hemiskim potencijalom  $\text{RbOH}$ , potencijal  $\text{NaOH}$  znatno je manji, i zato u jedinjenju  $\text{RbOH} \cdot 2\text{NaOH}$  natrijumhidroksid igra ulogu elektronegativnog dela. Na taj način čak i kod  $\text{NaOH}$  moramo konstatovati amfoterne osobine.

Isto tako amfoterne osobine mogu se konstatovati kod kiselina i to ne samo kod slabih nego čak i kod veoma jakih.

Kao što je poznato, perhlorna kiselina je najjača od svih kiselina. Nije čudo onda, što prema njoj voda igra ulogu baznog oksida i stvara s njom jedinjenje  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HClO}_4 = (\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{ClO}_4)'$ <sup>55)</sup> karaktera sličnog solima, u kome se voda nalazi u elektropozitivnom delu. Da produkt adicije vode na perhlornu kiselinu  $(\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{ClO}_4)'$ , hidroksoniumperhlorat, predstavlja pravu so, dokazano je i rentgenografski. Na isto upućuje i znatno povišenje temperature topljenja produkta adicije u poređenju sa temperaturama topljenja komponenata.

	$\text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$ (monomol.)	$(\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{ClO}_4)$
temp. topljenja	$-112^\circ$	ca. $-95^\circ$ (ekstrapol.)	$+50^\circ$

Međutim značajno je, kao što je pokazao Hantzsch, da i takve kiseline kao što su azotna, hlorovodonična, fluorovodonična i sircetna isto tako daju sa perhlornom kiselinom i sa sumpornom jedinjenja karaktera sličnog solima, koja su slična hidroksoniumperhloratu. Pri mešanju potpuno bezvodne azotne kiseline sa

potpuno bezvodnom perhlornom kiselinom opaža se jaka egzotermna reakcija i pri tome se stvaraju dva kristalna postojana neeksplozivna produkta adicije, koji sadrže na jedan mol  $\text{HNO}_3$  jedan odnosno dva mola  $\text{HClO}_4$ :  $(\text{H}_2\text{NO}_3) \cdot (\text{ClO}_4)'$ , nitracidiumperhlorat, i  $(\text{H}_3\text{NO}_3) \cdot (\text{ClO}_4)_2'$ , nitracidiumdiperhlorat.

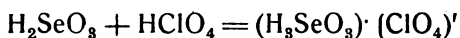
Da su nitracidiumperhlorati prave soli izlazi između ostalog iz vrednosti elektroprovodljivosti ovih produkata u takvom neutralnom rastvaraču kao što je bezvodni nitrometan, u kome se monopерhlorat ponaša kao binarni a diperhlorat kao ternerni elektrolit.

Određivanje brzine prenosa jona  $(\text{H}_2\text{NO}_3) \cdot$  i  $(\text{ClO}_4)'$  nitracidiumperhlorata u potpuno čistom nitrometanu takođe je potvrdilo da je priroda nitracidiumperhlorata slična solima: analize su pokazale povećanje sadržaja  $\text{NO}$  u *katodnoj* tečnosti, što se moglo desiti samo usled obogaćenja katolita azotnom kiselinom.

Pri uvođenju fluorovodonika (iz bezvodnog  $\text{KHF}_2$ ) u bezvodnu perhlornu kiselinu stvara se jedinjenje slično solima  $(\text{H}_2\text{F}) \cdot (\text{ClO}_4)'$ , hidrofluoroacidiumperhlorat.

Sa suvim hlorovodonikom stvara se odgovarajući  $(\text{H}_2\text{Cl}) \cdot (\text{ClO}_4)'$ , hidrohloroacidiumperhlorat. Sirćetna kiselina stvara sa perhlornom kiselinom acetacidiumperhlorat.

I selenasta kiselina daje odgovarajuće jedinjenje:



sa temperaturom topljenja  $+33^\circ$  (Ar' man, 1939).

Slično nitracidiumperhloratu azotna kiselina stvara jedinjenje sa sumpornom kiselinom, nitracidiumsulfat, a fluorovodonik slično hidrofluoroacidiumperhloratu sa fluorobornom kiselinom  $(\text{H}_2\text{F}) \cdot (\text{BF}_4)'$ , hidrofluoroacidiumfluoroborat.

Na heteropolarni karakter navedenih jedinjenja, sličnih solima, upućuje takođe znatno povišenje temperature topljenja produkata adicije u poređenju sa komponentama. I zaista

	$\text{HNO}_3$	$\text{HF}$ (monomol.)	$\text{HCl}$	$\text{HClO}_4$	$\text{BF}_3$
temp. toplj.:	$-42^\circ$	$-146^\circ$ (graf. ekstrapol.)	$-111^\circ$	$-112^\circ$	$-127^\circ$
	$(\text{H}_2\text{F}) \cdot (\text{ClO}_4)'$		$(\text{H}_2\text{F}) \cdot (\text{BF}_4)'$		
temp. toplj.:	$+57^\circ$		$+58^\circ$		

Kao što je gore pomenuto, nitracidiumperhlorati na sobnoj temperaturi su kristalne materije, tako da i njihove temperature topljenja leže znatno iznad temperatura topljenja komponenata.

Na osnovu svega gore navedenog možemo doći do nesumnjivog zaključka da ne samo sami elementi već i njihova jedinjenja neorganske prirode počevši od vrlo jakih baza, kao što je NaOH, nastavljajući sa neutralnim solima i završavajući sa vrlo jakim kiselinama, kao što su HNO<sub>3</sub> i HCl, imaju amfoterne osobine.

## V

Istu sliku opažamo i kod organskih jedinjenja.

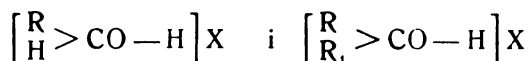
a) Opšte je poznato da alkoholi pri reakciji sa kiselinama stvaraju estre i pri tome funkcionišu slično bazama. Pušin i Rikovski<sup>56</sup>) pokazali su da ova reakcija, kako za primarne, tako i za sekundarne i terciarne alkohole, teče u dve faze: prvo se stvara molekularno jedinjenje, čija se struktura može prikazati formulom  $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R} > \text{O} - \text{H} \end{array} \right] \text{X}$ , gde je R ugljovodonični radikal a X kiselinski ostatak. Zatim adicione jedinjenje postepeno pretrpljuje unutarnje pretvaranje, izdvaja vodu i prelazi u ester. Alkohol u adicione jedinjenju i njegov ostatak u estru nesumnjivo sačinjavaju bazni (pozitivni) deo. Takvo ponašanje alkohola prema trihlorsirćetnoj kiselini dokazano je za etanol, borneol, trimetilkarbinol i pinakon<sup>56</sup>). Isto tako se ponašaju prema trihlorsirćetnoj kiselini tercierni aromatični alkoholi — fenoli: dokazano je za fenol, gvajakol, hidrohinon. Isto tako se ponašaju i etri: dokazano je za veratrol. Istu ulogu baznog oksida igra metilni etar u jedinjenju sa hlorovodonikom (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O·HCl. Egzistencija ovog jedinjenja, koje je otkrio Friedel, potvrđena je i na osnovu proučavanja diagrama topljenja.

S druge strane je poznato da alkalni, zemnoalkalni i trovalentni metali istiskuju iz alkohola vodonik, kao iz kiselina, uz stvaranje alkoholata, u kojima ostatak alkohola zamenjuje ostatak kiseline. Sem toga pokazali su Pušin i Dimitrijević<sup>57</sup>) da alkoholi daju vrlo dobro izražena jedinjenja ne samo sa kiselinama već i sa bazama. Na primer pinakon, difenilkarbinol i trifenilkarbinol daju adicione jedinjenja sa jakim bazama, na primer s etilendiaminom. Na diagramu topljenja ekvimolekulsko jedinjenje pinakona s etilendiaminom, koje se topi na +19<sup>0</sup>, predstavljeno je oštro izraženim maksimumom, koji je odvojen od komponenata dvema eutektičkim tačkama. Nema nikakve sumnje da je u ovom jedinjenju pinakon negativni (kisel) sastavni deo, i struktura jedinjenja može biti predstavljena formulom  $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right]$

$[\text{O} \cdot \text{C}(\text{H}_3)_2]_2$ , u kojoj grupa  $[\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$  zamenjuje ostatak neke kiseline. Isto važi i za jedinjenja di- i tri-fenilkarbinola sa etilendiaminom. Na taj način alkoholima treba priznati amfoterne osobine: oni su sposobni da daju jedinjenja ne samo sa kiselinama već i sa bazama.

b) Da i fenoli daju jedinjenja ne samo s kiselinama već i sa bazama i da i oni prema tome imaju amfoterne osobine — opšte je poznato.

c) Aldehidi i ketoni daju jedinjenja sa kiselinama. Kao primeri mogu da posluže jedinjenja trihlorsirćetne kiseline sa benzaldehidom i piperonom, koja su proučili *Kendall i Gibbons*<sup>58)</sup> a zatim *Pušin i Rikovski*<sup>59)</sup>, i jedinjenja kamfora sa takvim jakim kiselinama kao što su azotna, fosforna, jodovodonična<sup>60)</sup>, di- i tri-hlorsirćetna<sup>59)</sup>. Odavde se može izvesti zaključak da u jedinjenjima sa kiselinama aldehidi i ketoni igraju ulogu kiseoničnih jedinjenja baznog karaktera. Struktura takvih jedinjenja može biti prikazana formulama



gde je X kiselinski ostatak. Veza ide preko karbonilne grupe  $> \text{C} = \text{O}$  aldehida ili ketona, koja ima amfoterne osobine. Ova poslednja činjenica uslovljava sposobnost aldehida i ketona da daju jedinjenja ne samo sa kiselinama već i sa bazama. Poznato je da i aldehidi i ketoni daju jedinjenja sa amonijakom i njegovim derivatima. Pri tome sa primarnim aminima prvo se stvaraju produkti adicije, koji zatim pretrpljuju dalje dublje pretvaranje. Takvo je na primer jedinjenje formaldehida sa amonijakom, heksametilentetramin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , ili tako zvani aldehydamonijaci, kristalni (trimerni) produkti adicije, koji se dobijaju pri propuštanju suvog amonijaka kroz etarski rastvor acetaldehida i njegovih homologa sa većim sadržajem ugljenika.

d) Kao primer jedinjenja ketona sa amonijakom može da služi kristalno jedinjenje  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{NH}_3$ , koje se topi na  $-41^\circ$  a dobija se pri mešanju tečnog amonijaka s acetonom ohlađenim do  $-65^\circ$ . Kao primer adicijonih jedinjenja ketona sa aminima može da služi jedinjenje benzofenona s difenilaminom  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , koje su proučili prvo *Giua i Cherchi*<sup>61)</sup>, zatim *Schaum i Rosenberger*<sup>62)</sup> i kasnije *Lee i Warner*<sup>63)</sup>.

Na taj način i aldehidi i ketoni moraju se priznati kao jedinjenja koja imaju amfoterne osobine.

e) Laktoni, koji su unutarnji estri, takođe imaju amfoterne osobine. To se vidi na primeru kumarina, laktona kumarinove (oksimetne) kiseline. Kao što su pokazali Pušin i Živadinović<sup>64</sup>), kumarin daje sa paratoluidinom jedinjenje sastava

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ , u kome kumarin igra ulogu zamenika kiseline.

S druge strane pokazali su Pušin i Rikovski da isti kumarin sa trihlorosirćetnom kiselinom<sup>59</sup>) daje jedinjenje sastava

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ , a sa sumpornom kiselinom, kao što su pokazali Kendall i Carpenter<sup>65</sup>), jedinjenje ekvimolekuskog sastava

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ . U dva poslednja jedinjenja kumarin van sumnje vrši funkciju baznog oksida.

Navedeni primeri očevidno potvrđuju amfoterne sposobnosti laktona kumarina.

f) Nitrojedinjenja obično se uvršćuju u jedinjenja kiselog karaktera. Zaista, nitro-grupe znatno pojačavaju kiseli karakter jedinjenja u koja stupaju: kao primer može da posluži trinitrofenol. Mogu se navesti i jedinjenja trinitrobenzola i trinitrotoluola s naftalinom<sup>66</sup>) u kojima navedena nitrojedinjenja nesumnjivo sačinjavaju elektronegativni deo. Međutim, Pušin sa saradnicima<sup>67</sup>) pokazao je da nitrobenzol, izomerni nitrotoluoli, meta-dinitrotoluol i 1:3:4-nitroksilol isto kao i halogeni derivati nitrojedinjenja daju vrlo dobro izražena ekvimolekulska jedinjenja sa titantetrahloridom, a nitranizol<sup>68</sup>) i čak trinitrotoluol<sup>69</sup>)- dobro izražena jedinjenja sa stanihloridom. U ovim jedinjenjima, koja se karakterišu vrlo dobro izraženim maksimumima na krivoj topljenja, nitrojedinjenja sačinjavaju isto tako nesumnjivo elektropozitivni deo i igraju istu ulogu koju naftalin igra u svojim jedinjenjima sa  $\text{AlCl}_3$  i  $\text{SbCl}_3$ .

g) Slično nitrojedinjenjima ponašaju se nitrili, koji daji sa halogenidima titana, kalaja i antimona karakteristična teško topiva jedinjenja. Pušin sa saradnicima<sup>70</sup>) dokazao je ovo za propionitril, o- i p- toluonitril i benzonitril, koji stvaraju jedinjenja sa  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  i  $\text{SbCl}_3$ , u kojima nitrili sačinjavaju elektropozitivni deo. S druge strane poznato je da nitrili stupaju u jedinjenje sa amonijakom, prema kome su oni isto tako nesumnjivo elektronegativni.

h) Gore je već spomenuta sposobnost neorganskih kiselina da daju jedinjenja sa jačim kiselinama i da pri tome sačinjavaju elektropozitivni deo novostvorenog jedinjenja. Ista je sposobnost dokazana i za sirćetnu kiselinu prema perhlornoj. Nesumnjivo je da istu sposobnost pokazuju i druge slabe organske kiseline prema jačima — ne samo neorganskim već i organskim kiselinama. I zaista, kao što je pokazao Kendall<sup>71)</sup> i kasnije potvrdili Pušini i Rikovski<sup>59)</sup>, benzoeva kiselina daje ekvimolekulsko jedinjenje sa trihlorsirćetnom kiselinom. Mogućnost postojanja ovog jedinjenja bazirana je na velikoj razlici j čine — visine hemiskog potencijala obeju kiselina. U ovom jedinjenju benzoeva kiselina se nalazi u njegovom elektropozitivnom delu. Ali, pošto ista slaba benzoeva kiselina daje normalne soli sa bazama, to se i njoj, kao i drugim organskim kiselinama, moraju priznati amfoterne osobine.

i) Pošto slabe kiseline daju jedinjenja sa jačima i pri tome igraju ulogu baza, bilo je prirodno pretpostaviti, po analogiji, da slabe organske baze moraju davati jedinjenja sa jakim bazama i pri tome zamenjivati kiselinu. Ova pretpostavka se potpuno obistinila. Pušini i Dimitrijević su izabrali etilendiamin u svojstvu jake baze, a u svojstvu slabe difenilamin. I zaista, diagram topljenja<sup>72)</sup> koji su izradili, jasno je pokazao postojanje jedinjenja  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  (temperatura topljenja 32,5°), koje odgovara normalnim valencijama oba amina, u kome difenilamin igra prema etilendiaminu ulogu elektronegativnog sastavnog dela. A pošto u difenilaminhidrohloridu difenilamin nesumnjivo funkcioniše kao baza, to iz navedenog proizilazi da difenilamin, kao i druge slabe amine, treba smatrati amfoternim jedinjenjima. I pošto je pojam o jačini i slabosti amina jedan relativan pojam, i sve zavisi od toga sa kakvim drugim aminom se upoređuje uzeti amin, to se i o aminima mora reći isto što i o predstavnicima drugih grupa organskih jedinjenja, tj. da oni imaju amfoterne osobine.

## VI

U ovom članku pregledali smo intermetalna jedinjenja isto kao i jedinjenja koja stvaraju među sobom nemetalni elementi; jedinjenja između različitih oksida, kako baznih tako i kiselih; jedinjenja metala sa halogenima, sumporom i drugim nemetalnim elementima; dalje, jedinjenja koja stvaraju predstavnici različitih grupa organskih materija, kako među sobom tako i s neorganskim jedinjenjima. U svim proučenim slučajevima opazili smo jednu te

istu pojavu: kako elementi tako i njihova jedinjenja prvoga i viših redova pokazuju amfoterne osobine, tj. sposobni su da igraju ulogu kako elektropozitivnog tako i elektronegativnog dela novostvorenog jedinjenja. I kao što ne postoji hladnoća i toplota, već postoji samo izvestan stepen napona toplotne energije, temperatura — tako ne postoje apsolutno elektropozitivni ili apsolutno elektronegativni sastavni delovi hemiskih jedinjenja, već postoji samo materija sa izvesnim stepenom napona hemiske energije — hemiskog potencijala, od čije vrednosti u prvom redu zavise osnovne hemiske osobine materije, njena sposobnost da stupa u jedinjenja i da igra u njima određenu ulogu.

Od kakvih pak faktora zavisi vrednost hemiskog potencijala? U početku članka navedeno je da je najvažniji faktor hemiska priroda elemenata koji ulaze u sastav jedinjenja. Međutim, ovaj faktor nije odlučujući. I zaista, kao što je gore navedeno, nagomilavanje u molekulu atoma elemenata sa negativnim potencijalom obično povećava apsolutnu vrednost negativnog potencijala jedinjenja. Tako negativni potencijal kiseoničnih jedinjenja azota u nizu  $N_2O \rightarrow N_2O_5$  raste sa povećanjem broja atoma kiseonika. Isto važi i za kiseonična jedinjenja fosfora, kao i za okside hroma, mangana i t. sl. I u halogenim jedinjenjima sumpora u nizu  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$  i  $SCl_4$  vidimo istu sliku. Ali ovaj stav nije uvek tačan. Tako oksidi  $OsO_4$  i  $RuO_4$ , koji sublimišu bez raspadanja i sadrže relativno najveću količinu atoma kiseonika na jedan atom drugog elementa, pokazuju veoma slabu hemisku aktivnost: sa vodom ne stvaraju kiseline, sa alkalijama ne daju soli.

Isto tako sumporheksafluorid  $SF_6$ , gas (temperatura sublimacije  $-62^\circ$ ) koji sadrži relativno maksimalnu količinu fluora, po svome sastavu morao bi da bude najjači fluorid kiseline. Međutim, on je hemiski skoro neaktivan: nema mirisa, ne reaguje ni sa vodom ni sa alkalijama, čak ga i rastopljeni metalni natrium razlaže samo na vrlo visokoj temperaturi.

Ugljentetrahlorid  $CCl_4$ , koji sadrži po težini 92,2% hlora, i hlороform, koji sadrži 89,5% ovoga halogena, daleko ne pokazuju onu hemisku aktivnost koja bi se mogla očekivati od materija toliko bogatih hlорom. Mogao bi se navesti još čitav niz sličnih primera, naročito iz oblasti organskih jedinjenja. Obično to su materije homeopolarnog karaktera, koje se karakterišu relativno niskim temperaturama topljenja i ključanja i odsutnošću sposobnosti da provode električnu struju. Lewis objašnjava hemiske i fizičke osobine homeopolarnih jedinjenja kovalentnom vezom elektrona,

tj. istovremenoj pripadnošću elektrona različitim atomima jednog istog jedinjenja. Ova teorija nepolarne veze dobro odgovara činjeničnom materijalu i objašnjava mnoge osobine homeopolarnih jedinjenja.

Iz navedenoga izlazi da hemiski potencijal jedinjenja zavisi ne samo od hemiske prirode elemenata koji ulaze u njegov sastav, već i od karaktera njihove veze, tj. od strukture jedinjenja. Stoga, pri izvesnoj strukturi, razlika između hemiskih potencijala jedinjenja prvoga ili viših redova može biti toliko neznatna da amfoternost osobina ovih jedinjenja ne može biti ispoljena.

### Izvod

U ovom članku rasmotreno je stvaranje različitih jedinjenja neorganske i organske prirode u zavisnosti od vrednosti hemiskog potencijala materija koje reaguju. Rasmotrena su intermetalna jedinjenja, hidridi, međusobna jedinjenja nemetalnih elemenata; stvaranje soli prostih, dvojnih i kompleksnih; stvaranje jedinjenja između baza kao i jedinjenja između kiselina.

Iz oblasti organskih jedinjenja rasmotrena su jedinjenja koja stvaraju alkoholi, fenoli, etri, aldehidi, ketoni, laktoni, nitrojedinjenja, nitrili, organske kiseline i organske baze.

Za sve rasmotrene slučajeve dokazano je da komponente koje ulaze u sastav jedinjenja imaju amfoterne osobine. Kako elementi tako i njihova jedinjenja prvog i viših redova mogu predstavljati kako elektropozitivni tako i elektronegativni deo jedinjenja -- u zavisnosti od partnera s kojim stupaju u jedinjenje. Stabilnost stvorenog jedinjenja zavisi od razlike hemiskog potencijala delova koji međusobno reaguju.

### Summary

#### On the amphoteric character of chemical compounds

by

N. A. Pushin

In this article the formation of various compounds of inorganic and organic nature in relation with the value of the chemical potential of the reacting substances has been surveyed. A survey has been made of intermetallic compounds; hydrides; mutual compounds of non-metallic elements; formation of simple, double and complex salts; formation of compounds between bases as well as between acids.



From the class of organic substances the compounds formed by alcohols, phenols, ethers, aldehydes, ketones, lactones, nitro-compounds, nitriles, organic acids and organic bases have been surveyed.

For all the surveyed cases it has been shown that the component parts which form the compound have an amphoteric character. The elements, as well as their compounds of the first and higher orders, may represent either the electropositive or the electronegative part of a compound — this being determined by the partner with which they form the compound. The stability of the compound formed depends on the difference of the chemical potentials of the parts which interact.

## LITERATURA

- 1) Allison, J. Am. Chem. Soc. **54**, 613 (1932).
- 2) D. P. Smith, Z. anorg. Chem. **56**, 127 (1908).
- 3) Г. Г. Уразов, Жур. Руск. Физ. Хим. Общч. **51**, 461 (1919).
- 4) N. S. Kurnakov, Z. anorg. Chem. **23**, 439; A. Schüller, Z. anorg. Chem. **40**, 389 (1904).
- 5) N. S. Kurnakov u. N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **30**, 111 (1902).
- 6) H. Moissan, C. r. **135**, 563 (1902).
- 7) Stortenbecker, Z. phys. Chem. **3**, 11 (1889).
- 8) Meerum Terwoegt, Z. anorg. Chem. **47**, 203 (1905).
- 9) Lebeau, C. r. **141**, 1018 (1905).
- 10) R. Kremann u. R. Gruber v. Rechenburg, Z. phys. Chem. **110**, 559 (1924).
- 11) G. I. Petrenko, Z. anorg. Chem. **46**, 53 (1905).
- 12) R. Kremann u. J. Dellacher, Monatsh. **46**, 547 (1925).
- 13) K. Moers, Z. anorg. allg. Chem. **113**, 179 (1920).
- 14) F. Efraim, Anorganische Chemie, 5 Aufl. S. 336 (1934).
- 15) Skaupy, Verh. d. phys. Ges. **18**, 230 (1916).
- 16) G. Masing u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **67**, 193 (1910).
- 17) N. Baar, Z. anorg. Chem. **70**, 375 (1911).
- 18) R. Vogel, Z. anorg. Chem. **72**, 325 (1911).
- 19) Vay a. Gillson, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. Nov., 1901.
- 20) W. Biltz u. W. Mecklenburg, Z. anorg. Chem. **64**, 233 (1909).
- 21) C. H. Mathewson, Z. anorg. Chem. **50**, 182 (1906).
- 22) N. S. Kurnakov u. N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **30**, 93 (1902).
- 23) A. G. C. Gwyer, Z. anorg. Chem. **57**, 136, 142 (1908).
- 24) N. S. Kurnakov u. N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **52**, 435 (1907).
- 25) K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. **52**, 454 (1907).
- 26) Heycock a. Neville, Phil. Trans. **194**, A, 201 (1900).
- 27) S. F. Zemčuzny, Z. anorg. Ch. **49**, 415 (1906).
- 28) R. Sahmen, Z. anorg. Ch. **57**, 31 (1908).
- 29) G. Grube, Z. anorg. Ch. **49**, 80 (1906).
- 30) N. A. Puschin u. O. D. Micić, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 229 (1937).
- 31) G. Grube, Z. anorg. Ch. **45**, 229 (1905).
- 32) R. Kremann u. Mitarbeiter, Monatsh. f. Chemie. Mitteil. **16**-XIII. (1924—1926).
- 33) S. F. Zemčuzny, Z. anorg. Ch. **49**, 386 (1906).
- 34) K. Friedrich, Metall., **4**, 207 (1907).
- 35) K. Friedrich, Metall., **5**, 150 (1908).
- 36) K. Mönkemeyer, Z. anorg. Ch. **46**, 419 (1905).
- 37) M. Chikashige, Z. anorg. Ch. **54**, 54 (1907).
- 38) N. A. Puschin, Z. anorg. Ch. **56**, 8 (1908).
- 39) A. V. Vegesack, Z. anorg. Ch. **52**, 37 (1907).
- 40) K. Friedrich, Metall. **2**, 490 (1905), **5**, 529 (1908).
- 41) N. S. Kurnakov u. G. J. Žukovski, Z. anorg. Ch. **52**, 423 (1907).
- 42) R. Vogel, Z. anorg. Ch. **63**, 173 (1909); G. G. Urazov, Z. anorg. Ch. **64**, 383 (1909).
- 43) R. Ruer, Z. anorg. Chem. **52**, 347 (1907); N. Puschin u. N. Paschski, Z. anorg. Ch. **62**, 360 (1909).
- 44) F. Doerinckel, Z. anorg. Ch. **54**, 351 (1907).
- 45) Korreng, Z. anorg. allg. Ch. **91**, 194 (1915).
- 46) J. Kendall, Crittenden a. Miller, J. Am. Chem. Soc. **45**, 963 (1923).
- 47) Б. Б. Њекрасов, Курс общечей химии, 7 изд. 1945, стр. 293.
- 48) Lorenz u. Ruckstuhl, Z. anorg. Ch. **51**, 70 (1906).
- 49) Plato, Z. phys. Ch. **58**, 350 (1907).
- 50) Sandonini, Rend. Linc. (5) **20**, I, 172; 233 (1911).
- 51) Wallace, Z. anorg. Ch. **63**, 1 (1909); Kultashev, Z. anorg. Ch. **35**, 187 (1903).
- 52) Allen a. White, Still. Journ. (4) **27**, 1 (1909); Гинзберг, Изв. Петрогр. Полит. Инст.

6, 493 (1906). 51. N. A. Puschin u. M. Radoičić, *Z. anorg. Ch.* **233**, 44 (1937). 52) R. J. Meyer u. F. Wendel, *Ber.* **36**, 4055 (1903); E. Rimbach, *Ber.* **37**, 472 (1904). 53) W. S. Ball a. H. H. Abram, *J. Chem. Soc. Lond.* **103**, 2110 (1913). 54) v. Hevesy, *Z. phys. Ch.* **73**, 667 (1910). 55) A. Hantzsch, *Ber.* **63**, 1789 (1930). 56) N. A. Puschin u. I. Rikovski, *Lieb. Ann.* **516**, 286 (1935). 57) N. Pušin, rad pripremljen za štampu. 58) J. Kendall a. W. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 152 (1915). 59) N. A. Pušin i I. Rikovski, rad pripremljen za štampu. 60) Жуков и Касаткин, *Журн. Руск. Физ. Хим. Обшч.* **41**, 158 (1909). 61) M. Giua u. E. Cherchi, *Gazz. Ch. It.* **11**, 264 (1919). 62) K. Schaum u. K. Rosenberger, *Z. anorg. Ch.* **136**, 335 (1924). 63) H. H. Howard Lee a. J. C. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 212 (1933). 64) N. Pušin i R. Živadinović, *Glasn. Hem. Druš. Kr. Jug.* **4**, 27 (1933). 65) J. Kendall a. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 2513 (1914). 66) R. Kremann, *Monatshefte*, **25**, 1215, 1276 (1904). 67) N. Puschin, Lj. Nikolić, A. Radojčin u. T. Voroponova, *Lieb. Ann.* **551**, 259 (1942). 68) N. Pušin, rad pripremljen za štampu. 69) Н. Пушин, *Журнал Общечей Химии* (1947). 70) N. Puschin, M. Ristić, J. Parhomenko u. J. Ubović, *Lieb. Ann.* **552**, 278 (1942). 71) J. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1722 (1914). 72) N. Pušin i Đ. Dimitrijević, rad pripremljen za štampu. 73) Citirano po H. J. Emeleus u. J. T. Anderson, *Ergebnisse u. Probleme der modernen anorganischen Chemie* (1940), 299, 300.

## O periodičkoj pojavi kod eksplozije u sistemu vodik - kisik

od

M. Karlušina, M. Ogrizeka i O. Mlinarića

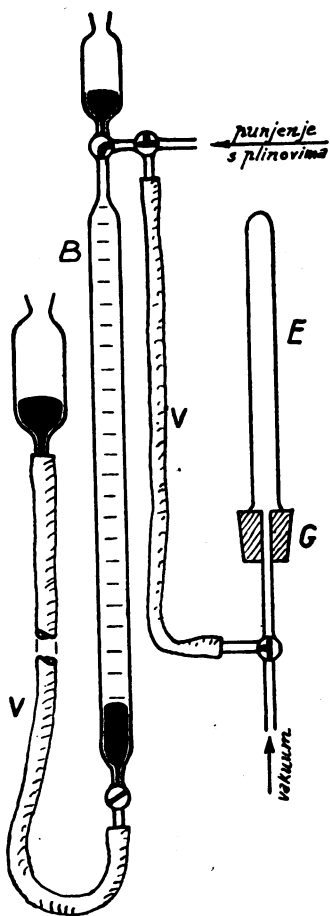
Prigodom rada sa aparaturom kroz koju je strujao vodik, učinili smo na poznati način pokus na odsutnost zraka. Pri paljenju plina koji smo uhvatili u epruveti, opazili smo, da se na stijenci epruvete kondenzirala eksplozijom smjese vodika i zraka nastala vodena para, i to u obliku čitavog niza prstenova. Ovaj fenomen periodičke kondenzacije vodene pare po svom izgledu veoma je sličan t.zv. Liesegang-ovim prstenovima.

Sva nastojanja, da gore opisanu pojavu reproduciramo, ostala su dugo vremena bez uspeha, dok se jednom iz nepoznatih razloga opet pojavila periodička kondenzacija vodene pare nakon eksplozije neke smjese vodika i zraka u epruveti. Raspitivanja dala su rezultat, da je ta epruveta bila upotrebljena kod demonstracija taloženja elemenata druge analitičke grupe, te da nakon toga nije bila čišćena na uobičajeni način, već samo isplahivana destilovanom vodom. Prema tome postupali smo kod daljnjih nših pokusa da reproduciramo periodički fenomen tako, da smo u nizu epruveta taložili otopine kationa druge analitičke grupe s  $H_2S$ -plinom, istresli epruvete i dobro ih isplahivali destilovanom vodom. Ovako preparirane epruvete ostavili smo zatim sušiti. U ovim na gornji način prepariranim epruvetama uspelo nam je zaista reproducirati periodički fenomen, koji nastaje pri eksploziji smjese vodika i zraka, Najbolje rezultate, t.j. najjasnije i veoma pravilne prstenove kondenzirane vodene pare, dobili smo u epruvetama u kojima je prethodno bila taložena  $Sb(III)$ -otopina s  $H_2S$ . Konstatovali smo nadalje, da se periodički fenomen pojavljuje i u epruvetama u kojima su bile hidrolizovane otopine  $Bi(III)$ - ili  $Sb(III)$ -soli. Ovi pokusi dopuštali su prema tome zaključak, da

periodička kondenzacija vodene pare pri eksploziji smjese vodika i zraka nastaje onda, ako se na stijenci epruvete nalaze tragovi soli 2. analitičke grupe. Pokusi izazivanja periodičke kondenzacije u epruvetama, čije su stijenke bile prethodno matirane s finim praškom kvarca ili karborunda, ostali su negativni, što dokazuje, da periodički fenomen ne nastaje uslijed hrapavosti površine posude, već da je uvjetovan specifičkim djelovanjem malih količina soli, koje su istaložene na stijenci posude.

Kako su prstenovi kondenzirane vodene pare uslijed ishlapljivanja ubrzo nestali, to smo nastojali te prstenove na neki način fiksirati. Postupali smo tako, da smo epruvete iznutra prevukli tankim slojem parafina, te istom tada preparirali površinu sa solima na gore opisani način. Na ovako pripravljenim epruvetama nastali su nakon eksplozije smjese vodika i zraka naročiti jasni i trajni prstenovi kondenzatne vode, što više nastali su i tada, ako parafinirane epruvete nisu bile preparirane solima. Pokazalo se dakle, da tanke prevlake parafina također izazivaju periodičku kondenzaciju vodene pare i to upravo u naročitoj mjeri. Pri svim daljnjim pokusima postupali smo prema tome kod prepariranja epruveta na slijedeći način. Slabo zagrijanu epruvetu izbrisali smo parafinom impregniranim klupkom kaliko-gaze, koje je bilo pričvršćeno na staklenom štapiću.

Nakon toga ponovno smo ugrijali epruvetu, te je dobro izbrisali čistim klupkom gaze, tako da se na nutarnjoj stijenci epruvete nalazio samo još veoma tanki sloj parafina. Konačno smo parafiniranu epruvetu ponovno slabo zagrijali, da bi se postigla što jednoličnija prevlaka parafina. Ovakvo preparirane epruvete stavljene su u vertikalnom položaju u po-



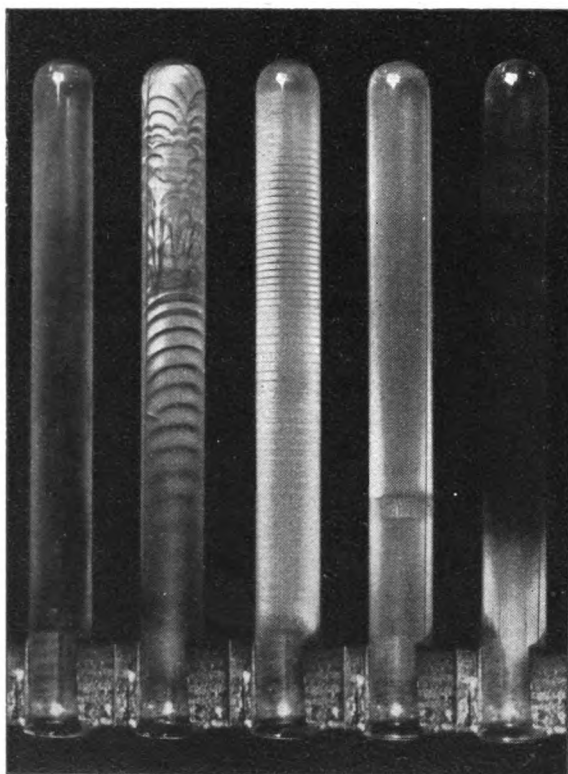
Sl. 1. E-parafinirana epruveta, G-gumeni čep, B-Bun te-ova bireta, V-Vakuum crijevo.

desan stativ sa ravno izbrušenim otvorom prema dolje. Na otvor epruvete pritisnut je gumeni čep kroz koji je vodila staklena cijev, kojom se epruveta mogla evakuirati odnosno napuniti smjesom plinova. Epruvete su ponajprije evakuirane pomoću rotacijone uljne pumpe (Pfeiffer) na cca  $10^{-2}$  mm Hg, a zatim je puštena u epruvetu smjesa plinova, koja je bila prethodno kvantitativno pripravljena u Bunte-ovoj bireti. Nakon punjena epruvete smjesom plinova pomaknut je gumeni čep u horizontalnom smjeru, te je smjesa plinova smjesta zapaljena. Paljenje se vršilo ili s plamenom leptirastog plamenika ili pak električnom iskrom, dobivenom izbijanjem kondenzatora. Sam način paljenja nije utjecao na rezultate pokusa. Smjesta nakon izgaranja odnosno eksplozije plinova fotografirali smo epruvetu. Kod svih dolje opisanih pokusa upotrijebili smo epruvetu iz Fiolax-stakla (Jena), visine 162 mm, promjera 14,8 mm, sadržaja cca 27,5 ml. Slika 1 prikazuje šematski aparaturu, kojom smo se služili kod naših pokusa.

### Sistem vodik — uzduh

Ispitali smo ponajpre uvjete pod kojima nastaje periodička kondenzacija vodene pare u sistemu vodik — uzduh. Ispitivane su 32 različite smjese vodika i uzduha, i to uz variranje koncentracije vodika od 10% do 70% (volumnih). Kod toga smo ustanovili, da se donja granica stvaranja periodičkih prstenova kondenzirane vode nalazi kod koncentracije vodika od 29% do 60%  $H_2$ . No isprva prstenovi sižu počevši od donjeg ruba samo do dvije trećine dužine epruvete, dok je kondenzacija u gornjem dijelu posve nepravilna. Tek počevši od koncentracije vodika od 46% na više, nastaje nagla promjena strukture kondenzacionih prstenova. U području naime od 46% do 60%  $H_2$  nastali prstenasti kondenzati posve su pravilnog oblika i ispunjavaju dužinu čitave epruvete. Kod neznatnog povišenja koncentracije vodika iznad 60% naglo prestaje stvaranje periodičkih prstenova, a epruveta prevučena je po čitavoj dužini finim, kontinuiranim kondenzatom sićušnih kapljica vode. Kod koncentracije od 70%  $H_2$  smjesa plinova gori samo još u donjem dijelu cijevi, tako da ova koncentracija pretstavlja granicu gorenja kod naših pokusnih prilika.

Slika 2 pokazuje snimke epruveta nakon eksplozije smjese vodika i uzduha i to kod slijedećih koncentracija vodika: a) kod 10%  $H_2$ , što odgovara donjoj granici gorenja, b) 29%  $H_2$ , početak stvaranja prstenastog kondenzata, c) 55%  $H_2$ , područje



a

b

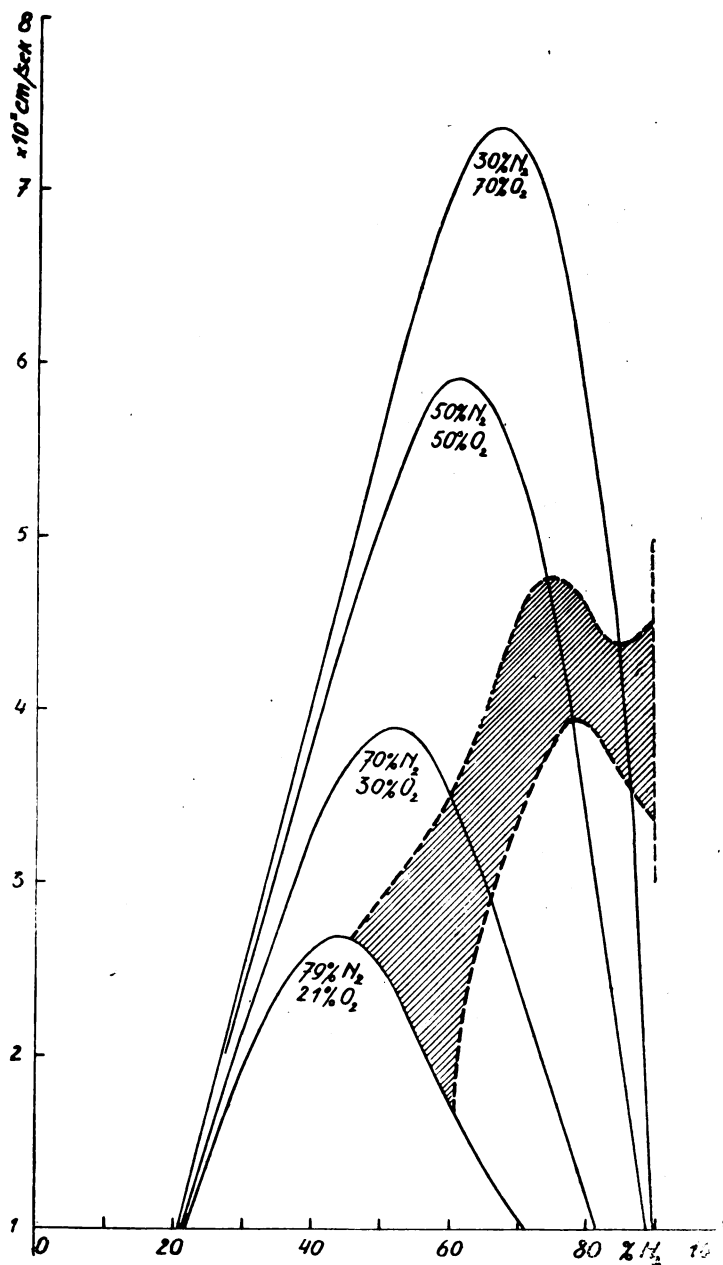
c

d

e

**Sl. 2. Sistem vodik-uzduh:**

- a) 10%  $H_2$ ; b) 29%  $H_2$ ; c) 55%  $H_2$ ; d) 60%  $H_2$ ;  
e) 70%  $H_2$



Sl. 3. Krivulje brzine gorenja (na ordinati u cm/sek) smjese vodika (var. % na apcisi) i „uzduha“ (sastav  $N_2 + O_2$  unesen brojevima). Područje nastajanja pravilnih kondenzacionih prstenova označeno je na J a h n-ovim krivuljama šrafirano.

pravilnih prstenova, d) 69%  $H_2$ , područje kontinuirane kondenzacije vode i e) gornja granica gorenja kod 70%  $H_2$ .

Na osnovu krivulje normalnih brzina gorenja smjesa vodika i različitih „atmosfera i  $N_2 + O_2$ “, koje je izmjerio G. Jahn<sup>1)</sup>, odredili smo područja brzine gorenja u kojima nastaje periodička kondenzacija. Ova područja odredili smo za slijedeće „atmosferae“ iz  $N_2 + O_2$ : 70%  $N_2 + 30\%$   $O_2$ , 50%  $N_2 + 50\%$   $O_2$  i 30%  $N_2 + 70\%$   $O_2$ .

Slika 3 prikazuje krivulje brzine gorenja po G. Jahn-u na kojima je područje nastavljanja pravilne periodičke prstenaste kondenzacije vodene pare označeno šrafrirano; vrijednosti za sistem  $H_2 - O_2$  su ekstrapolirane.

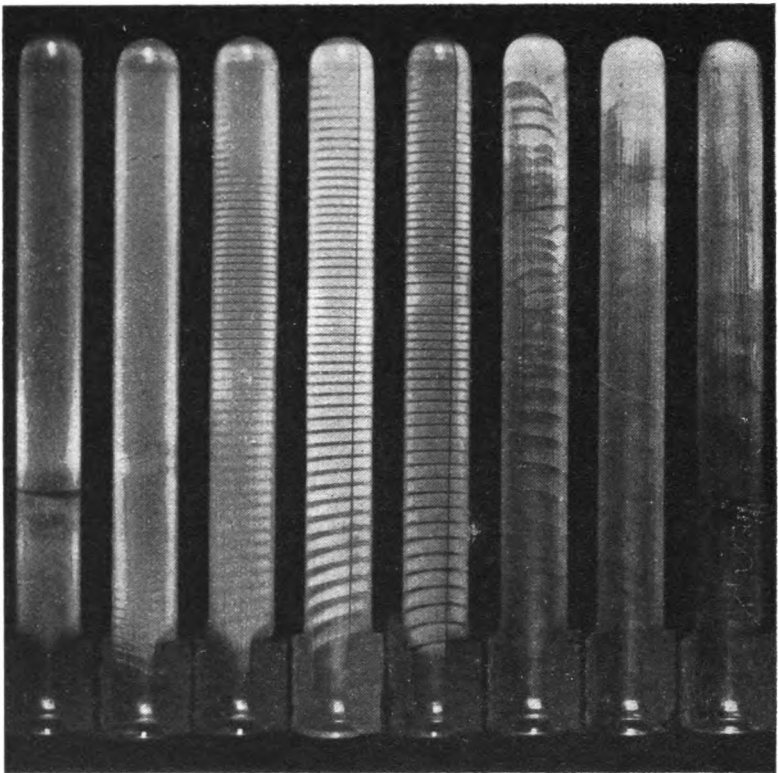
Iz ovih pokusa proizlazi dakle, da periodička pojava pri eksploziji odnosno gorenja smjesa vodika i uzduha (različitog sastava) nije vezana na neku određenu brzinu gorenja, već da nastaje i kod iste koncentracije vodika, no uz različite brzine gorenja. Značajno je, da se područje u kojem nastaje periodički fenomen pravilnih prstenova nalazi uvijek na silaznoj grani Jahn-ovim krivulja brzine gorenja, t.j. u području velikih suviška gorive komponente (vodika) u smjesi plinova. Ovdje treba međutim istaknuti, da se eksperimentalni podaci G. Jahn-a ne mogu u kvantitativnom pogledu bez rezerve usporediti s našim pokusima, i to s razloga, što pokusni uvjeti nisu u oba slučaja istovjetni.

### Sistem vodik — kisik

U svrhu što egzaktnijeg istraživanja pojave periodičke kondenzacije vodene pare, koja nastaje pri gorenju vodika, pojednostavnili smo pokusne prilike, te smo kod daljnjih pokusa upotrijebili jednostavne smjese vodika i kisika. Vodik smo razvijali iz cinka i sumporne kiseline u aparatu po Hohnischu, prali ga u alkaličnoj otopini  $KMnO_4$  i sušili ga s konc.  $H_2SO_4$ . Sve upotrebljene kemikalije bili su pro analysi. Kisik smo vadili iz čelične boce i također ga čistili s  $KOH$  odnosno sušili s konc.  $H_2SO_4$ . Aparatura bila je u ovom slučaju ista kao kod pokusa na sistemu  $H_2$ -uzduh. Srednji barometarski pritisak kod ovih pokusa iznosio je 747 mm Hg, a srednja temperatura bila je 19,5° c. Slika 4 pokazuje tipične pojave kondenzacije vodene pare kod

1) G. Jahn, disertacija Karlsruhe 1934., citirana iz W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin. 1939, str. 121.





a            b            c            d            e            f            g            h

**Sl. 4. Sistem  $[2\text{H}_2 + \text{O}_2] + x \text{ vol H}_2$  (suvišak vodika):**

a) 11,29 vol  $\text{H}_2$ ; b) 8,11 vol  $\text{H}_2$ ; c) 7,09 vol  $\text{H}_2$ ; d) 6,09 vol  $\text{H}_2$ ;  
e) 5,34 vol  $\text{H}_2$ ; f) 4,15 vol  $\text{H}_2$ ; g) 2,00 vol  $\text{H}_2$ ; h) 0,00 vol  $\text{H}_2$

gorenja u sistemu  $H_2-O_2$ . Na fotografskim reprodukcijama kondenzacionih pojava izražene su koncentracije vodika suviškom volumnih dijelova vodika, koji je dodavan stehiometričkoj smjesi kisika i vodika, dakle:  $[2 \text{ vol. } H_2 + 1 \text{ vol. } O_2] + x \text{ vol. } H_2$ . Analogno označene su koncentracije i kod suviška kisika.

Kod zapaljenja smjese  $H_2 + O_2$  sa suviškom od 13,66 vol.  $H_2$  ( $= 94\%$  vol.  $H_2$ ), uslijeduje samo veoma slaba reakcija, te prema tome ova smjesa predstavlja gornju koncentracionu granicu, kod koje usleđuje reakcija. Ova vrijednost za gornju granicu reakcije, koju smo postigli kod naših pokusa, veoma dobro se slaže s podacima W. P. Jorissen-a i B. L. Onkiehong-a<sup>1)</sup>, koji su našli, da se gornja granica gorenja nalazi kod  $95\%$   $H_2$ . Snižanjem koncentracije vodika nastaje kod paljenja jasna reakcija, što se očituje kontinuiranom prevlakom kondenzirane vode na parafiniranoj stijenci epruveta. Sam proces kondenzacije reakcijom nastale vodene pare uslijedi kod toga tako brzo, da ga okom nismo mogli pratiti. No nakon što je nsljedišla kondenzacija opazili smo, kako uzani sloj (fronta) plavkastog plamena s donjeg ruba epruvete polagano putuje prema gore, da bi se ugasio prije negoli dospije do sredine kušalice. Prema tome dadu se jasno različiti dva procesa: 1. veoma brza reakcija stehiometričke smjese vodika i kisika, koja se očituje naglim nastajanjem kondenzatnog sloja vode i 2. sporo gorenje suviška vodika sa kisikom zraka, koji difundira u epruvetu. Na onom mjestu epruvete, na kojem se polagano ulazeća fronta plamena zaustavila i ugasila, ishlapljuje kondenzirani sloj vode, koji je nastao prethodnim brzim procesom izgaranja, kako se daje jasno razabrati iz fotografije (strelica na sl. 4a). Smanjenjem koncentracije (t.j. suviška) vodika, pomiče se mjesto zastoja polagano uzlazećeg plamena prema gornjem dijelu epruvete, te u području suviška vodika od 9,5 vol. do 8,11 vol. postizava konstantnu visinu, koja iznosi cca  $2/5$  dužine epruvete računato odozdo.

Daljnijm sniženjem suviška vodika na 7,0 vol.  $H_2$  ( $=90\%$   $H_2$ ) uslijedi smjesta nakon zapaljenja smjese plinova prstenasta perionička kondenzacija nastale vode, a područje periodičke koncentracije proteže se sve do suviška od 5,34 vol.  $H_2$  ( $=88\%$   $H_2$ ). Kod sniženja suviška vodika ispod ove granice, ne pojavljuje se više periodička kondanzacija vode u izrazitim pravilnim prsteno-

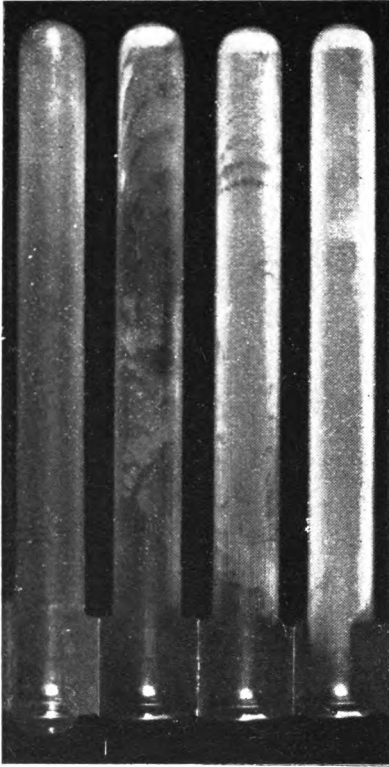
1) W. P. Jorisen i B. L. Onkiehong Rec. Trav. chim. Pays Bas, 45, 228 (1926) citirano iz W. Jost (loc. cit.) str. 132 i 133.

vima. Doduše još i kod 4,15 vol. suviška  $H_2$ , stvara se prstenasti kondenzat, no ti prstenovi su veoma široki i nepravilni, a u gornjem dijelu epruvete je oblik kondenzata posve nepravilan. Kod stehiometrijskog omjera vodika i kisika, dakle u snjesi ovih plinova bez dodatka nekog suviška vodika usledi kondenzacija vodene pare samo još u gornjem dijelu epruvete, no i ovdje posve nepravilno i bez izrazite periodičke strukture.

Interesantne su pojave kondenzacije, koje nastaju pri eksploziji stehiometrijskih smjesa kisika i vodika, sa rastućim suviškom kisika, kako je to prikazano na snimkama na slici 5. Kod suviška od 1 vol.  $O_2$  gotovo nestaje sloj kondenziranih kapljica vode. Rastućim suviškom kisika ponovno se pojavljuje kondenzat, isprva u nepravilnim oblicima, dok konačno kod 7,0 vol.  $O_2$  gotovo jednolično pokriva površinu parafinirane stijenke epruvete. No i kod pokusa s praskavcem uz suvišak kisika dolazi do zanimljivih konfiguracija nastalog kondenzata, što se daje razabrati iz snimke 5 c), na kojoj se vidi, da je jednolično svjetla prevlaka kondenzata isprekidana tamnim pjegama, koje se lepezasto šire od jednog centra. Kako se i ova pojava daje dobro reproducirati, to će se kasnije točnije ispitati.

### Sistem vodik-kisik-helij

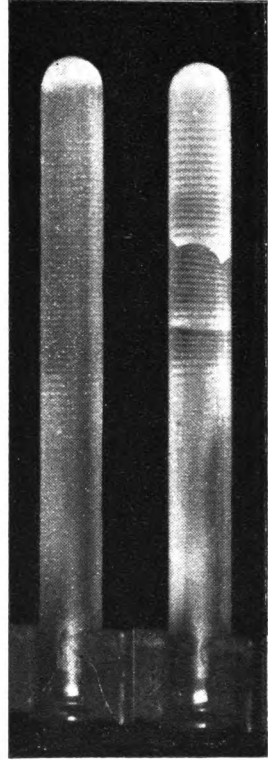
U nastavku rada, a u svrhu provjeravanja izvjesnih podataka u literaturi o nastajanju periodičkih pojava pri gorenju plinova, koje ćemo navesti u diskusiji, poduzeli smo niz pokusa, kod kojih smo stehiometrijskoj smjesi kisika i vodika dodavali razne količine spektralno čistog helija. Ovi su pokusi davali veoma interesantni rezultat, da naime stvaranje periodičkih prstenova kondenzantne vode, nastale eksplozijom praskavca, nije povezano suviškom goriva, već da periodički fenomen nastaje i kod suviška inertnog plina. kao što je to helij. Ovdje valja istaknuti, da se koncentraciono područje u kojem nastaje periodičko stvaranje kondenzatnih prstenova i kod pokusa sa suviškom helija podudara s područjem, koje je bilo određeno sa suviškom vodika. Slika 6 pokazuje fotografske snimke periodičkih prstenova kondenzirane vode kod suviška od a) 6,37 vol. He (= 68% He), odnosno kod b) 5,33 vol. He (= 64% He). Iz snimka se daje jasno razabrati, da su prstenovi koji nastaju kod eksplozije praskavca uz dodatak helija znatno uži od onih, koji se stvaraju pri suvišku vodika. Kod suviška helija od 5,33 vol opažene se ne-



a            b            c            d

Sl. 5. Sistem  $[2\text{H}_2 + \text{O}_2] + x \text{ vol O}_2$   
(suvišak kisika):

- a) 1,00 vol  $\text{O}_2$ ; b) 3,67 vol  $\text{O}_2$ ;  
c) 6,37 vol  $\text{O}_2$ ; d) 7,00 vol  $\text{O}_2$



a            b

Sl. 6. Sistem  $[2\text{H}_2 + \text{O}_2] + x \text{ vol He}$

- a) 6,37 vol He;  
b) 5,33 vol He

pravilnosti kod stvaranja prstenova, no te se nepravilnosti po svom izgledu bitno razlikuju od onih, koji nastaju n.pr. u sistemu  $H_2$  — uzduh (29%  $H_2$ ) ili u sistemu  $[2H_2 + O_2] + 4,15 H_2$ .

### Diskusija rezultata pokusa

Tek nakon našeg opažanja, da se kod eksplozije prskavca u cijevima stvara niz prstenova kondenzirane vode na stijenci cijevi, te nakon što nam je uspjelo odrediti uslove pod kojima se ova periodička pojava daje egzaktno reproducirati, našli smo kod pregleda literature, da je G. H. West<sup>1)</sup> već godine 1924 referirao o ovom periodičkom fenomenu. Ovaj autor izvještava, da je „katkada“ kod eksplozije smjese vodika i uzduha u 15,2 cm dugoj i jednostrano otvorenoj cijevi opazio stvaranje „vodenih prstenova“. U vezi s pokusima. H. B. Dixon-a<sup>2)</sup> o nastajanju i širenju detonacije drži G. H. West, da kondenzacija vodene pare uslijedi na ovim mjestima cijevi, na kojima vlada najveća brzina plamena, a slobodni prostori između kondenzata prstena pokazuju da se plamen na ovim mjestima zaustavio. Fotografška reprodukcija periodičkog fenomena u publikaciji G. H. West-a veoma je nejasna, što je razumljivo, uočimo li činjenicu, da je uspjeh pokusa tada ovisio samo o pukom slučaju, kako je to bilo isprva i kod naših pokusa.

Tumačenje periodičkog stvaranja kondenzatnih prstenova kod eksplozije prskavca, koje daje G. H. West ne može međutim zadovoljavati. Ono se naime oslanja na pojavu t.zv. „spina“, koji nastaje kod detonacije plinova i koji je također periodičkog karaktera. No, spiralni „spin“ nastaje samo kod detonacije, t.j. kod enormnih brzina plinova od cca 2,8 km/sek., dakle brzina, koje su potpuno isključene kod izgaranja prskavca u kratkim cijevima. Protiv tumačenja periodičkog stvaranja prstenova kod eksplozije prskavca na bazi „spina“ govori nadalje činjenica, da do sada još nije uspjelo eksperimentalno dokazati nastajanje „spina“ kod detonacije u sistemu  $H_2$  —  $O_2$ <sup>3)</sup>.

Postoji nadalje čitav niz opažanja o kretanju plamena u cijevima, kod kojeg nastaju titraji plamenog sloja (fronte plamena). W. Jost<sup>4)</sup> u svojoj monografiji navodi, da ovi do sada još neistraženi titraji plamena nastaju po svoj prilici u tom slučaju, kada izgara smjesa plinova u kojoj se nalazi goriva komponenta

1) G. H. West, Nature (London), 113, 712 (1924). 2) H. B. Dixon, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 200, 315 (1903). 3) W. Jost, Explosions und Verbrennungsersch. in Gasen, Berlin, 1939, str. 199. 4) W. Jost, (loc. cit.) str. 91, 101 te dalje.

u suvišku. Autor drži, da su ovi titraji uzrokovani sekundarnim izgaranjem, do kojeg dolazi na izlazu cijevi uslijed miješanja suviška gorive komponente sa sekundarnim, dakle vanjskim zrakom te da se tu zapravo radi o akustičnim titrajima mase plinova u cijevi, analogno titrajima zraka u otvorenoj fruli. Razlika bila bi jedino u tome, što u slučaju procesa gorenja u cijevi ne titra stup homogenog plina, kao što je to slučaj u fruli, već da se tu u cijevi nalaze dva sloja plinova, t.j. svježa goriva smjesa i produkti izgaranja, dva sloja dakle koja su različita ne samo po svom kemijskom sastavu, već i po gustoći i temperaturi.

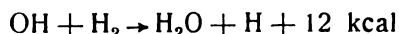
Prema ovom naziranju o nastajanju titraja kod izgaranja plinova mogli bi i periodičko stvaranje prstena kondeozirane vode kod izgaranja praskavca tumačiti kao akustičku pojavu t.j. prstenovi kondenzata pretstavljali bi zapravo neku vrstu Kundt-ovih zvučnih figura.

Konačno moramo uzeti u obzir još i tu mogućnost, da se periodičko stvaranje kondenzatnih prstenova dade svesti na procese, koji uzrokuju stvaranje  $L i e s e g a n g$ -ovih prstenova, dakle na simultane procese difuzije, brzine kemijske reakcije i taloženja.

Kod tumačenja periodičkih fenomena koji nastaju kod gorenja smjese vodika i uzduha, odnosno kisika, bilo na akustičkoj bazi, bilo na temelju stvaranja  $L i e s e g a n g$ -ovih prstenova, ne dolazi nužno u obzir sam kemizam, koji uvjetuje proces gorenja. Činjenica je međntim, da se suptilnija analiza procesa gorenja ne dade provesti isključivo primjenom fizikalnih zakonitosti, kao što su to kaloričke i hidromehaničke. Tako se n. pr i pokusi G. J a h n-a, koji pokazuju znatne razlike brzine gorenja, ne dadu protumačiti na isključivo fizikalnoj bazi, već ove znatne razlike brzine plamena ukazuju na to, da su uvjetovane razlikama brzine kemijskih reakcija, koje se odigravaju kod procesa gorenja. Poznato je, da se tu radi o lančastim reakcijama, kod kojih igraju dominantnu ulogu aktivne čestice, t.j. atomi i radikali, koji se intermedijarno pojavljuju tokom procesa gorenja<sup>1)</sup>. U sistemu  $H_2-O_2$  nastaju za vrijeme reakcije H atomi<sup>2)</sup> i  $OH^3)$  radikali, čija

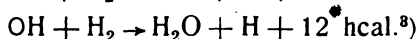
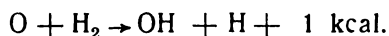
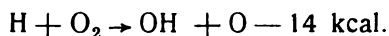
1) W. Jost (loc. cit.), str. 121 i dalje. 2) K. P. Bonhoeffer i P. Hardeck, Ztschr. Phys. Chem. B, 4, 129 (1929); F. Goldman Ztschr. Phys. Chem. B. 5, 305 (1929); K. P. Bonhoeffer, Ztschr. Elektrochem. 42, 449 (1936); H. Kondratjeva i V. Kondratjev, Acta physicochim. 21, 1 (1946). 3) V. Kondratjev, Acta phys. polon. 5, 65 (1936); V. Kondratjev i M. Ziskin, Acta physicochim. 5, 381 (1936); 6, 307 (1927); 7, 65 (1927); V. Kondratjev i L. Avramenko, Acta physicochim. 7, 567 (1927); citirano po W. Jost-u (loc. cit.). K. P. Bonhoeffer i H. Reichardt, Ztschr. phys. Chem. A, 139, 75 (1928).

je prisutnost dokazana spektrografskim i termoelektričkim putem, i to ne samo kvalitativno, već i kvantitativno<sup>1)</sup>. Tako n. pr. uspjele je V. Kondratjev-u i L. Avramenku (loc. cit.) odrediti koncentraciju OH-radikala, za koju su našli, da gotovo linearno raste s rastućom brzinom reakcije sistema  $H_2-O_2$ . K.H. Geib<sub>2</sub>) drži veoma vjerojatnim, da je reakcija

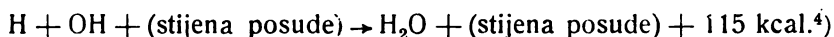


mjerodavna kod procesa koji vodi do stvaranja vode u sistemu  $H_2-O_2$ .

Iz ove reakcione sheme se razabire, da se tu radi o procesu dvojnog sraza, dakle o reakciji 2. stepena. Kako uslijed ove reakcije nastaje aktivni atomarni vodik, to je prema tome moguće čitav lanac drugih reakcija kao n.pr.



Za kvantitativno tumačenje procesa stvaranja vode u sistemu  $H_2-O_2$  potrebno je voditi računa i o desaktivizaciji atoma i radikala, i to ili u obliku obične rekombinacije tipa  $H + H \rightarrow H_2$ , ili pak u obliku desaktivizacije na stijeni posude, koju možemo ormulirati:



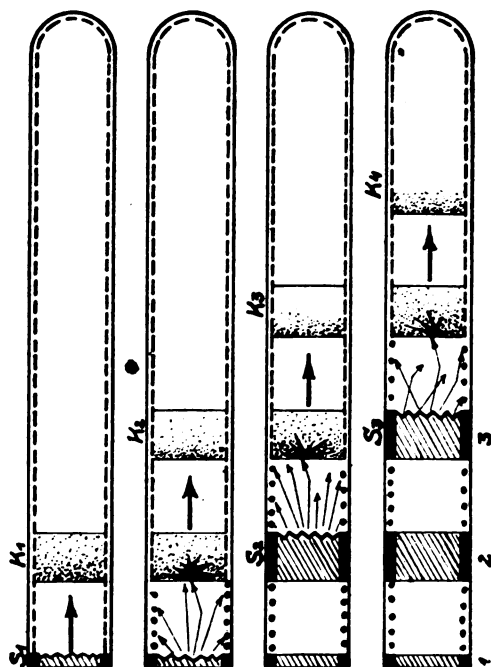
No potonji proces predstavlja zapravo trojni sraz, koji je relativno rijedak, te će se stoga zbivati samo na čistim površinama. Naprotiv u slučaju nekog obloga na stijeni reakcione posude, koji reagira atomarnim vodikom, uslijedit će dakako desaktivacija u vjerojatnijem dvojnog srazu, dakle mnogo češće nego li po gore označenoj shemi.

Na temelju gornjih naših pokusa, ovdje veoma kratko iznesenih reakcionih shemata, koji su mjerodavni za tok reakcije  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , kao i na temelju mehanizma pri diskontinuiran-

1) Do sada još nije uspjele u  $H_2-O_2$ -sistemu eksperimentalno dokazati prisutnost O-atoma. 2) K. H. Geib Atomreaktion, Exp. exakt. Naturwiss. 15, 44 (1926). 3) K. F. Bonhoeffer, Zs. Elektrochem. 42, 449 (1936). Gornja reakcija predstavlja moguću chemu, no moram i ovdje naglasiti, da po mom znanju još nije uspjele eksperimentalno dokazati prisutnost atomarnog kisika kod reakcije u sistemu  $H_2-O_2$ . 4) O. Oldenburg, i A. A. Frost, J. chem. phys. 4, 642 (1936).

nom toku detonacionog procesa, kako si ga zamišljaju W. I o s t i R. B e c k e r<sup>5)</sup>, postavili smo radnu hipotezu sa svrhom, da protumačimo periodičko stvaranje kondenzatnih prstenova u epru-  
vetama u kojima reagira sistem  $H_2 - O_2$ .

Slika 7 pokazuje shematski pojedine faze nastajanja perio-  
dičkih kondenzatnih prstenova u sistemu  $H_2 - O_2$ .



Sl. 7. Shematski prikaz stvaranja kondenzacionih prstenova u sistemu vodik-kisik. S - zone gorenja, K - zone kompresije smjese plinova.

Parafinski oblog u cijevi označen je iscrtkanom tankom linijom uz stijenku cijevi, koja neka je napunjena smjesom vodika i kisika u omjeru koji daje periodičke prstenove kondenzatne vode. Slika 7 a) prikazuje prilike kod paljenja smjese na otvorenom kraju cijevi. Lomljena okomita crta prikazuje frontu plamena  $S_1$ , a debele crte uz rub stijenke epruvete označuju reakcijom nastalu kondenziranu vodu. Termička teorija eksplozije traži, da se od fronte plamena širi kompresioni val, koji je označen u shemi kratkom i debelom strjeljicom. U izvjesnoj udaljenosti od fronte plamena nastat će dakle kompresija plinova, a kao posljedica

5) W. J o s t, (loc. cit.) str. 203.



toga nastat će u prostoru između plamene fronte i kompresione zone osiromašenje na česticama plina, t.j. u tom prostoru vladat će izvjesni „vakuum“. Na slici 7 a) označena je kompresiona zona sa istočkanim područjem  $K_1$ .

Malena koncentracija plina u zoni između plamena i kompresije uzrokovat će veću prosječnu duljinu aktivnih čestica, koje nastaju i izlaze iz fronte plamena  $S_1$ , kako je to označeno na slici 7 b) sa tankim strelicama. One aktivne čestice koje udaraju o parafinom obloženu stijenku epruvete deaktivirat će se, t.j. reagirat će s parafinom. Reakciju parafinskih ugljikovodika atomarnim vodikom istražili su K. P. Bonhoeffer i P. Harteck<sup>1)</sup>, te kod toga našli, da kod te reakcije nastaje razbijanje parafinskog lanca u kraće dijelove. Shematski je to na sl. 7 označeno tako, da isprva crtkanom tankom linijom označeni parafin prelazi u reakcione produkte, koji su sada označeni točkicama us stijenku epruvete. Izvjestan broj aktivnih čestica doprijet će — zahvaljujući razmjerno velikoj dosežnoj daljini uvjetovanoj „vakuumom“ — do kompresione zone  $K_1$ , te će tamo inicijirati reakciju po jednoj od gore navedenih shema. Ova faza označena je na slici 7 b) nepravilnom zvjezdolikom mrljom u zoni kompresije  $K_1$ . Uslijed reakcije u toj zoni nastala vodena para kondenzira se na stijenci (pruvete, što je na slici 7 c) također označeno debelim crtama.

Sada se ponavljaju procesi gore opisanim redom. Imademo dakle opet frontu plamena  $S_2$ , koja uzrokuje komprasionu zonu  $K_2$ . Atomi i radikali koji izlaze iz zone gorenja  $S_2$  udaraju dijelom na stijenku gdje reagiraju s parafinskim oblogom, djelom pak dopiru do kompresione zone  $K_2$ , gdje inicijiraju proces gorenja, i tako redom nastaju kondenzacioni prstenovi 1, 2, 3, 4 ...

Promjenu parafina, nastalu uslijed reakcije s aktivnim česticama, nismo mogli kemijskim putem dokazati zbog vanredno male koncentracije nastalih produkata. No, ako se nakon pokusa evakuira cijev, to se i nakon potpunog odstranjenja kondenzirane vode još uvijek dadu razabrati međuprostori prstenova, a pod mikroskopom dadu se primjetiti sitne kapljice tekućine na tim mjestima, koje po svoj prilici potječu od teško hlapljivih tekućih supstancija, koje su nastale uslijed razbijanja parafinskih lanaca.

„Vakuum“ između fronte gorenja  $S$  i kompresione zone  $K$  zamišljamo si tako, da je taj prostor ispunjen razrijeđenim plinom,

<sup>1)</sup> K. P. Bonhoeffer i P. Harteck, Ztschr. phys. Chem. 139, 64 (1928).

i to ptežno vodikom (koji se nalazi u reakcionoj smjesi i suvišku), koji omogućuje difuziju atoma vodika, koji nastaju u fronti plamena. Kod sudara  $H + H_2$  naime ne dolazi do reakcije, odnosno deaktivacije atomarnog vodika, jer se atom vodika uslijed sudara s molekulom  $H_2$  ili elastički odrazuje, ili, u slučaju dovoljno velike kinetičke energije, može da uslijedi izmjena atoma.

Nastajanje prstena u slučaju kada se stehiometričkoj smjesi praskavca dodalo helija, tumačimo time, da ovde dolazi također do elastičnog sraza atoma vodika na atomima helija, no nije isključeno, da se kod velike kinetičke energije atoma vodika uslijed sudara stvara molekil-ion tipa  $HeH^+$ , čime bi se također dala objasniti difuzija atoma vodika, kroz helij<sup>1)</sup>.

Kako smo već istaknuli, ovdje izneseno tumačenje o mehanizmu nastajanja periodičkih prstenova kondenzirane vode uslijed reakcije u sistemu  $H_2 - O_2$  smatramo radnom hipotezom, tj. daljnjim pokusima nastojat ćemo, da pojedine faze zamišljenog procesa koji dovodi do periodičkog fenomena verifikiramo, odnosno da utvrdimo odstupanja od hipotetskih pretpostavka. Napose pak objavit ćemo u narednoj publikaciji rezultate koji su postignuti dodavanjem dušika i ugljičnog dioksida stehiometričkoj smjesi vodika i kisika, te preparirajem stijenki epruveta sa ugljikovodicima različite duljine lanca.

Gore iznesena istraživanja periodičkog fenomena kod eksplozije smjesa vodika i kisiha nisu isključivo od teoretskog interesa, već posjeduju i praktičku važnost. Držimo, da postoji isvjesna, možda i veoma uska relacija između po nama istražene periodičke pojave i detonatornog izgaranja smjesa plinova u eksplozivnim motorima. Daljna ispitivanja periodičke pojave kondenzacije pokazat će, da li takova veza postoji po pravu, te da li će gornja istraživanja moći pridonijeti poznavanju praktički toliko važnih detonatornih pojava u motorima.

### Zaključak

1. Opisani i definirani su uvjeti pod kojima nastaje periodička kondenzacija vodene pare, koja nastaje pri eksploziji smjese vodika i kisika u jednostrano otvorenim cijevima.

2. Određeno je koncentraciono područje nastajanja periodičke kondenzacije u sistemima vodik-zrak i vodik-kisik.

1) Egzistenciju helijumhidrid-iona dokazali su eksperimentalno M. B. M'Ewen i F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. A, 172, 107 (1939).

3. Ustanovljeno je, da periodička kondenzacija ne nastaje samo kada se u reakcionoj smjesi nalazi suvišak gorive komponente (vodik), već i onda, ako se suvišak goriva nadomjesti inertnim plinom, na pr. helijem.

4. Na temelju prikazanog eksperimentalnog materijala postavljena je radna hipoteza o mehanizmu nastajanja periodičke kondenzacije vode kod eksplozije u sistemu vodik-kisik. Daljna istraživanja u smislu provjeravanja iznesene hipoteze su u toku.

Zavod za fizikalnu kemiju Tehn. fak. Univerziteta u Zagrebu.

### Summary

1) Conditions which lead to periodic condensation of water formed by the explosion of hydrogen and oxygen mixtures in oneseide open tubes are stated and described.

2) The range of concentration for periodic condensation in the systems hydrogen-air and hydrogen-oxygen has been ascertained.

3) The experiments show that periodical condensation occurs not only when the mixture in reaction contains a surplus of the combustible component (hydrogen), but also if the surplus is an inert gas, e.g. helium.

4) In accordance with the experiments there is advanced a working hypothesis accounting for the observed facts. The experiments are continued in order to prove the value of our hypothesis.

Institute of Physical Chemistry, Techn. Depart. University, Zagreb.

## Утицај растварача на спектре апсорпције неодим- и самаријум- ацетилацетоната\*)

од

Милке Радоичић

Свако тело — гасовито, течно, чврсто или у раствору — апсорбује део светлосних таласа које прими, било у видљивом или невидљивом пољу спектра. Разни фактори (температура, притисак, дебљина слоја кроз који пролази светлост, хемиски састав, концентрација раствора, природа употребљеног растварача) утичу мање или више на апсорпцију.

Гасовита тела дају обично апсорпционе линије или траке које се могу разложити у линије; за њих постоје теориске интерпретације, а нарочито за спектре једноатомних гасова. Било је покушаја да се теориски израчунају спектри раствореног тела; као основа узимали су се резултати добивени за за гасове. Овде, међутим, постоје међумолекуларне силе између молекула растварача и молекула растворене супстанце које се не могу занемарити.

Апсорпционе траке добивене посматрањем тела у раствору могу, у зависности од растварача, да мењају положај и структуру. Промене је доста тешко приметити код супстанца које дају широке траке, а ово је најчешће случај код раствора. Изузетно се понашају ретке земље, уранил-једињења итд.

Било је покушаја испитивања утицаја растварача на спектре апсорпције раствора соли ретких земаља. Н. Schaeffer<sup>1)</sup> је покушала да доведе у везу померања спектра ретких земаља са индексом преламања растварача на основу резултата добивених испитивањем апсорпције неодим-нитрата у алифатичним алкохолима и ацетону. Y. Uzumasa<sup>2)</sup> је испи-

\*) М. Radoitchitch, Thèse, Paris, 1939; Ann. de Chimie, 13, 5, (1940).

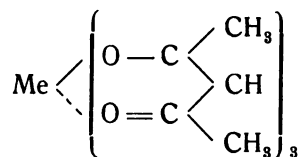
<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 7, (1906), 822. <sup>2)</sup> Bull. Chem. Soc. Japan, 6, (1931), 147; 7, (1932), 85; J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., III, 1, n° 2, (1933) 383.

тивао нитрате ретких земаља (Pr, Nd, Sm, и Er) у неколико органских растварача. Н. Jones и сарадници<sup>3)</sup>, испитујући соли ретких земаља у разним алкохолима, дошли су до закључка да се стварају нека врста комплексних једињења — солвати. V. Dolejšek и C. Žadkevič<sup>4)</sup> померања доводе у везу са електричним моментом растварача на основу испитивања хлорида празеодима и неодима у води и неким алкохолима.

У циљу проучавања утицаја растварача на апсорпционе спектре једињења ретких земаља извршена је серија испитивања раствора неодим- и самаријум-ацетилацетоната у разним органским растварачима.

Ацетилацетонати су добивени по методи W. Biltz-a<sup>5)</sup>, по којој се двојни нитрат ретке земље и амонијума поступа са амонијачним топлим раствором ацетилацетона. Када се раствор охлади искристалишу микроскопске игле ацетилацетоната са два молекула кристалне воде. Рекристализација је вршена из угљен-тетрахлорида одакле се добије безводни прах.

По G. Jantsch-у и E. Meyer-у<sup>6)</sup> ацетилацетонати су унутарњи комплекси тровалентног метала и имали би следећу формулу:



У случају неодим-ацетилацетоната испитивања су извршена у растворима следећих растварача: угљентетрахлорид, метилјодид, етилјодид, дихлоретан, диброметан, тетрахлоретилен, бутилхлорид, бутилбромид, изоамилбромид, метил-, етил-, пропиљ-, изопропиљ-, бутил-, изобутилалкохол, гликол, етилацетат, бутилацетат, угљендисулфид, бензол, толуол, о-, м-, п-ксилол, монохлорбензол, монобромбензол, нитробензол, о-нитротолуол, бензилалкохол, фенилетилалкохол, м-крезол, метилсалицилат, бензалдехид, анисалдехид, бензилцијанид, диетиламин, анилин, диметиланилин, диетиланилин, о-толуидин, пиридин, α-пиколин, пиперидин и хинолин.

3) H. Jones i saradnici, Carnegie Inst. of Wash. Publ. nos 110, 130 i 160; Phil. Magazine, May 1912, 737. 4) V. Dolejšek et C. Žadkevič, Coll. d. trav. chim. tchèques, XI, (1930) 196. 5) Liebigs Ann. 331 (1904), 334 6) Ber. dtsh. chem. Gesell. 53 (1920) 1577.

Самаријум-ацетилацетонат је испитиван у следећим растварачима: угљентетрахлорид, хлороформ, дихлоретан, изоамилобромид, метилалкохол, етилалкохол, етилацетат, угљендисулфид, бензол, монохлорбензол, монобромбензол, м-ксилол, м-крезол, диетиламин, пиридин,  $\alpha$ -пиколин и пиперидин.

Концентрација употребљених раствора је увек била иста (да би услови рада били исти) и то 0,01 гр мол/л за неодим-ацетилацетонат, а 0,014 гр мол/л за једињење самаријума. Дебљине слоја кроз које је пропуштан зрак светлости биле су: 5, 10, 20 и 30 см, у зависности од посматране спектралне области. Мерења су вршена фотографским путем на спектрографу за видљиво поље спектра (4000—6000 Å), а изнад сваког мерења извршено је снимање спектра гвожђа ради одређивања таласних дужина максимума апсорпције. Интензитети апсорпције и таласне дужине су увеличани помоћу микрофотометра са фотоелектричном ћелијом. Прецизност мерења за танке линије износила је око 2 Å у црвеном делу спектра, а мање од 1 Å у љубичасто пољу; за широке и нејасне траке у првом случају око 10 Å, а у другом 3—4 Å. Мерења су само квалитативна, тј. посматрање положаја, интензитета и ширине линија, јер би се квантитативним одређивањем наишло на огромне тешкоће. Мерења су вршена непосредно после растварања да би се избегла ма каква хемиска реакција између растварача и растворене соли после дужег стајања раствора.

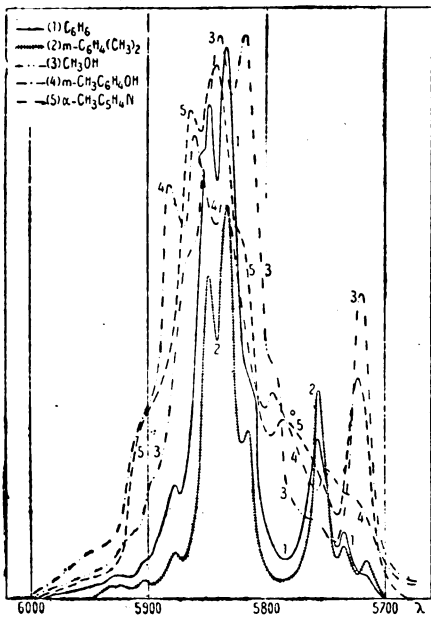
При наведеним условима неодим-ацетилацетонат поседује три области апсорпције: 5700—6000 Å, за коју је била употребљена дебљина слоја 5 см; 5100—5350 Å за слој од 10 см; и 4290—4330 Å за коју је употребљена цев од 30 см дужине, а изузетно од 20 см, када је растварач имао и сопствену апсорпцију.

Раствори самаријум ацетилацетоната (уз дате услове) имају две апсорпционе области: 4160—4230 Å и 4000—4080 Å. Најпогоднија је била употреба цеви од 20 см за оба случаја, изузетно од 10 см у другом случају, када је растварач имао сопствену апсорпцију.

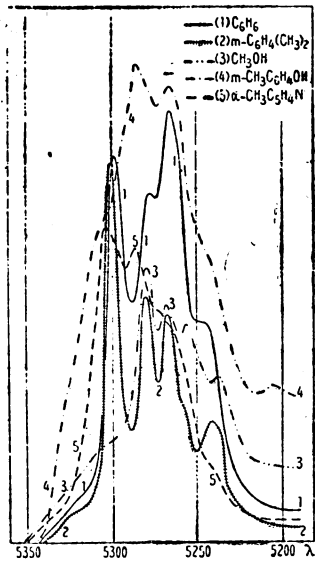
Општи преглед добивених резултата показује да, у зависности од употребљеног растварача, а при идентичним условима концентрације, температуре и дебљине слоја кроз који пролази светлосни зрак, варирају број, величина, интензитет и

положај апсорпционих трака једне одређене супстанце ретке земље.

Померање целог система трака је обично незнатно (2—6 Å) када нема модификације у самој структури. Дешава се да се једна или више компонената мало преместе у спектру, док остале задрже приближно исту таласну дужину. Наравно-ово померање се не види голим оком (на пр. неодим-ацетил, ацетонат растворен у бензолу и нитробензолу).



Сл. 1



Сл. 2

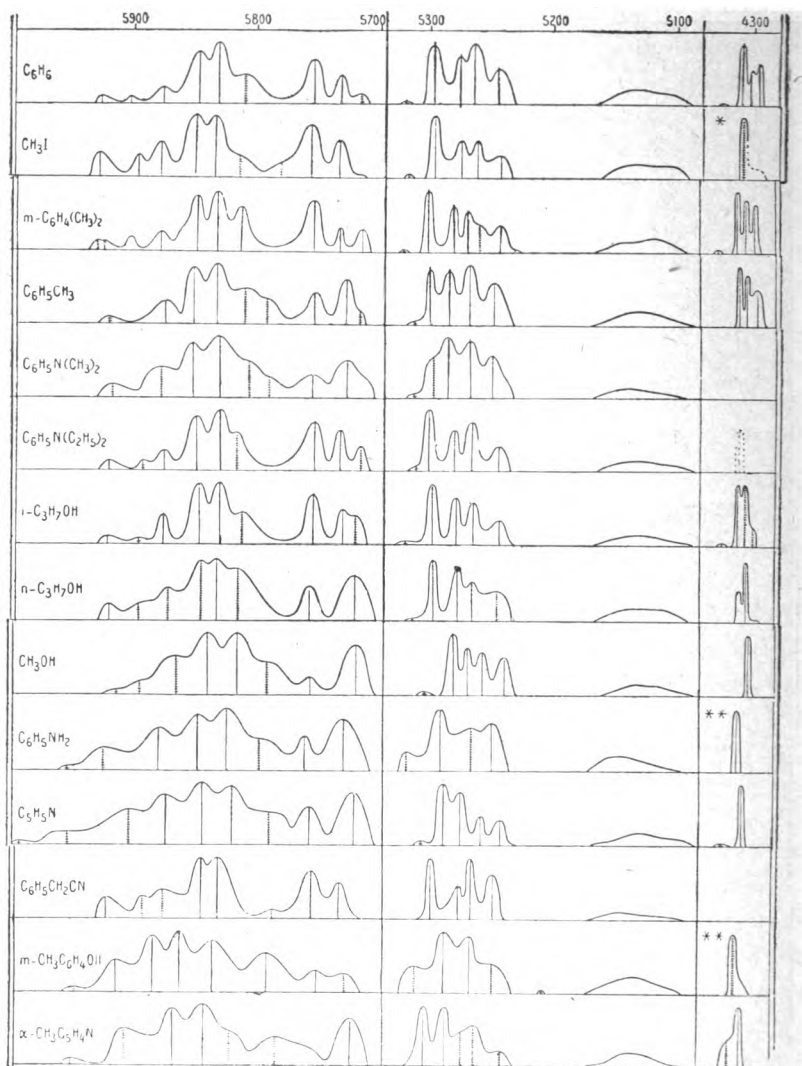
Спектри апсорпције раствора неодим-ацетилацетоната

Једно од највећих померања (уједно се смањује и ширина трака) је оно добивено за раствор неодим-ацетилацетоната у метил- или етил-алкохолу према раствору у изо-пропилалкохолу и то за област 5100—5350 Å; на пр. прва компонента, рачунајући од великих таласних дужина, помера се за 20 Å према краћим таласима, а задња линија је помакнута свега за 6 Å.

Прелазећи од једног растварача другоме често се примећује да интензитет или дебљина неке од компонената варира, док друге линије исте групе имају приближно идентичан изглед.

Када се деси промена у структури читаве групе компонената настају тешкоће приликом упоређивања за једну те

исту спектралну област, јер се не зна које би компоненте могле да одговарају једна другој (неодим-ацетилацетонат у бензолу и м-крезолу или самаријум-ацетилацетонат у бензолу и дихлор-етану).



Сл. 3  
Спектри апсорпције раствора неодим-ацетилацетоната,  
концентрација 0,01 mol/l

Криве претстављају спектре апсорпције шематски, на апсцисама су вредности таласних дужина а на ординатама релативне вредности интензитета. За сваку област максимум апсорпције је узет за јединицу.



Помишљало се на класификацију добивених резултата обзиром на хемиску структуру растварача, али се наилази на тешкоће; на пр. спектри апсорпције самаријум-ацетилацетоната у два одређена растварача могу бити аналогни, а одговарајући спектри неодим-ацетилацетоната да се међусобно разликују, и обратно (видети једињење неодима и самаријума у бензолу и угљендисулфиду). Друга тешкоћа настаје када покушамо да упоређујемо два разна раствора исте супстанце: спектри могу бити исти у једној апсорпционој области, а у другој, напротив, да се прилично разликују (једињење неодима у метил- и изо-пропил-алкохолу).

Ако групишемо употребљене раствараче могу се резултати укратко изложити на следећи начин:

Неодим-ацетилацетонат растворен у алифатичним и ароматичним угљоводонцима или у њиховим халогенским или нитрираним дериватима даје апсорпционе траке сличне структуре, са малим модификацијама таласне дужине, ширине или интензитета једне или више компоненти у разним спектралним областима. Треба приметити да раствори неодим-ацетилацетоната у бензолу и о-ксилолу дају сличан спектар; са друга два ксилола, међутим, добије се апсорпција са извесним малим изменама у односу на прва два растварача. Овај исти феномен се опажа ако се угљен-тетрахлорид и тетрахлор-етилен узму као растварачи. Интересанто је да раствор неодим-ацетилацетоната у толуолу има нешто друкчију структуру од оне добивене са раствором у бензолу, а сличну оној коју показује раствор у угљендисулфиду; овај задњи растварач има хемиску структуру која се разликује од оне код ових других растварача.

Алкохоли употребљени као растварачи дају промену структуре линија неодим-ацетилацетоната када се упоређују са угљоводонцима; модификације које настају у једној датој групи линија су овде знатније него код угљоводоника. Спектар раствора у изо-пропилалкохолу највише личи на оне добивене са угљоводонцима као растварачима. Осим тога спектри једињења неодима раствореног у изомерним алкохолима разликују се више међусобно него они у сукцесивним хомологама. Општи изглед спектра добивених са метил- или етил-алкохолем као растварачима разликује се од спектра раствора у изо-пропилалкохолу у једној апсорпционој области (5700—6000 Å), а да не подлежу померању целине. У другом

Табела I — Спектри апсорпције раствора неодим-ацетилацетоната

См.	См.	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр	См.КЛ	См.Вр
5 927	5 920	5 923	5 925	5 927	5 929	5 931	5 933	5 935	5 937	5 939	5 941	5 943	5 945	5 947	5 949	5 951	5 953
5 954	5 956	5 958	5 960	5 962	5 964	5 966	5 968	5 970	5 972	5 974	5 976	5 978	5 980	5 982	5 984	5 986	5 988
5 992	5 994	5 996	5 998	6 000	6 002	6 004	6 006	6 008	6 010	6 012	6 014	6 016	6 018	6 020	6 022	6 024	6 026
6 028	6 030	6 032	6 034	6 036	6 038	6 040	6 042	6 044	6 046	6 048	6 050	6 052	6 054	6 056	6 058	6 060	6 062
6 064	6 066	6 068	6 070	6 072	6 074	6 076	6 078	6 080	6 082	6 084	6 086	6 088	6 090	6 092	6 094	6 096	6 098
6 100	6 102	6 104	6 106	6 108	6 110	6 112	6 114	6 116	6 118	6 120	6 122	6 124	6 126	6 128	6 130	6 132	6 134
6 138	6 140	6 142	6 144	6 146	6 148	6 150	6 152	6 154	6 156	6 158	6 160	6 162	6 164	6 166	6 168	6 170	6 172
6 176	6 178	6 180	6 182	6 184	6 186	6 188	6 190	6 192	6 194	6 196	6 198	6 200	6 202	6 204	6 206	6 208	6 210
6 214	6 216	6 218	6 220	6 222	6 224	6 226	6 228	6 230	6 232	6 234	6 236	6 238	6 240	6 242	6 244	6 246	6 248
6 252	6 254	6 256	6 258	6 260	6 262	6 264	6 266	6 268	6 270	6 272	6 274	6 276	6 278	6 280	6 282	6 284	6 286
6 290	6 292	6 294	6 296	6 298	6 300	6 302	6 304	6 306	6 308	6 310	6 312	6 314	6 316	6 318	6 320	6 322	6 324
6 328	6 330	6 332	6 334	6 336	6 338	6 340	6 342	6 344	6 346	6 348	6 350	6 352	6 354	6 356	6 358	6 360	6 362
6 366	6 368	6 370	6 372	6 374	6 376	6 378	6 380	6 382	6 384	6 386	6 388	6 390	6 392	6 394	6 396	6 398	6 400
6 404	6 406	6 408	6 410	6 412	6 414	6 416	6 418	6 420	6 422	6 424	6 426	6 428	6 430	6 432	6 434	6 436	6 438
6 442	6 444	6 446	6 448	6 450	6 452	6 454	6 456	6 458	6 460	6 462	6 464	6 466	6 468	6 470	6 472	6 474	6 476
6 480	6 482	6 484	6 486	6 488	6 490	6 492	6 494	6 496	6 498	6 500	6 502	6 504	6 506	6 508	6 510	6 512	6 514
6 518	6 520	6 522	6 524	6 526	6 528	6 530	6 532	6 534	6 536	6 538	6 540	6 542	6 544	6 546	6 548	6 550	6 552
6 556	6 558	6 560	6 562	6 564	6 566	6 568	6 570	6 572	6 574	6 576	6 578	6 580	6 582	6 584	6 586	6 588	6 590
6 594	6 596	6 598	6 600	6 602	6 604	6 606	6 608	6 610	6 612	6 614	6 616	6 618	6 620	6 622	6 624	6 626	6 628
6 632	6 634	6 636	6 638	6 640	6 642	6 644	6 646	6 648	6 650	6 652	6 654	6 656	6 658	6 660	6 662	6 664	6 666
6 670	6 672	6 674	6 676	6 678	6 680	6 682	6 684	6 686	6 688	6 690	6 692	6 694	6 696	6 698	6 700	6 702	6 704
6 708	6 710	6 712	6 714	6 716	6 718	6 720	6 722	6 724	6 726	6 728	6 730	6 732	6 734	6 736	6 738	6 740	6 742
6 746	6 748	6 750	6 752	6 754	6 756	6 758	6 760	6 762	6 764	6 766	6 768	6 770	6 772	6 774	6 776	6 778	6 780
6 784	6 786	6 788	6 790	6 792	6 794	6 796	6 798	6 800	6 802	6 804	6 806	6 808	6 810	6 812	6 814	6 816	6 818
6 822	6 824	6 826	6 828	6 830	6 832	6 834	6 836	6 838	6 840	6 842	6 844	6 846	6 848	6 850	6 852	6 854	6 856
6 860	6 862	6 864	6 866	6 868	6 870	6 872	6 874	6 876	6 878	6 880	6 882	6 884	6 886	6 888	6 890	6 892	6 894
6 898	6 900	6 902	6 904	6 906	6 908	6 910	6 912	6 914	6 916	6 918	6 920	6 922	6 924	6 926	6 928	6 930	6 932
6 936	6 938	6 940	6 942	6 944	6 946	6 948	6 950	6 952	6 954	6 956	6 958	6 960	6 962	6 964	6 966	6 968	6 970
6 974	6 976	6 978	6 980	6 982	6 984	6 986	6 988	6 990	6 992	6 994	6 996	6 998	7 000	7 002	7 004	7 006	7 008

Примедба: t. f. = врло нејасна; f. = нејасна; l. f. = широка, нејасна.  
Траке и линије које одговарају једна другој стављене су, уколико је могуће, на истим хоризонталним линијама

Табела II — Спектри апсорпције раствора неодим-ацетилацетоната

$C_{12}O_2C_8H_{16}O_4$	$C_{12}H_{18}O_4$	$C_8H_8O_4$	$CS_2$	$C_8H_8(C_2H_5)_2$	$C_8H_8(C_2H_5)_2$	$C_8H_8(C_2H_5)_2$	$C_8H_8(C_2H_5)_2$	$!-C_8H_8O_4$	$!-C_8H_8O_4$	$n-C_8H_8O_4$	$n-C_8H_8O_4$	$C_8H_8O_4$	$C_8H_8O_4$	$C_8H_8O_4$	$C_8H_8O_4$	$C_8H_8O_4$	$C_8H_8O_4$		
6 063 t. f.																			
6 016 t. f.																			
5 965 t. f.																			
5 945	5 924	5 918 f.	5 918 f.	5 920	5 922	5 920	5 920	5 920	5 919	5 920	5 920	5 920	5 920	5 920	5 920	5 920	5 920	5 920	
5 891	5 892	5 893 f.	5 893 f.	5 893 f.	5 897 f.	5 894 f.	5 894 f.	5 894 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.	5 895 f.
5 876	5 875	5 875	5 875	5 875	5 876	4 875	4 875	4 875	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.	5 872 f.
5 845	5 846	5 848	5 848	5 849	5 846	5 847	5 847	5 847	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.	5 844 f.
5 829	5 830	5 832	5 833	5 829	5 830	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832	5 832
5 808 f.	5 810 f.	5 814 f.	5 814 f.	5 816 f.	5 812 f.	5 812 f.	5 812 f.	5 812 f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.	5 817 t. f.
5 775 f.	5 776 f.	5 795 f.	5 795 f.	5 791 f.	5 788 f.	5 788 f.	5 788 f.	5 788 f.	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785	5 785
5 752	5 755	5 754	5 754	5 753	5 755	5 756	5 756	5 756	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757	5 757
5 732	5 734	5 728	5 728	5 727	5 727	5 730	5 730	5 730	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732
5 716 f.	5 716 t. f.	5 715 f.	5 715 f.	5 715 f.	5 720 f.	5 721	5 721	5 721	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720	5 720
5 319 t. f.	5 317 t. f.	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
5 296	5 296	5 292 f.	5 298	5 299	5 297	5 298	5 298	5 298	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297	5 297
5 275	5 274	5 283	5 282	5 283	5 278	5 278	5 278	5 278	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279	5 279
5 252	5 252	5 267	5 265	5 267	5 264	5 266	5 266	5 266	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267	5 267
5 246	5 245	5 247	5 245	5 247	5 243	5 245	5 245	5 245	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.	5 241 f.
5 205 t. f.	5 205 t. f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.	5 219 f.
5 131	5 121 t. f.	5 130 t. f.	5 129 t. f.	5 130 t. f.	5 131 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.	5 128 t. f.
5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.	5 116 t. f.
4 324 f.	4 308	4 308	4 310	4 308	4 322 t. f.	4 321 t. f.	4 321 t. f.	4 321 t. f.	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309	4 309
4 301 f.	4 302	4 302	4 303	4 302	4 304 f.	4 303	4 303	4 303	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302	4 302
4 282	4 284	4 284	4 288 f.	4 284	4 298 f.	4 298 f.	4 298 f.	4 298 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.	4 297 f.

Табела III — Спектри апсорпције раствора неодим-ацетилацетоната

$C_6H_5CH_3ON$	$C_6H_5CH_3ON_2$	$C_6H_5CHO$	$CH_3ONCH_2ON$	$C_6H_5NH_2$	$O-CH_2C_6H_4NH_2$	$C_6H_5N$	$C_6H_5NH$	$(C_6H_5)_2NH$	$C_6H_5N(COOCH_3)_2$	$C_6H_5CH_2CN$	$m-CH_2C_6H_4NH$	$\alpha-CH_2C_6H_4N$	$C_6H_5N$
5 918 f. 5 895 t. f.	5 913 f. ?			5 951 f. 5 922 f.	5 919 f.	5 991 t. f. 5 952 f.	5 958 f.	5 948 t. f.		5 922	5 947 f. 5 913	5 950 f. 5 906 f.	?
5 887 f.	5 877 f.		5 875 f.	5 876	5 874 f.	5 902 f.	5 874	5 899 f.	?	5 892 f.	5 893	5 866	5 864
5 839 f.	5 834		5 847	5 845	5 846	5 842	5 848	5 843	5 843	5 844	5 834	5 841	5 842
5 813 f.	5 817	5 820 l.	5 819	5 822	5 822	5 818	5 823	5 823	5 819	5 830		5 820 f.	5 820 f.
5 791 f.	5 796 t. f.	5 795 l. f.	5 795 f.	5 796 f.	5 798 f.	5 788 f.	5 793 f.	5 789 f.	5 795 f.	5 786 f.	5 790	5 783	5 786
5 756	5 754	5 764 l. f.	5 758 f.	5 759	5 757	5 750	5 760	5 758	5 760	5 754	5 750	?	5 759 t. f.
5 720	5 721		5 722	5 728	5 726	5 719	5 725	5 723	5 720	5 732	5 727 f.	5 722	5 721
5 316 t. f. 5 302 f. 5 281	5 278		5 313 t. f.	5 317 f.	5 312 f.	5 305 f.	5 305 f.	5 300 t. f.		5 297	5 310 f.	5 302	5 305
5 289 f.	5 262 f.		5 283	5 289	5 285 t. f.	5 287	5 289	5 286	5 282 f.	5 275	5 286	5 285	5 285
5 244	5 238 f.		5 263 f.	5 265 t. f.	5 262.	5 257	5 258	5 257	5 262 f.	5 265	5 265	5 272 t. f.	5 266 f.
			5 250 l. f.	5 248	5 247	5 241	5 243	5 241	5 240 f.	5 247	5 247 f.	5 240 f.	5 248 f.
5 130 t. l.	?		5 119 t. l.	5 134 t. l.	5 129 t. l.	5 126	5 134	5 130 t. l.	5 135 t. l.	5 130 t. l.	5 206 t. f.	5 130 t. l.	5 130 t. l.
				4 310		4 302 t. f. 4 306	4 302 t. f. 4 308	4 300 4 307			4 311 t. f.	4 316 t. f.	4 300
		4 292 l. f.											

делу спектра (5100—5350 Å) они су слични у ова три растварача, иако су у два прва све компоненте померене према кратким таласима; међутим, ово померање није равномерно за све компоненте. Спектар добивен у гликолу као раскварачу показује мало друкчију структуру од оних добивених са растварима осталих алкохола.

Интересантно је напоменути да хидроксилна група у бензоловом прстену има сасвим други утицај од исте ове групе у бочном низу прстена. Тако, на пр., бензилалкохол даје сасвим другу структуру тракама неодим-ацетилацетоната (личи на оне добивене са метилалкохолом) него м-крезол. У области 5700—6000 Å максимум апсорпције у овом последњем растварачу налази се највише померен према дугим таласним дужинама; наравно структура трака у овом растварачу је сасвим друкчија у односу на претходне.

Увођењем азота (амино-група) у растварач добивамо промену изгледа трака неодим-ацетилацетоната. Структура им је слична оној добивеној у метилалкохолу као растварачу; наравно да има ситних промена. Са диетиланилином добије се спектар аналоган раствору бензола, са диметиланилином структура трака потсећа на ону добивену са раствором у угљендисулфиду. Интересантно је подвући да толуол, угљенсулфид и диметиланилин имају сличан утицај на траке неодим-ацетилацетоната.

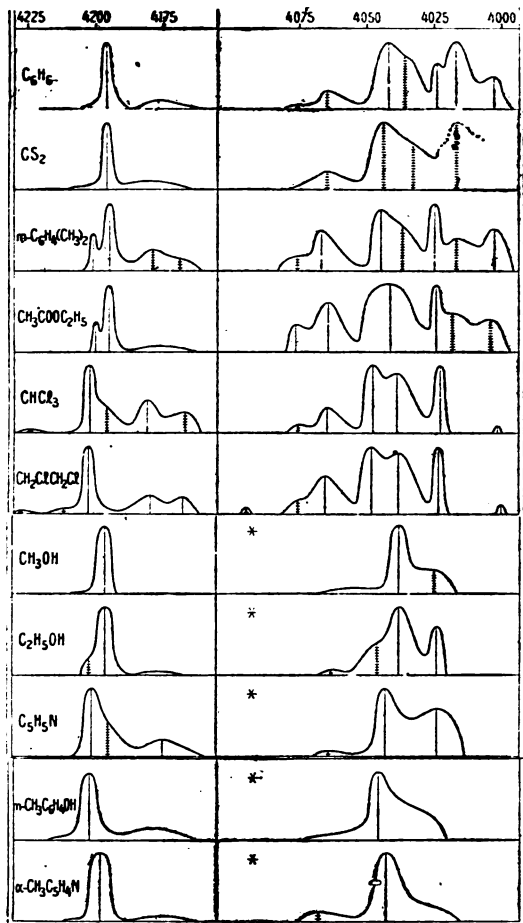
Метил-група у пиридинском прстену ( $\alpha$ -пиколин) даје потпуну измену структуре трака неодим-ацетилацетоната, али што је чудно,  $\alpha$ -пиколин и хинолин као растварачи имају идентичан утицај на траке неодим-ацетилацетоната.

Неодим-ацетилацетонат растворен у етилацетату даје траке чија је структура слична оној раствора у изо-бутилалкохолу; међутим, бутилацетат и метилалкохол имају аналоган утицај на траке неодим-ацетилацетоната.

У метилсалицилату изглед трака неодим-ацетилацетоната за једну спектралну област личи на оне добивене у анилину као растварачу, док за другу оне потсећају на ону добивену у раствору етилалкохола.

У бензилцијаниду неке траке неодим-ацетилацетоната потсећају на оне у раствору бензола, док друге компоненте исте спектралне области имају друкчији изглед.

У случају самаријум-ацетилацетоната упоређивање спектра је много теже, јер апсорпционе траке су на граници видљивог поља спектра за употребљену концентрацију и дебљине слоја, а често смета и апсорпција самих растварача, која може бити делимична или потпуна. Уопште узев, траке



Сл. 4

Спектри апсорпције раствора самаријум-ацетилацетоната, концентрација 0,014 g-mol/l.

су нејасније, рђаво дефинисане и широке, врло ретко има уских линија. Као и у случају неодима, самаријум-ацетилацетонат даје две разне структуре апсорпционих линија када је растворен у угљоводоницима; међутим, растварачи не могу бити класирани на исти начин као за неодим-ацетилацетонат.

Тако, на пр., изглед линија самаријум-ацетилацетоната у изо-амилбромиду је очито друкчији од онога у бензолу; међутим, раствори неодим-ацетилацетоната у ова два растварача показују много више аналогije. У раствору хлороформа и дихлоретана налазимо исти изглед линија самаријум-ацетилацетоната као и у изо-амилбромиду.

Док су спектри неодим-ацетилацетоната у бензолу и угљендисулфиду различити, дотле самаријум-ацетилацетонат даје сличне спектре у раствору ова два растварача, једино угљендисулфид има и сопствену апсорпцију, вероватно ради фотохемиског разлагања.

Метил- и етил-алкохол као растварачи дају промену апсорпционих линија самаријум-ацетилацетоната; максимум апсорпције је видно померен према кратким таласима. Овај исти феномен опажа се у случају неодим-ацетилацетоната за спектралну област 5100—5350 Å; само у случају самаријума не може се утврдити да ли су структуре линија сличне, јер су траке нејасне, па се мешају.

Са аминима као растварачима структура линија се разликује од оне у раствору бензола и личи на ону добивену са растворима у алкохолима, дакле понашање слично као и код неодим-ацетилацетоната.

Примећује се да би се систем линија самаријум-ацетилацетоната у пиридину и  $\alpha$ -пиколину могао да буде сличнији него што је случај са неодим-ацетилацетонатом у истим растварачима, али делимична апсорпција самог  $\alpha$ -пиколина маскира траке једињења самаријума.

Сви ови резултати доводе до закључка да хемиска конституција растварача нема тачно одређени утицај на спектре апсорпције неодим- и самаријум-ацетилацетоната у раствору. Осим тога, као што смо уосталом видели, опажене модификације у раствору једног растварача одређене конституције, у односу на раствор једног растварача с којим се врши упоређење, могу бити различите у зависности да ли посматрамо неодим- или самаријум-ацетилацетонат, или чак и две разне области апсорпције за једно те исто једињење.

Из познатих чињеница и на основу добивених резултата видимо да области апсорпције неодим- и самаријум-ацетилацетоната остају приближно исте, ма који растварач употребљени, само детаљ сваког спектра је више или мање модифи-

Табела IV — Спектри апсорпције раствора самаријум-ацетилацетоната.

$C_6H_6$	$CCl_4$	$C_6H_5Cl$	$C_6H_5Br$	$CS_2$	$m-C_6H_4(CH_3)_2$	$CH_3COOC_2H_5$	$CHCl_3$	$CH_2ClCH_2Cl$
4202 f. 4196 4177 l. f.	4202 t. f. 4196 4176 l. f.	4202 4196 4180 l.	4201 4195 4179 l. f.	4196 ?	4201 4195 4179 f. 4169 f.	4200 4195 ?	4224 t. f. 4202 4196 t. f. 4181 4167 t. f.	4228 t. f. 4212 t. f. 4203 4180 4168
4076 t f. 4065 f. 4042 4036 f. 4024 4017 4003	4074 t. f. 4064 f. 4043 4035 f. 4024 4018 4004	4077 f. 4066 4042 4035 t. f. 4025 4017 4004	4076 f. 4065 4043 4036 f. 4024 4018 4003 f.	4065 f. 4044 f. 4033 f. 4017 t. f.	4076 f. 4067 4045 4037 t. f. 4025 4017 f. 4003	4076 t. f. 4064 4041 l. f. 4024 4018 t. f. 4004 f.	4076 f. 4065 4048 4039 4023 4002	4125 f. 4076 f. 4066 4049 4039 4024 4001

Примедба: t. f. = врло нејасна; f. = нејасна; l. f. = широко нејасна.

Траке и линије које одговарају једна другој стављене су, уколико је могуће, на истим хоризонталним линијама.



Табела V — Спектри апсорпције раствора самаријум-ацетилацетоната.

$i-C_8H_{11}Br$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$C_3H_7N$	$C_8H_{10}NH$	$(C_2H_5)_2NH$	$m-CH_3C_6H_4OH$	$\alpha-CH_3C_6H_4N$
4227 t. f. 4215 t. f. 4201	4196	4202 t. f. 4196 ?	4201 4195 t. f. 4175	4200 4179 f.	4199 4176	4202	4198
4181 4168 f.							
4075 f. 4066 f. 4049 4040 4024	4038 4025 t. f.	4063 t. f. 4046 4038 4024	4064 t. f. 4043 4024	4075 t. f. 4065 t. f. 4046 4033	4065 t. f. 4045 4030	? 4046 l. f. ?	4068 l. f. 4043 4030
4003 t. f.							

Примедба: t. f. = врло нејасна; f. = нејасна; l. f. = широка, нејасна

Траке и линије које одговарају једна другој стављене су, уколико је могуће, на истим хоризонталним линијама.

циран. Може се помислити да су ове промене, посматране у спектрима апсорпције раствора, у вези са физичким константама растварача.

Од разних физичких константи растварача једна је већ одавно привукла пажњу истраживача; то је индекс преламања. Кундт<sup>7)</sup> је већ 1878 године поставио правило да се апсорпционе траке неког раствора померају према већим таласним дужинама што су већи индекс преламања и дисперсиона моћ растварача; по Кундт-у ово правило има само неколико изузетака. Међутим други аутори су га често оспоравали<sup>8, 9, 10, 11, 12, 13)</sup>, а неки су нашли да је приближно<sup>14)</sup>, или ограничено<sup>15, 16, 17, 18)</sup>.

Што се тиче ретких земаља ниједан рад не потврђује Кундт-ово правило<sup>19, 20, 21)</sup>. Шеффер<sup>22)</sup> тврди да померање апсорпционих трака неодим-нитрата расте када индекс преламања растварача опада, резултат супротан ономе које предвиђа Кундт-ово правило.

Раствори неодим-ацетилацетоната у угљендисулфиду ( $n_d^{15,7}=1,63105^*$ ) и толуолу ( $n_d^{20}=1,49782$ ) дају скоро идентичне спектре, иако се индекси преламања ова два растварача много разликују. У угљендисулфиду и хинолину ( $n_d^{27,9}=1,6245$ ), чији су индекси преламања много ближи, имамо два сасвим различна система апсорпционих трака неодим-ацетилацетоната; међутим, у метилалкохолу ( $n_d^{20}=1,329$ ) и пиридину ( $n_d^{20}=1,50919$ ) изглед трака је доста сличан. Раствори неодим-ацетилацетоната у растварачима сличне хемиске конституције, као што су толуол ( $n_d^{20}=1,4878$ ) и бензол ( $n_d^{20}=1,50144$ ), имају разне структуре трака; у пиридину ( $n_d^{20}=1,50919$ ) и диетиламину ( $n_d^{20}=1,38730$ ), напротив, спектри су идентични. Неодим-ацетилацетонат у раствору пиперидина ( $n_d^{20}=1,35097$ )

7) Ann. d. Phys. u. Chem. 4 (1878) 34; Pogg. Ann. Jubelband, 615. 8) J. Formanek, Z. f. Farben- u. Textilchemie, 2 (1902) 289 i 329. 9) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Leipzig, 1905, 3, 85. 10) D. B. Meek, Jour. Ch. Soc. London, 111 (1917) 969. 11) J. Drechsler, Ztsch. Elektroch. 34 (1928) 320. 12) E. W. Werps a. W. R. Brode, Jour. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 1037. 13) W. C. Holmes, Jour. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 2118. 14) C. Dufraisse et M. Badoche, C. R. Acad. Sc. 200 (1935) 929. 15) F. O. Rice, Jour. Amer. Chem. Soc. 42 (1920) 727. 16) H. Kayser, loc. cit. str. 80. 17) P. Vaillant, Journ. de Phys. et le Rad. VI, 8 (1927) 391. 18) V. Ritter v. Kurelec, Bioch. Ztschr. 180 (1926) 65. 19) H. Jones, loc. cit. 20) J. Claes, видети Kayser, Handb. d. Spektros. 3, 81. 21) Y. Uuzumasa, Bull. chem. Soc. Japan, 6 (1931) 147. 22) loc. cit.

\*) Вредности индекса преламања су узете из Landolt-Börnstein-a i International Critical Tables.

даје траке које су по структури идентичне са онима добиеним у раствору пиридина и диетиламина, само су све помакнуте према већим таласним дужинама. Међутим вредност индекса преламања пиперидина је између оних ова друга два растварача. Да индекс преламања има претежну улогу, требало би да буде много више аналогije између спектра апсорпције неодим-ацетилацетоната раствореног у изомерним алкохолима, чији су индекси преламања врло блиски, него оних у хомологним сукцесивним алкохолима, чији се индекси више међусобно разликују; експериментално се добива супротно. Слично би се добило, када би се вршила поређења између разних раствора самаријум-ацетилацетоната.

Неки од добивених резултата показују на видан начин чињеницу да изгледа немогуће утврдити једноставну везу између спектра апсорпције неодим- или самаријум-ацетилацетоната у раствору и индекса преламања растварача. У ствари не може се установити веза између апсорпционих трака неодим- или самаријум-ацетилацетоната, када су им структуре различне у разним растворима; у најједноставнијем случају, када је њихова структура иста у разним растворима, не може се успоставити јасна, једноставна веза између индекса преламања растварача и померања апсорпционих трака.

Апсорпција настаје услед варијација енергије које настају у електронском систему раствора супстанце која се узима у обзир. Претпостављало се да би диелектрична константа могла да има утицаја на растворено тело, али ни овде се аутори не слажу<sup>23, 24, 25, 26, 27</sup>), а неки<sup>28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37</sup>) оспоравају утицај диелектричне константе растварача на спектре апсорпције раствора.

Што се тиче ретких земаља Јо n e s<sup>38</sup>) категорички негира ма какав утицај диелектричне константе, али У. У z u m a s a<sup>39</sup>) извршивши испитивања нитрата ретких земаља (Pr, Nd, Sm,

23) F. O. Rice, loc. cit. 24) W. Brode, Journ. Phys. Chem. 30, (1926) 56. 25) L. Dede u. A. Rosenberg, Ber. dtsh. chem. Gesells. 67, (1934) 147. 26) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Gesells. 57, (1924) 1330. 27) M. Grant, Trans. Far. Soc. 31, (1935) 433. 28) K. R. Hausser, R. Kuhn u. E. Kuhn, Ztsch. f. ph. Chem. B, 29, (1935) 442. 29) W. C. Holmes, loc. cit. 30) E. W. Werps a. W. R. Brode, loc. cit. 31) J. Drechsler, loc. cit. 32) V. Henri, Journ. de Phys. et le Rad. VI, 3, (1922) 181. 33) A. Hantzsch, Ztschr. Elektroch. 30, (1924) 194. 34) W. L. Lewschin, Acta physicochim. U.R.S.S. 2, (1935) 221. 35) P. Margulies, Acta phys. polon. III, 3, (1934) 373. 36) K. Lauer, Ber. dtsh. chem. Gesells. 69, (1936) 130. 37) G. Jung u. H. Gude, Ztsch. f. ph. Chem. B, 18, (1932) 399. 38) loc. cit. 39) J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. III, 1, n° 2 (1933) 383.

Et) у води, глицерину, метил- и етил-алкохолу, ацетону, пиридину, затим у мешавинама етилалкохола са етром, бензолом, угљентетрахлоридом, хлороформом, допушта да су модификације тим веће што је диелектрична константа растварача мања, јер су оне последица деформације електронских путања.

На основу добивених резултата долази се до закључка да ова веза између померања апсорпционих трака ацетилацетоната и диелектричне константе растварача, ако постоји, није једноставна. Раствори неодим-ацетилацетоната у бензолу (D. K. = 2,288)\*) и толуолу (D. K. = 2,39) дају разне структуре апсорпционих трака, док у о-ксилолу, чија је диелектрична константа (2,567) већа, видимо да спектар личи на онај раствора у бензолу. Раствори у диетиламину (D. K. = 3,58), пиперидину (D. K. = 5,8) и пиридину (D. K. = 12,4) показују исту структуру спектара са једином разликом што у пиперидину имамо померање трака према већим таласним дужинама; међутим, диелектрична константа овог последњег растварача није најмања. Неодим-ацетилацетонат растворен у бензолу, чија је диелектрична константа врло велика (36,45), не показује никакво померање целине апсорпционих трака, када их упоредимо са раствором у бензолу (D. K. = 2,288); само поједине траке су померене према љубичастом делу спектра, али се то не може опазити голим оком. За хомологне алкохоле видимо исти несклад (видети стр. 47) као што постоји када се тражи веза између модификација апсорпције неодим-ацетилацетоната и индекса преламања растварача. Слични резултати би се добили када би се вршила поређења са разним растворима самаријум-ацетилацетоната.

Најновија испитивања су навела на помисао да би померање апсорпционих трака раствореног тела могло да зависи од електричног момента (E. M.) растварача<sup>40</sup>) Што је већи електрични моменат настају веће деформације електронских путања<sup>41</sup>). Други аутори мисле да би ове промене спектара могле да зависе од електричног момента и од начина како су поларне групе формиране<sup>42, 43</sup>), дакле да нису једноставна функција. Најзад неки негирају утицај електричног момента<sup>44, 45, 46, 47</sup>).

\*) Вредности диелектричних константа су узете из Landolt-Börnstein-a.

40) M. Horio a. S. Yamashita, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **37**, B (1934) 491. 41) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Gesells. **59**, (1926) 1321. 42) K. L. Wolf, Ztsch. f. ph. Chem. B, **2** (1929) 63. 43) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Gesells. **60** (1927) 1406. 44) K. R. Hausser, loc. cit. 45) V. Henri, loc. cit. 46) P. Margulies, loc. cit. 47) K. Lauer, loc. cit.

У погледу ретких земаља V. Dolejšek и С. Žadkevič<sup>48)</sup>, на основу испитивања празеодим- и неодим-хлорида у води, етилалкохолу и мешавини етилалкохола са глицерином, тврде да се апсорпционе траке катјона померају према дужим таласима, ако електрични моменат растварача опада, а што више опада електрични моменат траке су шире.

Неодим-ацетилацетонат растворен у бензолу (Е. М. = 0)\*) и нитробензолу, чији је електрични моменат врло велик (3,95) не показује померање целине апсорпционих трака; једино положај неких линија није на истом месту, него су помакнуте према кратким таласима. Ово померање се примећује само на фотографским увеличањима, а не голим оком. Узмимо раствараче, чији су електрични моменти слични, на пр. монобромбензол (1,52), анилин (1,53), м-крезол (1,57) и монохлорбензол (1,55); прва три растварача дају три разне структуре апсорпционих трака неодим-ацетилацетоната, а у монохлорбензолу имамо исту апсорпцију као и у монобромбензолу. Неодим-ацетилацетонат растворен у растварачима истог електричног момента, на пр. толуол и м-ксилол (Е. М. = 0,4), има структуру апсорпционих трака које се разликују. Исто једињење растворено у  $\alpha$ -пикомину (Е. М. = 1,72) или хинолину (Е. М. = 2,15) има исту структуру апсорпционих трака; раствори у пиридину (Е. М. = 2,23), међутим, који има електрични моменат ближи ономе код хинолина него  $\alpha$ -пиколин, даје спектре друге структуре. Раствори неодим-ацетилацетоната у бензолу (Е. М. = 0), м-ксилолу (Е. М. = 0,4) и монохлорбензолу (Е. М. = 1,55) имају исту структуру трака с разликом што се неке компоненте разликују у интензитету. Неодим-ацетилацетонат растворен у диетиламину (Е. М. = 0,92) пиперидину (Е. М. = 1,17) и пиридину (Е. М. = 2,23) има исту структуру трака, само траке добивене у пиперидину, чији је електрични моменат средњи од ова три растварача, мало су померене према дугим таласима.

Види се да само електрични моменат растварача, као ни индекс преламања ни диелектрична константа, није довољан за једноставно објашњење проузрокованих модификација спектра неодим- и самаријум-ацетилацетоната у раствору.

Најзад може се помислити да су ове спектралне промене функција хемиских и физичких особина растварача. Узмимо на пр.:

\*) Вредност електричних момената су узете из Dielektrische Polarisation, од O. Fuchs-a и K. L. Wolfa-a.

48) loc. cit.

	$n_d$	D. K.	E. M.
Бензол	1,50144	2,288	0,0
Толуол	1,49782	2,39	0,4
О-ксилол	1,5058	2,567	0,5
Бутилхлорид	1,40147	9,65	1,9

Од ова четири растварача само толуол даје другу структуру апсорпционим тракама неодим-ацетилацетоната; међутим, све његове физичке и хемиске особине су најприближније бензолним. У анилину и о-толуидину, напротив, који се, као и бензол и толуол, међусобно разликују само за једну метил-групу, добије се идентичан спектар. Међутим, виде се разлике у структури, када се посматрају раствори у пиридину и  $\alpha$ -пиколину, који се разликују један од другог само за једну метил-групу; а у метил-алкохолу систем трака личи на онај у раствору пиридина, премда се особине ова два растварача међусобно разликују:

	$n_d$	D. K.	E. M.
Пиридин	1,50919	12,4	2,23
$\alpha$ -пиколин	1,501	9,8	1,72
Метил-алкохол	1,33001	31,2	1,67

Изгледа, дакле, немогуће успоставити опште правило, бар посматрајући резултате добивене са неодим- и самаријум-ацетилацетонатом.

За објашњење модификација апсорпционих спектра могу се претпоставити друге хипотезе, а нарочито помишљати на стварање солвата.

По Н. Јонес-у<sup>49)</sup> и неким другим ауторима<sup>50, 51, 52, 53)</sup>, солвати су стехиометриска једињења између молекула растварача и раствореног тела. G. Scheibe<sup>54)</sup> даје друго објашњење за солватацију; сматра је као последицу сила електричних везивања између молекула растварача и раствореног тела, а ове да су последица поларних особина молекула; али онда би спектралне модификације раствореног тела биле у вези са електричним моментом, што за неодим- и самаријум-ацетилацетонат није случај.

49) H. Jones, loc. cit. 50) L. L. Quill, P. W. Selwood, a. B. S. Hopkins, J. Amer. Chem. Soc. 50 (1928) 2929. 51) A. Gillam a. R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. A, 124 (1929) 604; 132 (1931) 156. 52) A. Hantzsch, loc. cit. 53) H. Ley, Ztsch. f. ph. Chem. 94 (1920) 405. 54) Ber. dtsh. chem. Gesells. 60 (1927) 1406.

К. L a u e r<sup>55</sup>) мисли да заостале валенције (које потичу од електричних набоја) могу довести до стварања правих комплексних једињења у којима су модификовани и стање молекула растварача и стање молекула раствореног тела.

По W. H e r o l d-у и K. W o l f-у<sup>56</sup>) деформације поларних група молекула, које су последица растварања, могу да доведу до стварања асоцираних комплекса и солвата.

Видимо да постоји више теорија о стварању молекуларних асоцијација и солвата; ради тога ће се тражити експериментални докази који потврђују хипотезу о стварању комплексних једињења, па и нестабилних. G. J a n t s c h и E. M e u e r<sup>57</sup>) су криоскопским испитивањима показали да ацетилацетонати растворени у угљентетрахлориду и угљендисулфиду имају двоструку молекуларну тежину. Према истим ауторима ацетилацетонати дају нестабилна адициона једињења са амињаком, анилином, пиридином и ацетонитрилом.

Не треба искључити хипотезу о стварању молекуларних асоцијација или солвата, да би се тумачиле модификације апсорпционих спектра ацетилацетоната. Ипак ово објашњење није довољно, јер, с једне стране, опажају се модификације спектра у случајевима, где је било немогуће претпоставити стварање комплекса или солвата. С друге стране, требало би очекивати много више аналогije између растварача сличне хемиске конституције. Без сумње у анилину структуре трака су приближне. Али у диметиланилину и диетиланилину она је друкчија, прва се приближава оној раствора у угљендисулфиду, друга је слична оној у бензолу.

У закључку може се рећи да покушаји учињени да би се интерпретирале спектралне модификације неодим- и самаријум-ацетилацетоната у раствору нису довели до одређених резултата. Вероватно се налазимо пред једним компликованим феноменом, за који су потребна даља испитивања. На основу тих испитивања би се могло наставити са развијањем теориских тумачења.

### Извод

Извршена су испитивања спектра апсорпције неодим- и самаријум-ацетилацетоната у видљивом пољу спектра уз иден-

55) Ber. dtsh. chem. Gesells. 69 (1936) 851. 56) Ztsch. f. ph. Chem. B, 12 (1931) 194. 57) loc. cit.

тичне услове температуре, концентрације и дебљине слоја раствора. У случају неодим-ацетилацетоната употребљена су 44 растварача, а 17 за једињење самаријума.

Упоредивање спектра апсорпције једног те истог ацетилацетоната у разним растворима показује како знатну улогу имају растварачи на структуру трака, иако области апсорпције остају приближно исте. У неким растворима траке неодим-или самаријум-ацетилацетоната су јасне и добро дефинисане, у другим су мање или више нејасне. У поређењу са једним раствором узетим као основ постоје случајеви где су спектри слични, док други имају сасвим другу структуру. Сви степени модификације су утврђени, почев од незнатних померања појединих компонената до потпуне измене у структури.

Јављају се многе тешкоће када се покуша класификација спектра неодим- или самаријум-ацетилацетоната у зависности од природе растварача. Тако на пр. у два одређена раствора спектри неодим-ацетилацетоната могу да буду аналогни, док су они једињења самаријума различни, или обрнуто. Осим тога спектри апсорпције једне те исте ретке земље у једном растварачу према раствору у другом могу да се разликују у једној спектралној области, док су у другој исти. Најзад општи изглед трака може да биде исти, само су интензитети различни.

Није се ни у хомологим редовима могла опазити систематска промена структуре трака, њиховог померања, или њихове величине и интензитета. Узалуд је покушано да се ове промене доведу у везу са индексом преламања, диелектричном константом или електричним моментом растварача.

Изгледа немогуће уопштити добивене резултате. Утицај растварача је различит на разне делове растворених молекула; могло би бити да постоји њихов међусобни утицај и док се не буде знало стање молекула у раствору, биће тешко да се да општи закључак за спектре апсорпције у раствору.

## Résumé

**L'influence du solvant sur les spectres d'absorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium**

par

Milka Radoičić

Une étude des spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium dans le visible a été entreprise, dans



des conditions identiques de température, de concentration et d'épaisseur. L'étude a porté sur les solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans 44 solvants, sur celles de l'acétylacétonate de samarium dans 17 solvants.

La comparaison des spectres d'un même acétylacétonate dans des solvants différents montre le rôle considérable joué par le solvant sur le système de bandes, bien que les domaines d'absorption conservent approximativement le même emplacement. Alors que, dans certains solvants, les bandes des solutions des acétylacétonates de néodyme et de samarium sont nettes et bien définies, dans d'autres, elles sont plus ou moins floues ou même parfois presque confondues. Si l'on prend comme référence la solution benzénique, on constate, grosso modo, l'existence des solutions donnant des bandes d'allure générale voisine, tandis que les autres ont un système de bandes de structure plus ou moins différentes.

De nombreuses difficultés s'élèvent dès que l'on essaie de faire une classification des spectres de sels de terres rares d'après la nature du solvant. C'est ainsi que, dans deux solvants déterminés, les spectres de l'acétylacétonate de néodyme peuvent être analogues, alors que ceux de l'acétylacétonate de samarium sont différents ou inversement. Par ailleurs, la dissolution de terre rare dans un solvant peut changer l'aspect des bandes par rapport à celles que l'on observe avec un autre solvant, dans une région spectrale déterminée, et ne pas la modifier dans une autre. Enfin, il se peut que l'allure soit conservée et non les valeurs relatives de l'intensité d'absorption.

On n'a pas pu, même dans des séries homologues, observer de déplacement de bandes, de variation d'intensité ou de variation de largeur de bandes suivant une variation systématique de composition des solvants. On a essayé en vain de relier l'indice de réfraction, la constante diélectrique et le moment électrique du solvant aux variations du spectre de la solution.

Il semble donc impossible d'arriver à faire une généralisation. L'influence du solvant sur les différentes parties des molécules dissoutes est différente; il se peut qu'il y ait influence mutuelle de celles-ci et tant que l'on ignore l'état de la molécule en solution, il sera difficile de donner une conclusion générale à une étude de spectres d'absorption.

## Спектри апсорпције неодим- и самаријум ацетил-ацетоната у инфра-црвеном пољу спектра

од

Милке Радоичић\*

Инфра-црвени спектри ретких земаља, чврстих једињења или раствора, су релативно мало испитани<sup>1</sup>. Изузев рада Р. Lueg-a<sup>2</sup>, који је извршио испитивања празеодим- и неодим-хлорида у раствору етилалкохола, испитивања ових спектра није вршено у органским растварачима. Р. Mukherji<sup>3</sup> је приметио 14 компонената у инфра-црвеном пољу спектра до 9000 Å, радећи са чврстим неодим-хлоридом (дебљине 0,8 мм). Исто једињење у раствору има свега 10 компонената. У овој спектралној области ништа није рађено у погледу утицаја растварача.

Испитивање инфра-црвених спектра извршено је до 12000 Å и употребљена су два спектрографа, први са фото-електричном хелијом цезијума<sup>4</sup>, помоћу кога се испитивала област 6000—9500 Å, а други, са талофидном хелијом<sup>5</sup> за област 8000—12000 Å.

Ацетилацетонати су прављени по методи W. Biltz-а и раствори су били истих концентрација као и за испитивања у видљивом пољу спектра (види Гласник Хем. Друшт. Србије, дебљине слоја 25 см за област 6000—9500 Å, а 10 см за 8000—12000 Å.

\*) Milka Radoitchitch, Thèse, Paris, 1939; Ann. de Chimie, 13 (1940) 5.  
1) H. Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. 30 (1883) 5; — H. Jones, Phys. Ztschr. 13 (1912) 649; Ann. d. Phys. 43 (1914) 75; — P. Lueg, Ztschr. f. Phys. 39 (1926) 391; — R. Freymann et S. Takvorian, C. R. Ac. Sc. 194 (1932) 963; — W. Prandtl u. K. Scheiner, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934) 107; — H. Gobrecht, Ann. d. Phys. 5, 28 (1937) 673; — P. Mukherji, Ind. J. Phys. XI, 2 (1937) 123; 5 (1937) 295; 6 (1937) 399; Sci. Cult. 1 (1936) 656; — Coblentz, Inv. of. Intra-red Spectra, Wash. 5—7 (1908) 51. 2) P. Lueg, loc. cit. 3) P. Mukherji, loc. cit. 4) P. Barsckewitz, Thèse, Paris, 1938. 5) R. Freymann, Ann. de Phys. 20 (1933) 243.

Прецизност мерења је била  $\pm 5 \text{ \AA}$  за добро дефинисане траке и линије, а свега  $\pm 15 \text{ \AA}$  за компоненте, које су се у спектру показале као превојне тачке.

Растварачи употребљени за неодим-ацетилацетонат били су следећи: угљентетрахлорид, метилјодид, тетрахлоретилен, бутилбромид, изопропилалкохол, бензилцијанид,  $\alpha$ -пиколин и хинолин. Пробано је са раствором у бензолу у области 8200—12000  $\text{\AA}$ , али су траке засењене сопственом апсорпцијом бензола и мерења су била немогућа. Са нитробензолом као растварачем траке су такође биле маскиране, али мање него са бензолом.

Самаријум-ацетилацетонат је испитан у следећим растварачима: угљентетрахлорид, хлороформ, бутилбромид, метилалкохол, бензол, монобромбензол и пиридин.

Угљентетрахлорид нема сопствену апсорпцију у инфрацрвеном пољу, које је близу видљивом спектру, па је његов раствор узет као база за упоређивање. У случају самаријум-ацетилацетоната раствор у бензолу има исти спектар као и у угљентетрахлориду.

Неодим-ацетилацетонат растворен у органским растварачима даје пет група трака и линија: 6244—6346  $\text{\AA}$ ; 6730—6879  $\text{\AA}$ ; 7380—7539  $\text{\AA}$ ; 7955—8211  $\text{\AA}$ ; 8620—8962  $\text{\AA}$ .

Област 6244—6346  $\text{\AA}$ . — Неодим-ацетилацетонат растворен у бутилбромиду даје три врло слабо видљиве траке на 6244, 6283 и 6346  $\text{\AA}$ ; у угљентетрахлориду и бензилцијаниду прва и трећа компонента се губе; у тетрахлоретилену види се само прва. Неодим-ацетилацетонат не показује апсорпцију у осталим растварачима за употребљену концентрацију и дебљину слоја.

Област 6730—6879  $\text{\AA}$ . — У овој области све су траке слабо видљиве. Прва компонента се јавља између 6730 и 6746  $\text{\AA}$  у свим употребљеним растворима изузев у хинолину; затим друга компонента близу 6840  $\text{\AA}$  изгледа да се цепа у две у растворима бутилбромида и  $\alpha$ -пиколина. У угљентетрахлориду и хинолину као растварачима, међутим, не опажа се одговарајућа трака; постоји или померање према дугим таласима, или појава сасвим нове компоненте.

Област 7380—7539  $\text{\AA}$ . — Овде је трака неодим-ацетилацетоната јасно разложена у 4 линије у растворима

Табела I — Спектри апсорпције раствора неоним-ацетилацетоната

$\text{CCl}_4$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	$\alpha\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$
6 280 (tf)		6 244 (tf)	$\begin{cases} 6\ 244\ (\text{tf}) \\ 6\ 283\ (\text{tf}) \\ 6\ 346\ (\text{tf}) \end{cases}$		6 283 (?)		
$\begin{cases} 6\ 743\ (\text{f}) \\ 6\ 793\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 6\ 730\ (\text{f}) \\ 6\ 858\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 6\ 731\ (\text{f}) \\ 6\ 841\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 836\ (\text{f}) \\ 6\ 871\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 836\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 824\ (\text{f}) \\ 6\ 879\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 824\ (\text{f}) \\ 6\ 879\ (\text{f}) \end{cases}$	6 777 (f)
$\begin{cases} 7\ 394\ (\text{f}) \\ 7\ 424\ (\text{f}) \\ 7\ 494\ (\text{f}) \\ 7\ 529\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 263\ (\text{f}) \\ 7\ 394\ (\text{f}) \\ 7\ 434\ (\text{f}) \\ 7\ 494\ (\text{f}) \\ 7\ 529\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 384\ (\text{f}) \\ 7\ 424\ (\text{f}) \\ 7\ 489\ (\text{f}) \\ 7\ 526\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 394\ (\text{f}) \\ 7\ 424\ (\text{f}) \\ 7\ 494\ (\text{f}) \\ 7\ 529\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 380\ (\text{f}) \\ 7\ 430\ (\text{f}) \\ 7\ 488\ (\text{f}) \\ 7\ 529\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 394\ (\text{f}) \\ 7\ 428\ (\text{f}) \\ 7\ 509\ (\text{f}) \\ 7\ 539\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 428\ (\text{f}) \\ 7\ 506\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 396\ (\text{f}) \\ 7\ 462\ (\text{f}) \\ 7\ 498\ (\text{f}) \\ 7\ 532\ (\text{f}) \end{cases}$
8 061 (f)	$\begin{cases} 8\ 030\ (\text{f}) \\ 8\ 054\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 955\ (\text{f}) \\ 8\ 012\ (\text{f}) \\ 8\ 054\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 8\ 054\ (\text{f}) \\ 8\ 211\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 7\ 960\ (\text{f}) \\ 8\ 009\ (\text{f}) \\ 8\ 050\ (\text{f}) \end{cases}$	8 048 (f)	$\begin{cases} 8\ 009\ (\text{f}) \\ 8\ 078\ (\text{f}) \end{cases}$	8 068 (f)
$\begin{cases} 8\ 624\ (\text{f}) \\ 8\ 674\ (\text{f}) \\ 8\ 774\ (\text{f}) \\ 8\ 832\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 8\ 620\ (\text{f}) \\ 8\ 672\ (\text{f}) \\ 8\ 785\ (\text{f}) \\ 8\ 871\ (\text{CH}?) \end{cases}$	$\begin{cases} 8\ 624\ (\text{f}) \\ 8\ 669\ (\text{f}) \\ 8\ 776\ (\text{f}) \\ 8\ 858\ (\text{CH}?) \end{cases}$	$\begin{cases} 8\ 679\ (\text{f}) \\ 8\ 778\ (\text{f}) \\ 8\ 962\ (\text{CH}?) \end{cases}$	$\begin{cases} 8\ 662\ (\text{f}) \\ 8\ 776\ (\text{f}) \end{cases}$	$\begin{cases} 8\ 678\ (\text{f}?) \\ 8\ 780\ (\text{f}) \end{cases}$		

f = интензивна; f = слабо видљива; t. f. = врло слабо видљива; i = премојна тачка

свих растварача изузев  $\alpha$ -пиколина, где се виде само две интензивне компоненте.

У метилјодиду као растварачу неодим-ацетилацетонат даје једну јасну траку на  $7263 \text{ \AA}$  за употребљену концентрацију и дебљину слоја; ова се трака није могла приметити у осталим растварачима, изузев можда у раствору хинолина, где се јавља једна слабо видљива трака на  $7119 \text{ \AA}$ .

Област  $7955\text{--}8211 \text{ \AA}$ . — У угљентетрахлориду, бензилцијаниду и хинолину неодим-ацетилацетонат даје једну комплексну широку траку, чији се максимум налази на око  $8061 \text{ \AA}$  у првом растварачу. Једино у метилјодиду и  $\alpha$ -пиколину ова је трака расцепљена у две интензивне компоненте; ипак због разлике у таласним дужинама ( $8030$  и  $8054 \text{ \AA}$  у метилјодиду, а  $8009$  и  $8078 \text{ \AA}$  у  $\alpha$ -пиколину) не може се рећи да ли ове компоненте одговарају једна другој. У бутилбромиду као растварачу јавља се једна друга слабо видљива компонента на око  $8211 \text{ \AA}$ , а која не постоји у осталим растварачима. Неодим-ацетилацетонат у изопропилалкохолу као и у тетрахлоретилenu даје три компоненте; она на  $7960 \text{ \AA}$  је слабо видљива.

Област  $8620\text{--}8962 \text{ \AA}$ . — У раствору метилјодида, тетрахлоретилена и бутилбромида трака неодим-ацетилацетоната, која одговара оној на  $8832 \text{ \AA}$  у угљентетрахлориду, је маскирана апсорпцијом растварача. Интензивна трака  $8624 \text{ \AA}$  у раствору угљентетрахлорида је напротив слаба, када се метилјодид и тетрахлоретилен узму као растварачи, а не види се кад се употреби бутилбромид. У овој области види се само две траке у растворима изопропилалкохола и бензилцијанида; компонента  $8678 \text{ \AA}$  у бензилцијаниду је врло сумњива. У растворима  $\alpha$ -пиколина и хинолина траке неодим-ацетилацетоната су потпуно маскиране апсорпцијом растварача.

Самаријум ацетилацетонат има само два домена апсорпције у овој области:  $9327\text{--}9439 \text{ \AA}$  и  $10627\text{--}11067 \text{ \AA}$ .

Област  $9327\text{--}9439 \text{ \AA}$ . — Интересантно је приметити да трака  $9508 \text{ \AA}$  самаријум-трихлорида у воденом раствору нестаје<sup>6)</sup>, маскиране апсорпцијом воде за концентрације између  $0,167$  и  $0,042$  гр. -мол./л и дебљине слоја  $1$  см, док самаријум-ацетилацетонат (концентрација  $0,014$  гр. -мол/л и дебљина

6) R. Freymann, loc. cit.

Табела II — Спектри апсорпције раствора самаријум-ацетилацетоната

$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$	$\text{I—C}_6\text{H}_4\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$
$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (f) \\ 9\ 439\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (f) \\ 9\ 432\ (f) \end{array} \right.$	CH?	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (f) \\ 9\ 439\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (f) \\ 9\ 439\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 334\ (f) \\ 9\ 439\ (f) \end{array} \right.$	
$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 634\ (f) \\ 10\ 770\ (f) \\ 10\ 848\ (f) \\ 11\ 060\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 673\ (\text{CH?}) \\ 10\ 777\ (f) \\ 10\ 845\ (f) \\ 11\ 060\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 776\ (f) \\ 10\ 828\ (f?) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 627\ (f) \\ 10\ 770\ (f) \\ 10\ 861\ (f) \\ 11\ 067\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 634\ (f) \\ 10\ 770\ (f) \\ 10\ 854\ (f) \\ 11\ 030\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 763\ (f) \\ 10\ 854\ (f) \\ 11\ 060\ (f) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10\ 783\ (f) \\ 10\ 887\ (f) \\ 11\ 043\ (f) \end{array} \right.$

I = интензивна; f = слабо видљива; t. f. = врло слабо видљива; i = превојна тачка

слоја 10 см) даје једну двоструку траку у овој области, изузев у раствору метилалкохола и пиридина, где су траке нејасне, јер су маскиране апсорпцијом растварача.

Област 10627—11067 Å. — Трака 10869 самаријум-трихлорида у воденом раствору је врло интензивна, али није могла да буде разложена<sup>7)</sup> (концентрација 0,0138 гр. -мол/л, дебљина слоја 1 см). У растворима самаријум-ацетилацетоната у органским растварачима одговарајућа трака је напротив расцепљена на више компонената (0,014 гр. мол/л, дебљина слоја 10 см). У раствору угљентетрахлорида, хлороформа, бензола и монобромбензола виде се 4 сличне компоненте од којих трећа има највећи интензитет (изузев раствора у монобромбензолу где је једна компонента на 11030 Å место 11060 Å и раствора у хлороформу, чија компонента на 10634 Å је маскирана траком групе СН). У раствору изоамилбромида и пиридина не види се више трака која одговара оној на 10627 Å раствора у бензолу; друге траке имају друкчију структуру а интензивна компонента нестаје. Осим тога у раствору пиридина положај трака се знатно разликује. У раствору метилалкохола виде се само две компоненте од којих је она на 10828 Å сумњива. Треба уочити да у овој области компоненте варирају у интензитету и таласној дужини; понекад су ове промене прилично изражене, док оне у области 9327—9439 Å задржавају отприлике исто место и интензитет.

У видљивом пољу спектра изглед трака неодим-ацетилацетоната у угљентетрахлориду, метилјодиду и тетрахлоретилену су скоро исти; овде међутим постоје извесне разлике у метилјодиду и тетрахлоретилену према раствору у угљентетрахлориду. Као што постоје мале разлике у интензитету неких компонената између раствора у угљентетрахлориду и бутилбромида у видљивом спектру, исти је случај и у инфрацрвеном. Веће разлике постоје између апсорпције раствора неодим-ацетилацетоната у угљентетрахлориду и изопропилалкохолу него што је случај у видљивом пољу спектра. Неодим-ацетилацетоната у раствору бензилцијанида има другу структуру трака према раствору у угљентетрахлориду; исти је случај са растворима у α-пиколину и хинолину. Ове разлике су мање или више изражене у зависности од области.

7) R. Freymann, loc. cit.

У видљивом пољу спектра изглед трака самаријум-ацетилацетоната у угљентетрахлориду с једне стране и у хлороформу или изоамилбромиду с друге стране, је различан; у инфра-црвеном напротив само у раствору изоамилбромида самаријум-ацетилацетонат даје мало друкчије компоненте него што су у раствору угљентетрахлорида и то у области 10634—11060 Å. У домену 9327—9439 Å спектри су приближно исти у свим растворима; у метилалкохолу и хинолину траке су маскиране апсорпцијом растварача, па се не виде.

У инфра-црвеном пољу спектра апсорпционе траке неодим-или самаријум-ацетилацетоната у раствору органских растварача имају мање више сличан положај, са варијацијама интензитета и таласне дужине појединих компонената, који зависе од природе употребљеног растварача, резултат аналоган ономе који је добивен за видљиво поље спектра. Ни овде се није могла наћи веза између спектра апсорпције раствора неодим- или самаријум-ацетилацетоната с једне стране и индекса преламања, диелектричне константе или електричног момента растварача с друге стране (види Глас. Срп. Хем. Друштва).

### Извод

Извршена су испитивања спектра апсорпције раствора неодим- и самаријум-ацетилацетоната у инфра-црвеном пољу спектра до 12000 Å. Неодим-ацетилацетонат је испитан у 8 органских растварача, а једињење самаријума у 7.

Упоређивање добивених резултата у инфра-црвеном пољу показује да растварачи имају знатан утицај на спектре апсорпције неодим- и самаријум-ацетилацетоната, резултат аналоган ономе који је нађен за ове спектре и у видљивом пољу. Није се могла наћи веза између индекса преламања, диелектричне константе или електричног момента растварача и промена спектра раствора.



## Résumé

### Les spectres d'asorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium dans le proche infra-rouge

par

**Milka Radoičić**

Une étude des spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium a été entreprise dans le proche infra-rouge. L'étude a porté sur les solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans 8 solvants, sur celles de l'acétylacétonate de samarium dans 7.

La comparaison des spectres obtenus nous montre que les solvants ont une influence considérable sur les spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium, résultat analogue qui fut trouvé par ses mêmes solutions dans le visible. On peut pas relier l'indice de réfraction, la constante diélectrique ou le moment électrique du solvant aux variations du spectre de la solution.

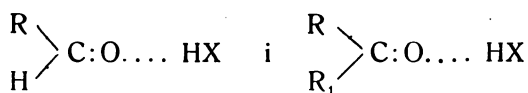
Primljeno 2 februara 1941 g.

## Diagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže trihlorsirćetnu kiselinu

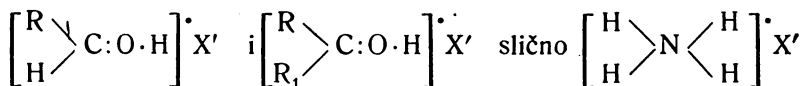
od

N. A. Pušina i I. I. Rikovskog

Kao jaka kiselina trihlorsirćetna kiselina lako stvara molekulska jedinjenja sa predstavnicima različitih klasa organskih jedinjenja, među njima, kao što su pokazali N. Pušin i I. I. Rikovski<sup>1)</sup>, sa alkoholima, fenolima i etrima. U ovom radu navedena su isto toliko karakteristična molekulska jedinjenja trihlorsirćetne kiseline sa aldehydima, ketonima, laktonima i kiselinama. Sa kiselinama jedinjenja se stvaraju, razume se, samo u onom slučaju, kad je druga kiselina znatno slabija od trihlorsirćetne i može da igra prema njoj ulogu elektropozitivnog sastavnog dela. Sličnu ulogu prema njoj igraju u molekulskim jedinjenjima aldehydi i ketoni, u kojima veza ide preko karbonilne grupe. Prema koordinacionoj teoriji aldehydi i ketoni se vežu sa kiselinama prema shemi:



Ovakva jedinjenja često imaju soni karakter, provode električnu struju i pokazuju razliku u brzini prenosa jonova od kojih se sastoje. U ovom slučaju ona predstavljaju oksonium soli, slično amonijevim, i prikazuju se shemama



Sistemi koji su dalje navedeni, ispitani su metodom termiske analize. Niske temperature određene su termoelementom. Svuda

<sup>1)</sup> N. Puschin i I. Rikovski, Lieb. Ann. **516**, 286 (1935).

gde je bilo moguće, registrovane su potpune krive hlađenja. U slučajevima kada su se smeše jako prehladivale, određena je temperatura potpunog rastapanja kristalizovane smeše.

U tabelama znači

- $\vartheta$  — temperaturu potpunog rastapanja kristalizovane smeše;  
 $t_1$  — temperaturu izdvajanja prvih kristala iz rastopljene smeše;  
 $t_2$  — temperaturu potpunog iskristalisavanja (eutektičku ili prelaznu);  
 $z$  — trajanje kristalizacije sračunato na 1 gr. smeše.

#### Trihlorsirćetna kiselina i benzaldehid

Mol. % benzaldehida	0	10	20	30	37	40	45	50	60	70	80	90	100	
$\vartheta$		57	47	35	16	2	2	4,5	6	2,5	-6	-19	-41	-26
$t_2$		—	—	-2,5	0	0	-1,5	—	—	—	—	—	—	—

Ovaj sistem su već delimično proučili J. Kendall i Gibbons<sup>1)</sup>, koji su konstatovali stvaranje ekvimolekulskog jedinjenja. Naš diagram se sastoji od tri grane. Srednja je odvojena od bočnih eutektičkim tačkama, koje leže pri

- 1) 38 mol. % benzaldehida i 0°
- i 2) oko 90 mol. % benzaldehida i oko — 40°

Zbog velike sklonosti smeša da se prehlade, nije uspeo da se potpuno tačno odrede koordinate ove druge eutektičke tačke. Srednja grana se karakteriše prisutnošću otvorenog maksimuma pri 50 mol. %, koji odgovara ekvimolekulskom jedinjenju benzaldehida sa trihlorsirćetnom kiselinom  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CCl_3 \cdot COOH$ , koje se topi na +6°.

#### Trihlorsirćetna kiselina i piperonal

Diagram se sastoji od četiri grane. Dve bočne su odvojene od dve srednje eutektičkim tačkama, koje leže pri

- 1) 23 mol. % piperonala i 33°
- i 2) 75 mol. % piperonala i 18°.

Obe srednje grane imaju maksimume: jedan pri 50 mol. %, drugi pri 33,3 mol. % piperonala. Odavde se može zaključiti da piperonal stvara sa trihlorsirćetnom kiselinom dva adicijona jedi-

1) J. Kendall and W. Gibbons, Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 152 (1915).

njenja: jedno ekvimolekulskog sastava  $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\parallel} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} \cdot \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  i drugo koje je sastavljeno od jednog molekula piperonala i dva molekula trihlorsirćetne kiseline  $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\parallel} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} \cdot 2 \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

Prvo jedinjenje se topi na  $33,5^\circ$ , drugo na  $37^\circ$ .

Mol. % piperonala	0	10	20	25	30	30	33,3	37	40	43	45	45
$\delta$	57	49,5	37	34,5	19	36,5	37	36	34,5	32,5	30	31,5
							(metastab.)				(metastab.)	
$t_2$	—	—	31	33	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol. % piperonala	47,5	50	50	55	60	70	75	80	90	100		
$\delta$		32,5	23,5	33,5	33	31	23	18	23	31	36,5	
			(metastab.)									
$t_2$	—	—	—	—	—	—	18	18	16	—	—	

Nije isključena mogućnost da je u drugom jedinjenju samo jedan od molekula trihlorsirćetne kiseline vezan za karbonilnu grupu, dok je drugi molekul vezan sa jednim od kiseonika etarske grupe, jer i etri, kao što je to prikazano na drugom mestu<sup>1)</sup>, takođe daju adiciona jedinjenja sa trihlorsirćetnom kiselinom.

Euteklička tačka između maksimuma leži pri 45 mol. % piperonala i na  $31,5^\circ$ .

Kao što se vidi iz slike, pri radu je uspelo da se ostvare i metastabilni delovi grana  $\text{BE}_3$  i  $\text{DE}_2$ . Kristalizovana ekvimolekulska smeša obeju komponenata potpuno se topila na  $23,5^\circ$ , dok se ekvimolekulsko jedinjenje piperonala sa trihlorsirćetnom kiselinom topi samo na  $33,5^\circ$ . Kristalizovana smeša nije predstavljala ekvimolekulsko jedinjenje već smešu kristala dvokiselog jedinjenja sa piperonomom.

Slična pojava bila je opažena na smešama sa 45 i 30 mol. % piperonala. U ovom slučaju kristalizovana smeša, koja se potpuno rastapala na  $19^\circ$ , predstavljala je smešu kristala trihlorsirćetne kiseline i ekvimolekulskog jedinjenja ili čistog piperonala.

Binarnе smeše trihlorsirćetne kiseline sa piperonomom proučili su u svoje vreme Kendall i Gibbons<sup>2)</sup>. Naši diagrami slični su diagramima ovih ispitivača.

1) N. Puschin i I. Rikovski, loc. cit. 2) J. Kendall i W. Gibbons, loc. cit.

### Trihlorsirćetna kiselina i kamfor (sl. 4)

Dijagram topljenja ovog sistema sastoji se od tri grane. Srednja je odvojena od bočnih eutektičkim tačkama, kojima odgovaraju koordinate:

- 1) 36 mol. % trihlorsirćetne kiseline i 37°
- i 2) 69 mol. % trihlorsirćetne kiseline i 7°.

Na srednjoj grani nalazi se dobro izraženi maksimum pri 50 mol. % svake od komponenata. Iz dijagrama se vidi da trihlorsirćetna kiselina stvara sa kamforom ekvimolekulsko jedinjenje  $C_{10}H_{16}O.CCl_3COOH$ , koje se topi na 66°. Ovo jedinjenje je egzotermno, u šta se može lako uveriti prostim mešanjem komponenata u epruveti: opaža se veoma primetno povišenje temperature.

Mol. % kamfora	0	15	25	30	31	35	45	50	55	60
$t_1$	57	42	22,5	9	7	28	58	66	60	50
$t_2$	—	7	7	7	7	6	—	—	—	—
Mol. % kamfora	63	64	65	67	68	70	75	85	100	
$t_1$	41	37	39	42	47	51	70	123	178	

Ekvimolekulsko jedinjenje kamfora sa trihlorsirćetnom kiselinom po svome sastavu je analogno onim jedinjenjima koje kamfor daje sa drugim jakim kiselinama, kao na pr.  $C_{10}H_{16}O.HNO_3$ ,  $C_{10}H_{16}O.HJ$ ,  $C_{10}H_{16}O.H_3PO_4$ <sup>1)</sup> i dr. Sa slabijim kiselinama, kao što je sirćetna i monohlorsirćetna, kamfor ne daje molekulska jedinjenja, kao što će biti prikazano na drugom mestu.

### Trihlorsirćetna kiselina i benzoin (sl. 3)

(u saradnji sa J. Jelisavčićem)

Mol. % benzoina	0	6	13	20,5	28	37	47	70,5	100
$t_1$	57	51,5	43,5	36	24	61	85	112	133
$t_2$	—	—	—	18	24	24	—	—	—

I alkoholi i ketoni lako stvaraju sa trihlorsirćetnom kiselinom adiciona jedinjenja, koja kasnije pretrpljuju dublja pretvaranja.

I pored toga što benzoin  $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$  predstavlja kefoalkohol; on, kao što pokazuje dijagram topljenja, sa trihlorsirćetnom kiselinom ne stvara adiciono jedinjenje.

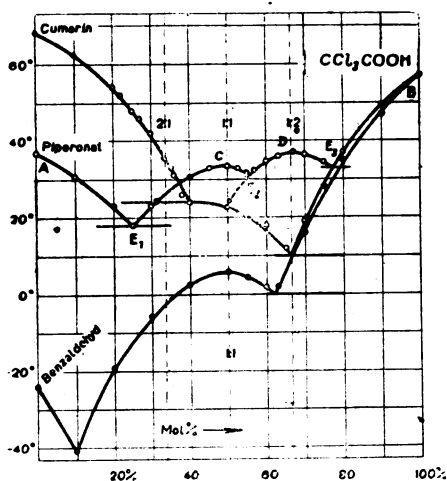
Dijagram se sastoji od dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački, pri koncentraciji 28 mol. % benzoina i na 24°.

1) Žukov i Kasatkin, Ž. R. F. H. O. 41, 158 (1909).

## Trihlorosirćetna kiselina i kumarin (sl. 1)

Mol. % kumarina	0	10	20	25	32	35	40	50	60		
$\delta$	57	50,5	37	28	15	12	18	23	24		
$t_2$	—	—	7	7	7	8	—	—	—		
Mol. % kumarina	62	64	65	66,7	70	73	75	78	80	90	100
$\delta$	26	31	33	36,5	42	46	48	52	54	62,5	68
$t_2$	24	24	24	23	22	18	20	15	18	—	—

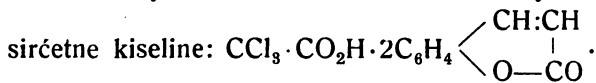
Dijagram (sl. 1) se sastoji od tri grane. Srednja se odvaja od grane, koja ide od trihlorosirćetne kiseline, eutektičkom tačkom,



Sl. 1

koja leži pri koncentraciji kumarina 32 mol. % i na + 8°. Grana koja ide od kumarina seče srednju granu u prelaznoj tački pri koncentraciji kumarina 61 mol. % i na 24°. Srednja grana ukazuje na stvaranje molekuskog jedinjenja između kumarina i trihlorosirćetne kiseline.

Radi određivanja sastava stvorenog jedinjenja ispitano je trajanje kristalizacije smeša na prelaznoj temperaturi (24°). Maximum trajanja pokazala je smeša sa koncentracijom od 66,6 mol. % kumarina. Odavde se daje zaključiti da se kristalno jedinjenje kumarina i trihlorosirćetne kiseline sastoji od dva molekula kumarina i jednog molekula trihlorosirćetne kiseline:



## Trihlorosirćetna kiselina i benzoeva kiselina

Hantzsch<sup>1)</sup> je u svoje vreme pokazao da su dve kiseline, koje se znatno razlikuju po svojoj jačini, sposobne da daju adicijona jedinjenja, u kojima slabija kiselina igra prema jačoj ulogu baze. Tako na primer za ekvimolekulsko jedinjenje azotne kiseline (slabije) sa perhlornom (jačom) — po terminologiji Hantzsch-a

1) A. Hantzsch, Ber. 58, 941 (1925); 61, 1382 (1928); 63, 1789 (1930)

nitracidiumperchlorata  $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 = (\text{H}_2\text{NO}_3) \cdot (\text{ClO}_4)$  — Hantzsch je dokazao ispravnost svoga gledišta ne samo merenjem elektroprovodljivosti smeša ovih kiselina, već i merenjem brzine prenosa jona, pri čemu je dokazao nesumnjivo postojanje jona  $(\text{H}_2\text{NO}_3)^+$ . Hantzsch je dobio ceo niz sličnih jedinjenja u kojima kiseline sirćetna, fluorovodonična, hlorovodonična i azotna igraju ulogu baze prema pirosumpornoj i sumpornoj kiselini.

Kao što se vidi iz dijagrama topljenja smeša trihlorsirćetne kiseline sa benzoevom kiselinom, ove kiseline daju slično jedinjenje. Diagram se sastoji iz tri dela. Srednji je odvojen od grane koja ide od čiste trihlorsirćetne kiseline, eutektičkom tačkom, koja leži pri 31 mol. % benzoeve kiseline i na  $27^\circ$ . Od grane koja ide od čiste benzoeve kiseline srednja grana je odvojena prelaznom tačkom, koja leži pri 42 mol. % benzoeve kiseline i na  $31,5^\circ$ . Postojanje srednje grane dijagrama upućuje na to da u kristalnoj fazi trihlorsirćetna i benzoeva kiselina stvaraju adiciono jedinjenje. Trajanje kristalizacije smeša na prelaznoj temperaturi ( $31,5^\circ$ ) nije određeno, i zbog toga sastav jedinjenja koje kiseline stvaraju nije tačno ustanovljen. Sudeći po položaju prelazne tačke može se smatrati verovatnim da jedinjenje ima ekvimolekulski sastav. Ono je postojano samo u kristalnom stanju. Pri topljenju iznad  $31,5^\circ$  ono se raspada na komponente.

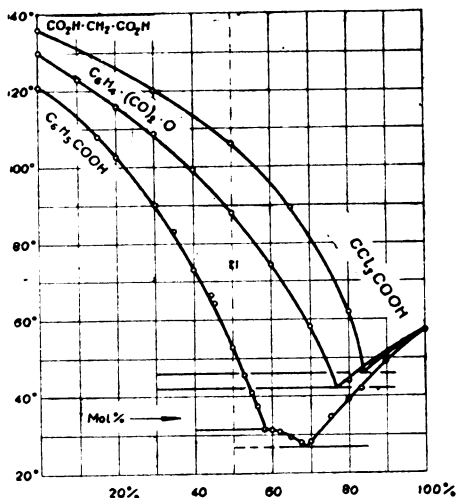
**Trihlorsirćetna kiselina — benzoeva kiselina (sl. 2)**

Mol. % benzo-												
eve kis.	0	10	17	20	25	30	32	35	38	40	40	42
$\vartheta$	57	49	42	39	34,5	28,5	28	29,5	30,5	27,5	31,3	31,5
										(metastab.)		
$t_2$	—	—	16	21	26	26	26,5	25,5	24	—	—	—
Mol. % benzo-												
eve kis.	43,5	45	47	50	55	55,5	60	65	70	80	85	100
$\vartheta$	37,5	41	45,5	52,5	64,5	66,5	73	83	90	102,5	108	121
$t_2$	31	30	29,5	28	29	—	24	—	—	—	—	—

Činjenica postojanja jedinjenja između obe kiseline i ovde se objašnjava vrlo velikom razlikom u jačini kiselina. I zaista, konstanta disocijacije benzoeve kiseline jednaka je  $0,0000669^1$  a (trihlorsirćetne kiseline  $1,21^2$ ), tj. skoro dvadesethiljada puta veća.

1) Euler, Z. ph. Ch. 21, 257 (1896). 2) W. Ostwald, Z. ph. Ch. 3, 148 (1889).

Sa slabijim kiselinama: sirćetnom i monohlorsirćetnom (konstante disocijacije 0,000018<sup>1)</sup> i 0,00155<sup>1)</sup> benzoeva kiselina ne stvara<sup>2)</sup> molekulska jedinjenja.



Sl. 2

U jedinjenju trihlorsirćetne kiseline sa benzoedom prva igra ulogu elektronegativnog a druga elektropozitivnog dela.

Stvaranje nestabilnog jedinjenja između trihlorsirćetne i benzoeve kiseline bilo je u svoje vreme konstatovano i od strane Kendalla-a<sup>3)</sup>.

### **Trihlorsirćetna kiselina i malonska kiselina. Trihlorsirćetna kiselina i stearinska kiselina. Trihlorsirćetna kiselina i anhidrid ftalne kiseline.**

Za razliku od benzoeve kiseline ni malonska, ni stearinska kiselina, ni anhidrid ftalne kiseline ne izdvajaju sa trihlorsirćetnom kiselinom kristalna jedinjenja iz tečnih smeša.

#### **Trihlorsirćetna kiselina + malonska kiselina**

Mol. % malonske kis.	0	10	20	35	50	70	100
$\vartheta$	57	51	62,5	89,5	106	120	136
$t_2$	—	45,5	46	45,5	43	41	—

1) W. Ostwald, Z. ph. Ch. 3, 418 (1889). - 2) E. Beckmann, Z. ph. Ch. 2. 715 (1888), J. Kendall, J. Am. Ch. Soc. 36, 1722 (1914), F. S. Mortimer, J. Am. Ch. Soc. 45, 633 (1923). 3) J. Kendall, J. Am. Ch. Soc. 36, 1722 (1914).



**Trihlorirčetna kiselina — stearinska kiselina**

Mol. % stearinske kis.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$\delta$		57	50	41	29	36	43	50	56	61	65	69
$t_2$	—	24	26	29	22	19	17	20	—	—	—	

**Trihlorirčetna kiselina — anhidrid ftalne kiseline**

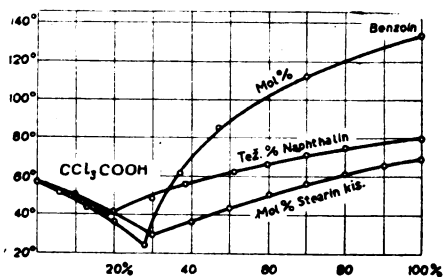
Mol. % anhidrida ftalne kiseline	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\delta$	57	51,5	44	58	74,5	88	99,5	108,5	116	123	130
$t_2$	—	36,5	42	42	41	40,5	35,5	30	—	—	—

Svaki od tri dijagrama sastoji se od dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački. Ovoj odgovaraju sledeće koordinate:

- 1) U sistemu trihlorirčetna kiselina — malonska kiselina: 16 mol. % malonske kiseline i 46°;
- 2) U sistemu trihlorirčetna kiselina — stearinska kiselina: 30 mol. % stearinske kiseline i 29°;
- 3) U sistemu trihlorirčetna kiselina — anhidrid ftalne kiseline: 23 mol. % anhidrida ftalne kiseline i 42°.

**Trihlorirčetna kiselina i naftalin**

Imajući u vidu da trihlorirčetna kiselina stvara adiciona jedinjenja sa alkoholima, fenolima, etrima, aldehydima, ketonima, lactonima i čak sa kiselinama, moglo se pretpostaviti da je ona sposobna da stvara molekulska jedinjenja i sa takvim, u hemiskom pogledu neutralnim, materijama kao što su ugljovodnici. Ovu pretpostavku potkrepljivala je činjenica postojanja određenog jedinjenja između naftalina i pikrinske kiseline<sup>1)</sup>. Međutim ispitivanje je pokazalo da trihlorirčetna kiselina ne stvara sa naftalinom adiciono jedinjenje.

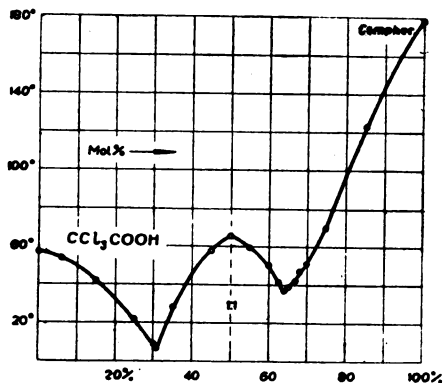


Sl. 3

1) A. V. Sapožnikov, Z. ph. Ch. 49, 688 (1904); — Kremann, Monatsh. 25, 1276 (1904); — H. Rheinboldt, J. pr. Gh. 111, 242 (1925).

**Trihloroacetna kiselina — naftalin (sl. 3)**  
(u saradnji sa Lukom Lilićem)

Tež. % naftalina	0	10	18,5	30	38,5	51	59,5	70	80	100
$t_1$	57	49	40	48	56	62,5	66,5	71	75	80
$t_2$	—	39	40	40	40	39	38	37	—	—



Sl. 4

Diagram topljenja ovog sistema sastoji se iz dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački pri koncentraciji od 18,5 težinskih procenata naftalina i na 40° (sl. 3).

### Izvod

Ispitane su binarne smeše trihloroacetne kiseline sa benzaldehidom, piperonom, kamforom, kumarinom, benzoevom, malonskom, stearinskom kiselinom, anhidridom ftalne kiseline, benzoinom, i naftalinom.

Dokazano je da:

1) Trihloroacetna kiselina stvara ekvimolekulska adicione jedinjenja sa benzaldehidom, piperonom i kamforom. Njeno jedinjenje sa benzoevom kiselinom ima, verovatno, isto tako ekvimolekulski sastav. Sa piperonom ona stvara sem toga drugo adicione jedinjenje, sastava  $\text{CH}_2 < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot 2 \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ , a

sa kumarinom jedinjenje tipa  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ | \\ \text{O—CO} \end{matrix}$ .

2) Sa stearinskom kiselinom, malonskom kiselinom, anhidridom ftalne kiseline, benzoinom i naftalinom trihloroacetna kiselina u kristalnom stanju stvara mehaničke smeše.

## Summary

### Melting point diagrams of binary systems containing trichloroacetic acid

by

N. A. Puschin and I. I. Rikovski

A study has been made of binary mixtures of trichloroacetic acid with benzaldehyde, piperonal, camphor, cumarin, benzoic acid, malonic acid, stearic acid phthalic anhydride and naphthalene.

It has been proved that:

1) Trichloroacetic acid forms aequimolecular addition compounds with benzaldehyde, piperonal and camphor. Its compound with benzoic acid probably also has an aequimolecular composition. With piperonal it forms as well another addition compound, of the composition  $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\text{O}} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot 2 \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ , and with

cumarin, the compound  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ | \\ \text{O—CO} \end{matrix}$ .

2) Trichloroacetic acid forms in the crystalline state mechanical mixtures with stearic acid, malonic acid, phthalic anhydride, bezoin and naphthalene.

## Indeks prelamanja tečnih smeša V.

### Sistemi s mravljom kiselinom.

od

N. A. Pušina, P. Matavulja, J. J. Rikovskog i M. Nenadovića.

Sistematsko ispitivanje indeksa prelamanja tečnih smeša često daje ne samo važne podatke o njihovoj hemiskoj prirodi, već omogućuje da se dokaže, da se sastav ovih jedinjenja katkad razlikuje od sastava jedinjenja, koje grade iste materije u kristalnoj fazi.

U ovom radu navedeni su rezultati ispitivanja tečnih smeša mravlje kiseline s pet amina: anilinom, metilanilinom, dimetil-anilinom, piridinom i hinolinom. Za rad su bili upotrebljeni najčistiji preparati, koji su se mogli dobiti u trgovini. Oni su bili podvrgnuti daljem čišćenju destilacijom u vakumu, dok se nije dobio preparat sa stalnim indeksom prelamanja. Merenja su izvedena pomoću Abbeovog refraktometra. Temperatura se održavala sa stalnom tačnošću  $0,1^{\circ}$ .

Rezultati su navedeni u tablicama 1—5 i grafički pretstavljeni na sl. 1 i 2. U tabelama  $n_D^t$  znači indeks prelamanja na odgovarajućoj temperaturi a  $\Delta n_D^t$  razliku između eksperimentalno dobivene vrednosti indeksa prelamanja i njegove srednje aritmetičke vrednosti.

### Mravlja kiselina.

Preparat mravlje kiseline (pro anal.) posle prekrystalisavanja i destilacije u vakumu, dao je sledeće vrednosti za indeks prelamanja:

t =	10 <sup>o</sup>	20	30	40	50	60 <sup>o</sup>
n <sub>D</sub> =	1,3752	1,3714	1,3677	1,3640	1,3602	1,3563

Oдавde se dobija za temperaturni koeficient indeksa prelamanja u intervalu 10<sup>o</sup>—60<sup>o</sup> vrednost  $\frac{dn}{dt} = -0,000378$ . Tabele Landolt-Börnsteina, za indeks prelamanja mravlje kiseline na 20<sup>o</sup>, navode

vrednost  $n_D^{20} = 1,37137^{20)}$  s kojom naš broj, u granicama eksperimentalnih grešaka, potpuno se slaže. Za liniju H $\alpha$  na 20° Landolt daje  $n_{H\alpha} = 1,36927$ . Odavde za disperziju H $\alpha$  — D dobija se — 0,00210.

Timmermans i Hennaut—Roland odredili su indekse prelamanja mravlje kiseline za liniju H $\alpha$  na 15°:  $n_{H\alpha}^{15} = 1,37137$  i temperaturni koeficijent  $\frac{dn}{dt} = - 0,00038$ . S ovom vrednošću se naš broj dobro slaže. A ako se poslužimo Landoltovim brojem za disperziju i preračunamo Timmermansovu vrednost  $n_{\alpha}^{15}$  na  $n_D^{15}$  i zatim pomoću temperaturnog koeficijenta (— 0,00038) na  $n_D^{20}$ , to se dobija vrednost  $n_D^{20} = 1,37157$ , broj, koji je vrlo blizak našem broju. Na taj način vrednost, koju smo dobili za indeks prelamanja mravlje kiseline, potpuno se podudara, kako s rezultatom Landolta, tako i s vrednošću Timmermansa.

Za specifičnu težinu mravlje kiseline na 25° naša određivanja su dala vrednost  $d^{25} = 1,2139$ .

Interpolacija naših vrednosti indeksa prelamanja daje na 25°,  $n_D^{25} = 1,3696$ . Odavde molekulska refrakcija po formuli  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 8,57$ . Račun, na osnovu atomskih refrakcija, daje 8,35. Razlika je jednaka + 0,22.

### Anilin

Preparat (pro anal. Schering—Kahlbaum) posle četvorokratne destilacije, dao je za indeks prelamanja sledeće vrednosti:

$t^{\circ}$	0°	10	20	25	30	40	45	50	60°
$n_D$	1,5962	1,5912	1,5861	1,5835	1,5809	1,5756	1,5729	1,5702	1,5648

U Intervalu 0°—60° temperaturni koeficijent indeksa prelamanja  $\frac{dn}{dt} = - 0,000523$ .

Ako se pomoću ovog temperaturnog koeficijenta preračunaju, na 20° vrednosti indeksa prelamanja anilina, koje za različite temperature postoje u literaturi, dobijaju se sledeće vrednosti:

	Johst <sup>4)</sup>	Perkin <sup>5)</sup>	Brühl <sup>6)</sup>	Applebey <sup>7)</sup>	Schlegel <sup>8)</sup>	Timmermans <sup>9)</sup>	Pušin
$n_D^{20}$	1,58635	1,58608	1,58629	1,58685	1,5852	1,58614	1,5861

Naš broj za anilin blizu je rezultatima Johsta, Perkina i Timmermansa.

Za temperaturni koeficient u literaturi postoje sledeće vrednosti :

	Weegmann <sup>9)</sup>	Perkin <sup>6)</sup>	Timmermans <sup>8)</sup>	Pušin
$\frac{dn}{dt} =$	— 0,000518	— 0,000537	— 0,00051	— 0,000523

Tab. 1.

### Mravlja kiselina + anilin (sl. 2)

Indeks prelamanja na 40°.

Tež. % anilina	Mol. %	$n_D^{40}$	$\Delta n_D^{40}$	tež. % anilina	mol. %	$n_D^{40}$	$\Delta n_D^{40}$
0	0	1,3640	—	66,9	50	1,5322	635
18,3	10	4139	300	75,2	60	5444	540
33,6	20	4532	470	82,5	70	5525	417
40,3	25	4724	560	85,8	75	5575	360
46,4	30	4885	620	89,0	80	5621	300
50,2	33,3	5013	690	94,8	90	5688	150
57,4	40	1,5164	680	100	100	1,5756	—

### Metilanilin

Posle prečišćavanja destilacijom više puta, preparat je dao sledeće vrednosti za indeks prelamanja:

$t^0 =$	20°	25	30	40	50	60°
$n_D =$	1,5709	1,5684	1,5659	1,5609	1,5559	1,5508

U intervalu 20°—60° indeks prelamanja metilanilina je, u granicama eksperimentalnih grešaka, linearna funkcija temperature.

U ovom intervalu temperaturni koeficient  $\frac{dn}{dt} = - 0,000502$ .

Kod drugih ispitivača nalazimo sledeće vrednosti indeksa prelamanja, preračunate na 20°:

	Brühl <sup>6)</sup>	Falk <sup>10)</sup>	Timmermans <sup>8)</sup>	Pušin
$n_D^{20} =$	1,5708	1,57125	1,57105	1,5709

Naš broj je vrlo blizak vrednosti Brühla i Timmermansa. Za temperaturni koeficient indeksa prelamanja daju

	Falk	Timmermans	Pušin
$\frac{dn}{dt} = -$	0,000489	— 0,00052	0,000502

Tab. 2.

## Mravlja kiselina + Metilanilin (sl. 1)

Indeks prelamanja na 20° i 40°.

Tež. % Metilanilina	Mol. %	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20}$	$n_D^{40}$	$\Delta n_D^{40}$	$\frac{dn}{dt} \times 10^5$
0	0	1,3714	—	1,3640	—	38
20,7	10	4230	316	4157	321	36
36,7	19,9	4590	478	4522	490	34
42,0	23,7	4702	515	4638	531	32
—	29,6	4850	546	—	—	—
50,0	29,9	4861	549	4802	573	29
—	32,9	4924	553	—	—	—
53,8	33,3	4935	554	4878	581	28
—	35,8	4983	554	—	—	—
57,2	36,5	—	—	4941	583	—
—	37	5006	553	—	—	—
—	39,3	5049	550	—	—	—
60,7	39,9	5059	548	5007	582	26
65	44,6	5138	538	5082	569	28
67,6	47,1	5184	530	5127	561	28
69,5	49,5	5219	518	5157	543	31
71,9	52,3	5260	503	5197	528	31
73,4	54,7	5295	490	5227	511	34
76,7	58,8	5345	458	5274	477	35
83,5	68,4	5449	364	5379	393	35
89,9	79,2	5553	259	5468	271	42
94,9	88,7	5625	141	5538	153	43
100	100	1,5709	—	1,5609	—	50

## Dimetilanilin

Preparat (f. wiss. Zw.) posle više destilacija, dao je sledeće vrednosti indeksa prelamanja:

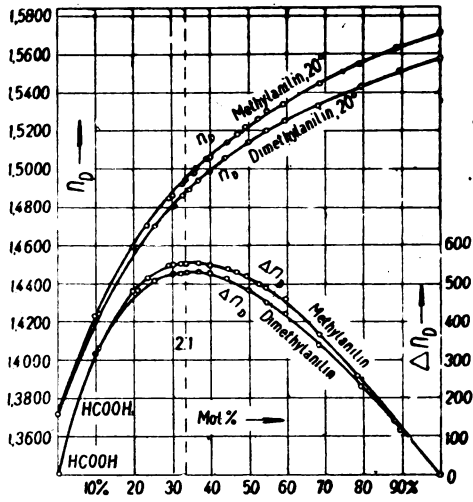
$t^\circ$	20°	25	30	40	45	50	60°
$n_D$	1,5582	1,5556	1,5530	1,5478	1,5452	1,5426	1,5374

U intervalu 20°—60° indeks prelamanja dimetilanilina je u granicama eksperimentalnih grešaka, linearna funkcija temperature, a temperaturni koeficijent  $\frac{dn}{dt} = -0,000520$ .

Kod drugih ispitivača nalazimo sledeće vrednosti, ako se preračunaju na 20°:

	Brühl <sup>9)</sup>	Perkin <sup>5)</sup>	Guye <sup>11)</sup>	Falk <sup>10)</sup>	Timmermans <sup>8)</sup>	Anosov <sup>12)</sup>	Pušin
$n_D^{20}$	1,55873	1,55865	1,5580	1,55837	1,55823	1,55795	1,5582
$dn/dt \times 10^5$	—	— 41,7	—	— 49,9	— 50	—	— 52,0

Naš rezultat za indeks prelamanja se podudara s vrednostima, koje daje Timmermans i blizak je vrednostima Guye, Falka i Anosova, dok temperaturni koeficijent se malo razlikuje



Sl. 1

od brojeva Timmermansa i Falka i znatno se razlikuje od broja Perkina.

Tab. 3

## Mravlja kiselina + Dimetilaniin (sl. 1)

Indeks prelamanja na 20° i 40°

Tež. % dimetilaniina	Mol. %	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20}$	$n_D^{40}$	$\Delta n_D^{40}$	$\frac{dn}{dt} \times 10^5$
0	0	1,3714	—	1,3640	—	37
23,7	10,5	4244	330	4185	352	29
40,9	20,8	4586	484	4524	501	31
47,6	25,6	4707	515	4642	531	32
53,5	30,4	4813	532	4746	546	33
56,2	32,7	4859	535	4791	549	34
57,5	34,5	4888	530	4824	549	32
60,9	37,0	4939	528	4869	548	35
63,9	40,1	4993	525	4919	541	37
67,5	44,0	5054	519	4979	529	37
72,7	50,2	5142	491	5060	498	41
76,1	54,6	5196	463	5114	471	41
79,5	59,5	5252	427	5167	434	42
85,0	68,5	5338	345	5252	353	43
91,1	79,3	5432	238	5338	241	47
95,7	89,3	5503	122	5408	127	47
100	100	1,5582	—	1,5478	—	51



### Piridin

Preparat (puris. Merck), posle šestokratne destilacije u vakumu dao je za indeks prelamanja sledeće vrednosti;

$t^{\circ}$ =	20 <sup>o</sup>	30	40	50	60 <sup>o</sup>
$n_D^{20}$ =	1,5097	1,5041	1,4984	1,4928	1,4872

U intervalu 20<sup>o</sup>—60<sup>o</sup> indeks prelamanja piridina je linearna funkcija temperature, a temperaturni koeficijent  $\frac{dn}{dt} = - 0,000562$ .

Pri upoređivanju naših vrednosti indeksa prelamanja s onim u literaturi, dobija se sledeća tabela:

	Brühl	Zavidzki <sup>13)</sup>	Krollpfeiffer <sup>14)</sup>	Timmermans	Pušin
$n_D^{20}$ =	1,50975	1,50987	1,5097	1,50987	1,5097
$\frac{dn}{dt}$ =	—	—	—	— 0,00052	— 0,000562

Kao što se vidi iz tabele, vrednost, koju smo mi našli za indeks prelamanja, bliska je vrednostima drugih ispitivača. Naš temperaturni koeficijent nešto se razlikuje od vrednosti, koju daje Timmermans.

Tab. 4.

### Mravlja kiselina + Piridin (sl. 2)

Indeks prelamanja na 20<sup>o</sup>

Tež. % piridina	Mol. % piridina	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20}$	Tež. % piridina	Mol. % piridina	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20}$
0	0	1,3714	—	63,1	50,0	1,4770	365
16	10	4101	249	72	60	4818	275
30	20	4414	423	80	70	4882	200
36,4	25	4510	450	83,7	75	4910	159
42,4	30	4598	469	87,3	80	4928	108
45,5	33,3	4657	481	94,0	90	4989	30
53,4	40	1,4701	443	100	100	1,5097	—

### Higolin

Hinolin (puriss. synth. Merck) posle šest destilacija u vakumu, dao je sledeće vrednosti indeksa prelamanja:

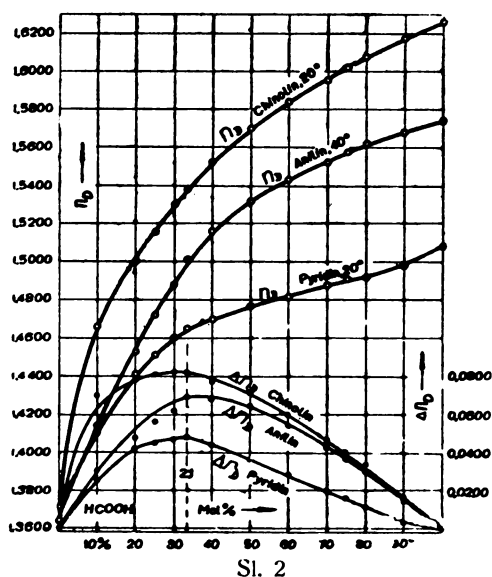
$t^{\circ}$ =	5 <sup>o</sup>	10	20	30	40	50	60
$n_D$ =	1,6340	1,6317	1,6269	1,6221	1,6173	1,6126	1,6077

U intervalu 5°—60° indeks prelamanja hinolina je, u granicama eksperimentalnih grešaka, linearna funkcija temperature, dok je temperaturni koeficijent  $\frac{dn}{dt} = -0,000478$ .

Upoređivanje naših vrednosti s onim u literaturi, ako se preračunaju na 20°, daje sledeće rezultate:

	Brühl <sup>16)</sup>	Walden <sup>15)</sup>	Schwers <sup>16)</sup>	Timmermans <sup>9)</sup>	Pušin
$n_D^{20}$	= 1,62685	1,62715	1,6262	1,62688	1,6269
$\frac{dn}{dt}$	= —	—	—0,00048	—0,00048	—0,000478

Kao što se vidi iz upoređenja, naš broj je blizak vrednostima Brühla i Timmermansa.



Sl. 2

Tab. 5  
Mravlja kiselina + Hinolin (sl. 2)  
Indeks prelamanja na 20°

Tež. % Hinolina	Mol. %	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20}$	Tež. % Hinolina	Mol. %	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20}$
0	0	1,3714	—	73,7	50	1,5697	706
23,5	10	4666	696	80,8	60	5848	601
41,2	20	5001	776	86,7	70	5971	469
48,3	25	5162	810	89,4	75	6030	400
54,5	30	5301	821	91,8	80	6083	325
58,4	33,3	5386	821	96,2	90	6174	161
64,7	40	1,5520	785	100	100	1,6269	—

Ako razmotrimo dijagrame indeksa prelamanja (sl. 1—2) videćemo, da krive n-c, kod svih pet sistema, koji su ovde navedeni, idu konkavno prema osi koncentracije i to nezavisno od toga, da li je koncentracija izražena molekulskim, ili težinskim procentima. Ovo znači, da je indeks prelamanja, svih ovde ispitanih smeša, veći od srednje aritmetičke vrednosti. Iz ovoga se mora zaključiti, da je mešanje mravlje kiseline sa svakim od pet amina, praćeno skupljanjem smeše. Za smeše mravlje kiseline s piridinom ovo je bilo i eksperimentalno dokazano.

Razlika između vrednosti indeksa prelamanja, koji je nađen eksperimentalno, i onog, koji je izračunat po pravilu mešanja, najveća je, u svih pet sistema, za smešu, koja sadrži dva molekula kiseline na jedan molekul amina.

Kao što je poznato, mnoge monokarbonske kiseline stvaraju s aminima i jednovalentnim neorganskim bazama kisele soli, koje sadrže na jedan molekul baze dva molekula kiseline. Teško je pripisati prostoj slučajnosti, da kod svih pet sistema, koje smo ispitali, maksimumi na krivama n-c odgovaraju baš istom sastavu. Istom sastavu odgovaraju maksimumi na krivama n-c u smešama sirćetne kiseline s istim aminima. Stoga postaje vrlo verovatna pretpostavka, da se u tečnoj fazi smeša, koje su sastavljene od mravlje kiseline s anilinom, metil- i dimetil-anilinom, piridinom i hinolinom, nalaze kompleksi, koji su stvoreni od dva molekula kiseline i jednog molekula amina.

Nažalost, do sada nisu izrađeni dijagrami topljenja ovih smeša, i zato je nemoguće uporediti sastav kompleksa u tečnoj fazi sa sastavom kristalnih jedinjenja istih komponenata, kao što je to učinjeno za smeše sirćetne kiseline s istim aminima.

Smeše mravlje kiseline s metilanilinom i dimetilanilinom ispitane su na dve temperature: 20° i 40°. Ovo je omogućilo da se izračuna temperaturni koeficijent indeksa prelamanja. Ali ovaj se toliko malo menja s promenom sastava, da na osnovu ovih promena, teško je izvesti ma kakav odjredjen zaključak o hemijskoj prirodi ovih smeša.

### Izvod

Ispitan je indeks prelamanja tečnih smeša mravlje kiseline s anilinom, metilanilinom, dimetilanilinom, piridinom i hinolinom i dokazana je velika verovatnoća da u ovim tečnim smešama dostoje kompleksi sastavljeni od dva molekula mravlje kiseline i jednog molekula svakog od amina.

## Summary

### Refractive index of liquid mixtures V. Systems with formic acid.

by

N. A. Pushin, P. Matavulj, J. J. Rikovsky and M. Nenadovitch.

Refractive indices of liquid mixtures of formic acid with aniline, methylaniline, dimethylaniline, pyridine and hinoline have been determined. From the deviations of the refractive indices from the mean arithmetic value it has been concluded that complexes composed of two molecules of formic acid and one molecule each of the amines exist in these liquid mixtures.

#### LITERATURA

- 1) N. Puschin u. P. Matavulj, Z. ph. Ch. A. **158**, (1932) 290; **161** (1932) 341; **164** (1933) 80.
- 2) Landolt—Börnstein, Physik. Chem. Tabel. (1912) 1027;
- 3) J. Timmermans et M-me Hennaut—Roland, Jour. chim. phys. **27**, 421 (1930); **32**, 598 (1935); **34**, 693 (1937).
- 4) Johst, Wien. Ann. **20**, 47 (1883).
- 5) W. H. Perkin, Jour. Chem. Soc. Lond. **61**, 287 (1892).
- 6) J. W. Brühl, Z. phys. Chem. **16**, 193 (1895).
- 7) M. P. Applebey a. P. Y. Davies, J. Chem. Soc. Lond. **127**, 1837 (1925).
- 8) H. Schlegel, Journ. chim. phys. **31**, 517 (1934); Thèse, Paris (1934).
- 9) R. Weegman, Z. ph. Ch. **2**, 236 (1888).
- 10) G. Falk J. Amer. Chem. Soc. **31**, 806 (1909).
- 11) Ph. A. Guye et Ed. Mallet, Arch. Sc. Phys. Nat. IV, **13**, 274 (1902).
- 12) V. J. Anosov, Izvest. Sekt. Phys. Chim. Anal. **9**, 255 (1936).
- 13) J. V. Zawidski, Z. Phys. Chem. **35**, 146 (1900).
- 14) F. Krollpfeiffer, Lieb. Ann. **430**, 201 (1902).
- 15) P. Walden, Z. phys. Chem. **59**, 401 (1907).
- 16) F. Schwers, Journ. chim. phys. **8**, 694 (1910); **9**, 50 (1911).
- 17) P. P. u N. S. Kozakiewitsch, Z. phys Chem. **166**, 113 (1933).

## О методици изолације и о особинама елеми киселина

од

К. Баленовића и М. Младеновића

Из елеми смоле су досада изолиране три киселине. Радовима Младеновића<sup>1, 2)</sup>, Lieba<sup>1, 2)</sup> и Ружичке<sup>3)</sup> утврђено је да те киселине имају 30 С-атома и да спадају у групу тритерпена. Највише има у смоли  $\alpha$ -елемолске киселине, 90%, затим  $\beta$ -елемонске, које има око 10%, а најмање  $\gamma$ -елемолске, 0,5%.

Киселине се из елеми смоле обично изолирају Tschirsch-овом<sup>4)</sup> методом екстракције етерне отопине смоле са разријеђеном калијевом лужином. Други се аутори (Ружичка<sup>5)</sup>, Lieba<sup>6)</sup>, Bauer<sup>7)</sup>, Dietrich<sup>8)</sup> уз мале промјене служе Tschirsch-овом методиком рада. Тако Gatirner<sup>9)</sup> узима мјесто етера бензол као отапало, јер мање хлапи и мање се мијеша са разријеђеним алкалијама. Из истих разлога узима Младеновић<sup>10)</sup> тетраклорметан као отапало за смолу и налази да је најпогодније за екстракцију киселине.

Неки аутори<sup>11, 12)</sup> након екстракције са 1% КОН екстрахирају још са водом, и у воденим екстрактима налазе се још знатне количине киселина.

Примјетили смо да код уобичајене методике изолације киселина, код мјешања бистрог лужнатог екстракта са бистрим воденим екстрактом, настаје полутекући смоласти талог, смеђе

1) Mh. Chem. 58, 59 (1931). 2) Mh. Chem. 58, 69 (1931). 3) Helv. Chim. A. 15, 472 (1932). 4) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 240, 293 (1902). 5) Helv. Chim. A. 14, 811 (1931). 6) Mh. Chem. 45, 51 (1924). 7) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 269, 218 (1931). 8) Dissertation, Leipzig (1933). 9) Dissertation, Graz (1929). 10) Glasnik hem. društ. Kr. Jug. 8, 175 (1937). 11) Ružička, Helv. Chim. A. 15 (1931). 12) Otto, B. 27, 2131 (1894); Wieland u. Sorge, Ztsch. physiol. Chem. 97, 1 (1916).

боје, који се топи у води и другим поларним отапалима, а не топи се у тетраклорметану и петролетеру. Из водене отопине тога смоластог талога даду се минералним киселинама иста-ложити врло чисте елеми киселине. По томе се види да се тај талог састоји из калијевих соли тих киселина. Исто се понашају и екстракти елеми киселина приређени са 1% NaOH. И овдје испадају мјешањем лужнатог и воденог екстракта натријеве соли киселина као смеђи смоласти талог који се топи у води.

Већ је по самом начину настајања ових талога вјеројатно да се ради о процесу исољавања соли елеми киселина са натријевим, односно калијевим јонима. Ово потврђује и то што додатком чисте воде не настаје талог ни код воденог ни код лужнатог екстракта, а један и други даје талог ако се дода отопина КОН или NaOH.

Да се приближно одреди концентрација натријевих јона која је потребна да се почну таложити соли, приређена је водена отопина Na-соли сирових елеми киселина. Ова отопина практички није садржавала слободне NaOH осим оне која је настала хидролизом самих соли и титрирана је са  $\frac{n}{10}$  NaOH до првог мутежа.

Титрацијом се показало да већ 0,2% отопина NaOH обара из водених отопина натријеве соли. Јасно је онда зашто 1% лужнати екстракт обара соли из воденог екстракта и зашто се водом даду изолирати још знатне количине киселина. Како се соли оборене са 1% лужином не топе у тетраклорметану, пливају оне на површини његовој и евентуално спречавају даље екстрахирање, а отапају се тек у воденим екстрактима. Такво тумачење потврђује и чињеница да код наизменичног екстрахирања водом и 1% лужином има увијек више киселина у воденим екстрактима.

Да код овог процеса исољавања није битан хидроксилни јон види се по томе што је могуће таложење и са натријевим хлоридом. Слаби талози јављају се и без електролита - гријањем - а охлађивањем се опет отопе.

Слично као соли елеми киселина влада се натријева сол олеанолне киселине и натријеве соли сирових киселина из мастикса.

Код свих ових таложења остају обојена онечишћења у матичницама, а из талога се добивају потпуно чисте и бијеле

елеми киселине. Доказано је да из отопина соли киселина у којима има 2—2,5% NaCl испадају талози који садрже 90—95% цјелокупне киселине која је сасвим бијела. Из црвено смеђих матичница испада додатком солне киселине 5% смеђег талога.

Водене отопине соли елеми киселина показују још интересантно својство да отапају твари које су у води иначе потпуно негипиве. Отапају на пр. амирин, холестерин, фенантрен, масне киселине итд. И бензол се отапа, а таква отопина нема више мириса по бензолу. По томе својству су елеми киселине сличне жучним киселинама<sup>12)</sup> и другим спојевима који показују појав хидротропије<sup>13)</sup>. Од смолних киселина спомиње се хидротропија код абиетинске киселине<sup>14)</sup>.

Тако постаје разумљива присутност неутралних твари у матичницама иза кристализације киселина, одакле је Младеновић<sup>15)</sup> изолирао  $\alpha$ - и  $\beta$ -амирин.

Већина аутора долази до кристалиничних киселина кристализацијом из алкохола. Искоришћење је обично 30—40% од аморфних киселина, а талиште након пар прекристализација је 215°. Тек употребом хладног ацетона добива Младеновић<sup>10)</sup> 70% кристализираних киселина са талиштем 215°. Са истим искоришћењем и талиштем добили смо кристалиничне киселине обрађивањем аморфних киселина са хладном концентрованом оцтеном киселином. Количина оцтене киселине износила је само 80—90% тежине употребљене сухе аморфне киселине. Згоднија је од ацетона због те мале количине код кристализације, а и због мање хлапивости.

Из смјесе кристализираних киселина је најтеже изолирати  $\gamma$ -елемолску киселину (Младеновић). Изолација и одјељивање  $\alpha$ -елемолске од  $\beta$ -елемонске (или  $\delta$ -киселине по Ружички) је лакше и може се постићи на три начина. Један је одјељивање киселина дуготрајном фракционираним кристализацијом (350 прекристализација; Ружичка). Тај начин је најнезгоднији због скоро једнаких топивости  $\alpha$ -елемолске и  $\beta$ -елемонске киселине. Нешто је згодније да се смјесу киселина оксимира па онда фракционираним кристализира (Младеновић). Најзгоднија је изолација преко оксидационе смјесе сирове елеми киселине.

12) Otto, B. 27, 2131 (1894); Wieland u. Sorge, Ztsch. physiol. Chem. 97, 1 (1916). 13) Neuberg, Biochem. Ztsch. 76, 107 (1916). 14) H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verb. str. 18. 4. Izd. 1922. 15) Glasnik hem društ. Kr. Jug. 3 (1932) 5-11.

Код тога  $\alpha$ -елемолска прелази у тешко топиву  $\alpha$ -елемонску киселину, а  $\beta$ -елемонска да се лако одијелити јер се врло лако отапа (Младеновић). Код тога начина је једино незгодно што се једна компонента кемијски мијења.

Како не постоји начин за лако одјељивање кемијски непромењених киселина, покушали смо то постићи кроматографском анализом. То је методика руског ботаничара Цвјета<sup>16)</sup> који је употребљава првенствено за одјељивање смјесе природних или умјетних боја, али напомиње и могућност одјељивања безбојних твари. Методика за одјељивање безбојних твари је створена тек радовим Karrera, Wintersteina и других.

Кроматографска анализа је досада врло мало употребљавана у кемији смола. Код тритерпенских спојева из смола први се њом служи Ружичка<sup>17)</sup>.

Сама методика<sup>18)</sup> се састоји у неједнакој адсорпцији појединих компонената код пролажења њихове отопине кроз ступац адсорбенса. Адсорбиране компоненте се на ступцу редају по њиховим адсорпционим афинитетима. Најјаче адсорбирана компонента је у најгорњем дијелу ступца. Згодним избором отапала и адсорбенса успијева у много случајева потпуно одјељивање компонената и из таквих смјеса које се кристализацијом не дају раставити. То је зато могуће јер су код кемијски врло близих спојева обично веће разлике у адсорпцији него у топивости.

Показало се да је тако и код елеми киселина. На активираним  $Al_2O_3$  или активираној миловци успјело је одијелити  $\alpha$ -елемолску киселину од  $\beta$ -елемонске.  $\beta$ -киселина се јаче веже на адсорбенс него  $\alpha$ -киселина.

Код каротиноида, групе спојева која је најбоље испитана кроматографском анализом, адсорпција расте са бројем двоструких везова и хидроксилних група. Алкохоли се већином боље адсорбирају од кетона. Код тритерпена нема још таквог систематског испитивања, али су у досад испитаним случајевима сви резултати у складу са онима код каротиноида. То потврђује и кроматографирање елеми киселина.

$\beta$ -елемонска киселина има три двострука веза (Младеновић-Беркеш<sup>19)</sup>) а  $\alpha$ -елемолска има само два. Вјеројатно је да

16) Tswett, Ber. Dtsch. botan. Ges. 24, 316 (1906). Tswett, Kromofili u biljnom i životinjskom svijetu; Varšava, 1910 (rus.) 17) Helv. Chim. A. 20, 1553 (1937). 18) Monografija Zechmeister i Cholnoky: Die chromatographische Adsorbtionmethode II izd. Wien 1938. 19) Mh. Chem. 72 (1939) 417-426.



је и у овом случају настало одјељивање због неједнаког броја двоструких везова у компонентама. Кроматографском анализом је много теже одијелити безбојне твари него обојене. Код дијељења ступца или сабирања филтрата (текући кроматограм) може се поступати емпиријски. Употребава се евентуално и флуоресценција појединих компонената у ултраљубичастом свјетлу (Karrer<sup>20</sup>) Winterstein<sup>21</sup>). Или се на безбојну твар веже који кроматор, који се иза кроматографирања опет одцијепи. Од карбонилних спојева се могу на пр. приредити 2,4-динитрофенилхидразони (Strain<sup>22</sup>). У ту сврху могу послужити и обојене реакције (Winterstein<sup>23</sup>).

Испитали смо све ове начине код одјељивања елеми киселина. Најзгоднији је текући кроматограм и флуоресценција у ултраљубичастом свјетлу. Сасвим чиста  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -киселина флуоресцира у ултраљубичастом свјетлу из спектралног подручја око 366 $\mu$  свјетломодро, а мјесто на ступцу миловке гдје је адсорбирана  $\beta$ -елемонска киселина флуоресцира жутозелено. Та флуоресценција може потицати од  $\beta$ -елемонске киселине, јер адсорбиране твари често другачије флуоресцирају него када су слободне. Но није искључено да она потиче од слабо жутог онечишћења које је адсорбирано на томе мјесту струпца као оштро ограничен жућкасти слој.

Одјељивање киселина преко 2,4 динитрофенилхидразона није са бензолом и миловком успјело, јер се цијели кроматограм испунио обојеним зонама, а безбојних зона, у којима је  $\alpha$ -елемонска киселина, било је мало или ништа.

Мање количине  $\alpha$ -елемонске киселине могли смо кроматографски само онда одијелити, ако је код сирове киселине узето толико динитрофенилхидразина колико би било довољно за везивање око 10%  $\beta$ -елемонске киселине.

Приређен је и 2,4-динитрофенилхидразон чисте  $\alpha$ -елемонске киселине. Кристализирао је иза кроматографирања на активираним  $Al_2O_3$  из етилацетата у дугуљастим жућким плочицама. Тали се код 208° уз распадање.

Кроматографском анализом нисмо одјељивали киселине у већим количинама јер смо за даљни рад имали довољно потпуно чисте  $\alpha$ -елемонске киселине и других елеми киселина.

20) Helv. Chim. A. 17, 693 (1934). 21) Ztschr. physiol. Chem. 230, 139 (1934). 22) Journ. Amer. chem. Soc. 57, 758 (1935). 23) Ztschr. physiol. chem. 220, 247 (1933).

### Изолација и чишћење аморфних киселина

Отопина смоле у тетраклорметану се екстрахира 1% калијевом лужином а на крају још пар пута водом. Прије отапања у тетраклорметану одијеле се из смоле дестилацијом воденом паром етерична уља. Из лужнатих екстраката се солном киселином оборе аморфне киселине које се чисте поновним отапањем у NaOH и обарањем са NaCl. (Из водених екстраката су киселине тако чисте као иза чишћења обарањем с NaCl).

550 гр сирове сухе киселине се отопи у 1,2 литре 0,5% NaOH. Након 12 сати се филтрира и таложи са отопином од 5 гр NaOH и 20 грама NaCl у 50 ccm воде уз мијешање и потресивање. Послије 24 сата одлије се тамно обојена матичница од талоба који се отопи у 5 литара воде залужене са 0,5 гр NaOH и таложи са солном киселином. Искоришћење је 90—95%. Тако се могу чистити и врло прљаве киселине. Увијек су прве фракције код таложења чишће од осталих.

Код таложења са NaCl и код отапања тих талоба мора бити хидроксилних јона, јер се иначе дјеловањем угљичне киселине ослобађају елементи киселине из својих соли које онда спречавају да се чишћење врши на овај начин.

### Физикално-кемијска својства Na- и K- соли елементи киселина

15 гр сирове киселине је отопљено у 100 ccm 0,5% NaOH, талог је одфилтриран а отопина разријеђена са 100 ccm воде. Такова отопина не садржи слободне NaOH осим оне која је настала хидролизом. Са том отопином су вршени сви експерименти у вези са физикално-кемијским својствима елементи киселина.

Да се дозна приближна концентрација Na-јона код које почињу испадати Na-соли, узет је одређени волумен горње отопине и разријеђен различитим количинама дестилиране воде, и титриран са  $\frac{n}{10}$  NaOH до првог мутежа. Што је више додано воде, требало је више лужине да дође до првог мутежа Na-соли. У свим случајевима је зато требала у отопини бити концентрација лужине 0,15—0,2%.

Иста отопина је употребљена за отапање амирина, холестерина, фенантрена, бензола и елаидинске киселине. Алко-

холна отопина амирина се улије у водену отопину Na- соли. Код тога се текућина не замути и остаје трајно бистра. Тек додатком већих количина алкохолне отопине испада за пар минута талог амирина. Још се очигледније види отапање ако се приреди суспензија амирина тако да се његова алкохолна отопина разриједи водом и онда дода отопина Na- соли. На аналоган начин је рађено и са осталим спојевима.

### Кристализација сирових киселина

100 гр сирове, сухе, добро смрвљене киселине се прелије са 80—90 ccm концентроване оцтене киселине. Кроз 24 сата се неколико пута промијеша, након тога филтрира и испере пар пута са малим количинама оцтене киселине. Искоришћење је 70% а талиште киселине код 215°. Из матичница дуљим стајањем искристализира још нешто киселине. За даље чишћење је згодно кристализирану киселину добро уситнити, чврсто је набити у Büchner-ов лијевак и испрати још једном са малом количином оцтене киселине док филтрат не постане безбојан.

### Активирање $Al_2O_3$ и миловке за кроматографију

Алуминијев оксид се накваси водоводном водом (Ruggli и Jensen<sup>24</sup>) и грије код 200° у атмосфери  $CO_2$  два сата. На исти начин активирана миловка има већу способност адсорпције за 2,4-динитрофенилхидразоне и неке каротиноиде него Brockmann-ов алуминијев оксид за адсорпцију (Merck). Овакви адсорбенци су употребљени и у даљем раду.

### Одјељивање кристализиране смјесе киселина на $Al_2O_3$ и миловци

100 ccm 1% отопине кристализиране смјесе киселина у кlorоформу је пуштено кроз ступац  $Al_2O_3$ . Ступац је имао димензије 2×20 cm. Сви филтрати до 100 ccm, остављају отпарењем кlorоформа жућкасти обљеп који са пар капи концентроване оцтене киселине кристализира. (Под микро-скопом се виде шестеростране плочице  $\alpha$ -елемолске киселине а ниједна друга кристална форма.) Талиште је 220°. Када се кроз ступац пусти чисти кlorоформ, кристализира на аналоган

24) Helv. Chim. A. 18, 624 (1935).

начин у даљњих 20—30 ссм смјеса  $\alpha$  и  $\beta$ -киселина а иза тога чиста  $\beta$ -киселина у дугачким штапићима. Талиште је 217°. Клоороформ мора бити сух и без алкохола.

За кроматографирање на миловци узета је 2% отопина сирових киселина у бензолу. Код приправљања адсорпционог ступца од миловке треба нарочито пазити да миловка буде једнолико и не превише набијена. Флуоресценција адсорбираних киселина је била толико јака да није требало истискивати ступац из стаклене цијеви.

### Кроматографско одјељивање киселина преко 2,4-динитрофенилхидразона

5 г сирове киселине (талиште 215°) отопи се у 100 ссм алкохола и овој отопини дода 0,2 г 2,4-динитрофенилхидразина отопљен у 20 ссм алкохола и грије уз повратно хладило на воденој купељи. Након 3—4 минуте дода се у кипућу отопину 0,5 ссм концентроване HCl и грије још 2 минуте. Отопина се баца у воду, филтрира, пере до безбојног филтрата и суши на зраку.

250 ссм двопотне отопине хидразона у бензолу кроматографира се на активираној миловци (2,5×30 см). Пере се још са 100 ссм чистог бензола. Кроматограм је састављен од два жута слоја. Из безбојног филтрата, којег има око 50 ссм, може се добити нешто  $\alpha$ -елемонске киселине.

### 2,4-динитрофенилхидразон $\alpha$ -елемонске киселине

Отопина од 0,5 г  $\alpha$ -елемонске киселине (талиште 281°) у 100 ссм алкохола грије се 2 минуте са отопином од 0,3 г 2,4 динитрофенилхидразона у 40 ссм алкохола. Затим се дода 0,5 ссм концентроване HCl и грије још 2 минуте. Даље се обрађује као хидразон сирове киселине. Без чишћења кроматографијом хидразон тешко кристализира. Отопина 0,3 г хидразона у 250 ссм лаганог бензина (врелиште 70°—90°) кроматографира се на активираном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 20 см). Кроматограм има два слоја, горњи интензивно жут, иза њега светлији, који елуирањем са бензином одлази у филтрат. У филтрату је доказан реагенс. Из горњег слоја је екстрахирањем са етилацетатом изолиран хидразон  $\alpha$ -елемонске киселине.

Кристализира из етилацетата у жутим плочицама, а тали се код 208° уз распадање.

За анализу сушен је продукт у вакууму над сумпорном киселином.

4,770 mg супст.: 11,95 mg CO<sub>2</sub> i 3.51 mg H<sub>2</sub>O  
 3,395 mg „ : 0,261 ccm N<sub>2</sub> T: 23,5° P: 741 mm  
 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (634,4) теор: C: 68,10% H: 7,94% N: 8,83%  
 нађ: 68,33% 8,24% 8,62%

### Извод

Приликом изолирања елеми киселина по уобичајеној Tschirch-овој методи констатовано је да мале количине K<sup>·</sup> и Na<sup>·</sup> обарају калијеве одн. натријеве соли киселина из њихових водених отопица. На тај се начин даду сирове киселине добро чистити а корисни добитак је око 90—95%. Утврђено је да већ она концентрација K<sup>·</sup> одн. Na<sup>·</sup> која се налази у 0,2% лужини врши то таложење. Ови факти тумаче некоје појаве које су код изолирања киселина из елеми смоле биле примећене (појав талога на граничним слојевима код екстракције са лужином, екстрахирање залуженог екстракта са водом).

Водене отопине алкалијских соли елеми киселина отапају иначе у води нетопиве спојеве као н. пр. амирин, холестерин, феантрен, бензол и масне киселине.

Код кроматографског одељивања смесе киселина утврђено је да се одељивање под извесним условима може да проведе. Нарочито је обраћена пажња на кроматографско одељивање β-елемонске киселине која се даде превести у 2-4-динитрофенилхидразон и као обојена супстанца лако кроматографски оделити.

Изолиран је и анализиран чисти 2-4-динитрофенилхидразон од α-елемонске киселине.

Примљено 15-II-1941 год.

## Zusammenfassung

Zur Isolierungsmethodik und Eigenschaften der Elemiharzsäuren

von

Krešimir Balenović und Miloš Mladenović

Bei der Isolierung der Elemiharzsäuren nach der üblichen Methodik von Tschirch wurde festgestellt, daß schon kleine Konzentrationen der K<sup>·</sup> resp. Na<sup>·</sup> die entsprechenden Salze der Elemisäuren aus ihren wäßrigen Lösungen abscheiden. Es handelt

sich dabei um das Aussalzen der kolloidal gelösten Produkte. Es genügt schon ein Konzentration von  $K^+$  resp.  $Na^+$  die sich in 0,2% Lauge befinden. Auf Grund dieser Ergebnisse können die bei den Isolierungen bisher bemerkten Anomalien ohne weiteres gedeutet werden (so z. B. das Entstehen des Niederschlages an der Berührungsstelle bei der alkalischen Extraktion, Gewinnung größerer Mengen der Säuren bei der nachfolgenden Extraktion mit Wasser allein).

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde eine verbesserte Isolierungsmethode für die Säuren angegeben, die rasch zu reinem Produkte führt. Die Ausbäute konnte auch erhöht werden. Insbesondere konnte die Ausbäute an kristallinischer Säure durch Behandeln der Rohsäure mit wenig kalter konc. Essigsäure erhöht werden.

Die Alkalisalze der Elemisäuren lösen die sonst in Wasser unlöslichen Substanzen wie Amyrin, Benzol, Phenanthren, Cholesterin, fettsäuren. Somit ist es erklärlich, daß aus dem alkalischen Extrakte des Elemiharzes auch neutrale Stoffe wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin isoliert werden konnten (Mladenović).

Unter gewissen Bedingungen gelingt es aus dem Rohsäurengemisch durch chromatographische Adsorptionsanalyse die Komponenten zu trennen. Besonders wenn man die Ketosäure ( $\beta$ -Elemensäure) in das gelbgefärbte 2-4-Dinitrophenylhydrazon überführt.

Es wurde noch das 2-4-Dinitrophenylhydrazon der  $\alpha$ -Elemensäure dargestellt und analysiert.

Aus dem chem. Institut der Universität Zagreb.

## РЕФЕРАТИ

## Најновије цис-уранске допуне Мендељејевљевог периодног система хемиских елемената

Откриће периодног система хемиских елемената, што га је учинио тек Димитрије Ивановић Мендељејев (1869), са потпуном свесношћу о његовом изванредном значају по целокупно наше сазнање, претставља несумњиво једно од највећих — ако не и највеће — постигнуће у области опште хемије. Између многих могућности за нова сазнања, на која је тај систем указао, свакако је ипак најзначајнија *могућност извесне интерполације и екстраполације у непознато* — предвиђање и претсказивање физичких и хемиских особина нових и неоткривених елемената. Ако је, наиме, тачна мисао једног недавно преминулог француског физикохемичара, да је суштина научног сазнања у самој способности за предвиђање новог, и да је научник у основи својој пророк, онда периодни систем елемената и његов велики откривалац заслужују у пуној мери најлепше епитете тако схваћене науке. Јер, прошло је скоро осамдесет година откако је Мендељејев изрекао свој закон хемиских периода, а да се ипак није битно изменила његова основна замисао: *изнаћи и истаћи аналогije између хемиских елемената, повезујући их све једном широком концепцијом у прави природни закон*. Ми и данас идемо са осећањем сигурности путем, на који нам је указала Мендељејевљева интуиција, па су и најновији радови на изналажењу и идентификацији цисуранских елемената са редним бројевима 43, 61, 85, 87, и трансуранских елемената 93, 94, 95 и 96, у првом реду само још једна потврда више за илустровање изванредног значаја оне основне Мендељејевљеве мисли, па тек онда и леп успех каснијих усавршавања те мисли, нарочито кроз радове Moseley-а и N. Bohr-а.

Предмет овога рада није, дакле, да износи и истиче успехе што их је имао периодни систем у току свог скоро осамдесетогодишњег постојања — о томе уосталом и код нас има добро написаних студија<sup>1)</sup> — него да чак и у наше време, када се иначе започело са скоро индустриском производњом *синтетичких елемената*, подвуче дубоки смисао Мендељејевљих идеја о елементима. Баш зато што се данас налазимо на прагу једног новог раздобља у недогледној еволуцији науке, нама се и учинило потребним да нагласимо и прецизирамо, да нови „вештачки“ елементи остају предвидљиви, и у складу са периодним системом, како у његовом класичном, „природном“ оквиру, тако и изван тога оквира.

Пре десетак година, скоро до пред сам почетак последњег великог рата, периодни систем елемената предвиђао је места за 92 хемиска елемента, при чему би тај природни низ елемената започињао са водоником ( ${}^1\text{H}$ ), а завршавао се са ураном ( ${}^{92}\text{U}$ ). Године 1934, радови E. Fermi-ја и сарадника су нагласили могућност постојања елемената и

„са оне стране урана“, дакле, трансуранских елемената, премда у тај мах није била извршена сигурна идентификација таквих трансуранских елемената. „Са ове стране урана“, међу цисуранским елементима, периодни систем је показивао празнине код редних бројева 43, 61, 85 и 87, које се, упркос живог истраживања, нису могле беспрекорно попунити проналажењем нових хемиских елемената. Укратко, са гледишта периодног система, постојао је, с једне стране, проблем откривања цисуранских елемената 43, 61, 85 и 87, а, с друге стране, проблем постојања трансуранских елемената, уопште.

На решавању ових проблема радило се веома много, премда не увек и са много успеха. Извршен је огроман број хемиских анализа, мноштво ретких минерала је савесно аналитички претраживано, радило се са ретким и скупоценим супстанцијама, али су резултати дуго времена остали оскудни и врло нејасни. Тек кад је напредовање научног истраживања из других области, нарочито нуклеарне физикохемије, расветлило извесне скривене односе — примакли смо се решењу горњих проблема. Данас се може оцртати историјски ток ових истраживања — у главним потезима, али још увек са довољном потпуношћу! — оних истраживања, која су најзад довела не само до потпуног попуњавања периодног система, него и до његовог даљег проширивања. Изложићемо, дакле, податке до којих смо могли доћи из најновије литературе, ослањајући се притом нарочито на радове *F. A. Paneth-a<sup>2</sup>*), *B. A. Јаковљева<sup>3</sup>*), *г-це M. P e r e y<sup>4</sup>*), и *G. T. Seaborg-a<sup>5</sup>*).

### Цис-урански елементи 43, 61, 85 и 87

Историја хемије показује, да је проналажење још неоткривених хемиских елемената било често јако отежано из разних разлога, чак и онда, када им је добар део особина већ био унапред предвиђен. У неким случајевима тешкоћа око откривања новог елемента потицала је од његове *велике сличности* са неком од његових атомских аналога из периодног система, услед чега нови елемент остаје незапажен, поред већ добро познатог елемента, чак и кад је иначе његов проценат у природном материјалу прилично висок. Такав је, на пример, био *случај са хафнијумом*  $^{72}\text{Hf}$ , што су га *Coster* и *Nevesy* (1923) открили рентгеноспектрографски у цирконијумовим минералима, где је проценат хафнијума износио око 1%. — У другим случајевима, тешкоћа око откривања се састојала у *веома малој обилности налажења* дотичног елемента у природи, као што је био *случај ренијума*,  $^{76}\text{Re}$ , код којег нису познати минерали са већим садржајем од 0,001% *Re*. — Најзад у извесним случајевима, изоловање новог елемента ради потпуне идентификације, било је отежано и чак онемогућено услед *природне нестабилности* — радиоактивности траженог елемента. Као пример за ово може се навести случај полонијума,  $^{84}\text{Po}$ , који ни до данас није изолован у хемиски мерљивим количинама, премда се на основу закона радиоактивних равнотежа може закључити, да се у горњих 60 км земљине коре налази више од 10.000 тона полонијума! Овај последњи случај је овде нарочито интересантан, јер он постоји и код трагања за елементима 43, 61, 85 и 87.



Прилично дуго се веровало, да горњи елементи постоје у облику стабилних изотопа у природи, и да је потребно само изнаћи zgodnu методу ради њиховог идентификовања. Тако су Noddack, Tacke, и Berg још 1925, приликом рентгенспектрографског испитивања концентрата извесних платинских руда (колумбита, танталита, гадолинита) поверовали, да су констатовали неке црте непознатог елемента 43, који су они тада прерано крстили именом мазуријум. Од тога времена не само да није био дат никакав озбиљан доказ за постојање или идентификацију овог хипотетичног мазуријума, него је горњи налаз Noddack-а и његових сарадника потпуно оповргнут, између осталих и од руског хемичара Звјагињева.

Проналажењем елемента 61 бавио се још и већи део истраживача. Тај елемент треба да има своје место у периодном систему између неодима и самаријума, па дакле спада у групу ретких земаља. Најбрижљивија аналитичка претраживања ретких земаља дала су мршаве резултате: Harris, Yntema и Hopkins (1926), са Универзитета у држави Illinois (С.А.Д.), су поверовали у један мах да су констатовали неке рентгенске пруге елемента 61, кога су они назвали илинијум. До неких сличних резултата су била дошла, скоро једновремено, и два италијанска истраживача, Fernandez и Rolla, који су за елемент 61 предложили име флоренцијум. Међутим, доцнија истраживања нису потврдила ове прве закључке, јер се хемиским методама није никако успело да докаже стварно постојање овог елемента.

Слично стоји ствар и са елементима 85 и 87, хипотетичким екацезијумом и екајодом. Papish и Wainer (1931) су поверовали да им је пошло за руком идентификовање елемента 87 — „виргинијума“ како су га нешто касније назвали Allison, Bishop, Sommer и Christensen (1932) — у концентрату алкалија из једног ураном багатог самарскита. Опет само на основу неколико нејасних и касније оповргнутих рентгенспектрографских пруга, хипотетични екацезијум је крштен именом виргинијум, мењајући уосталом још и друга имена: русијум (Добросердов, 1925), алкалинијум (Loring, 1929), молдавијум (Hulubei, 1936). — На основу једне веома сумњиве магнето-оптичке методе, Allison и Murphy (1930), из државе Alabama, (С.А.Д.), су изнашли у неколиким пробама ретких минерала полуцита и лепидолита хипотетични елемент 85 и дали су му одмах име алабамијум. Никакав други доказ није био касније дат, али су накнадни радови довели у сумњу егзактност употребљене магнето-оптичке методе.

Сва ова лутања и безуспешна трагања довела су мало по мало до необичног резултата, који је добио велик ступањ извесности, тек кад су пришла извесна важна сазнања из нуклеарне физикохемије о стабилности и нестабилности нуклеарних типова елемената. Тај се резултат може укратко овако формулисати: *елементи мазуријум, илинијум, алабамијум и виргинијум — такви, какви су тражени и тобоже нађени у изложеним истраживањима — не постоје.* Моруће је постојање нестабилних, радиоактивних изотопа елемената 43, 61, 85 и 87, али те изотопе треба онда тражити другачијим методама.

Истраживања у области нуклеарне физикохемије су, наине, открила важну законитост, да се може поставити читав систематика атомских језгара према њиховој стабилности, кад се води рачуна о броју протона

неутрона у језгрима. *Двоструко парна језгра*, код којих је паран и број протона ( $Z$ ) и број неутрона ( $N$ ) (тада су парни и редни број  $Z$ , и масени број  $M$ , дотичног елемента) нарочито су честа у природи и стабилна ( ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{28}_{14}\text{Si}$ , итд.). *Просто непарна језгра*, имају непаран масени број  $M$  (тада је или  $Z$  или  $N$  непарно) мање су распрострањене у природи и имају лабавије везане састојке у језгру. Најзад, *двоструко непарна језгра* (код којих је непарно и  $Z$  и  $N$ , али је парно  $M$ ) најмање су распрострањена у природи (до сада су позната само четири таква језгра:  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^6_3\text{Li}$ ,  ${}^{10}_5\text{B}$  и  ${}^{14}_7\text{N}$ !) и састојци у њима су веома лабаво везани. *Двоструко непарна језгра са масеним бројем већим од 14 су нестабилна — радиоактивна.*

Из оваквих разматрања, Mattauoh (1934) је извео најпре чисто емпиричко правило, које је касније добило и теоријско образложење, тако да данас важи као *Mattauoh-ов закон*: *Свака изотопа са непарним масеним бројем заступљена је у природи само са једним јединим стабилним језгром*, тј. у природи не може да постоји пар стабилних изобара чији би се редни бројеви разликовали само за једну јединицу. Ако се, с обзиром на овај закон, осмотри ситуација у периодном систему за цисуранске елементе 43, 61, 85 и 87, који сви имају непаран редни број (па дакле никако не могу имати језгро двоструко парног типа), утврдиће се овакво стање:

*Елеменат 43* има у периодном систему као најближе суседе у низу, елементе молибден,  ${}_{42}\text{Mo}$ , и рутенијум,  ${}_{44}\text{Ru}$ . Код елемента  ${}_{42}\text{Mo}$  нађене су изотопе са масеним бројевима 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100, док су код елемента  ${}_{44}\text{Ru}$  констатоване изотопе са масеним бројевима 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104. У низу масених бројева од 92 до 104, за елеменат 43 остале би дакле као могуће само још изотопе са масеним бројевима 93 и 103. Али, пошто се изотопе и са тим масеним бројевима јављају код оближњих елемената  ${}_{41}\text{Nb}$  и  ${}_{45}\text{Rh}$ , онда се — по Mattauoh-у — скоро са сигурношћу може рећи, да је *искључено постојање икаквих стабилних изотопа елемента са редним бројем 43*. Тобожњи елеменат мазуријум, каквог су га најавили Noddack и сарадници не може се дакле налазити у природи, у облику стабилних, нерадиоактивних изотопа.

*Елеменат 61*, који су Harris, Yntema и Hopkins хтели да крсте именом илинијум, а Fernandez и Rolla именом флоренцијум, стварно не може да постоји у природи, у облику стабилних изотопа, из истих разлога као и претходни елеменат, 43. Код најближих елемената у низу, неодима  ${}_{60}\text{Nd}$ , и самаријума  ${}_{62}\text{Sm}$ , нађене су изотопе са масеним бројевима од 142 до 150, затим још изотопе 152 и 154. Изотопе са масеним бројевима који недостају 141, 151 и 153, припадају елементима  ${}_{59}\text{Pr}$  и  ${}_{63}\text{Eu}$  тако да и овде *Mattauoh-ов закон искључује могућност постојања стабилних изотопа елемента са редним бројем 61*.

*Елементи са редним бројевима 85 и 87* су још од самог почетка могли да се очекују међу радиоактивним атомским врстама, јер одмах иза редног броја 83 ( ${}_{83}\text{Bi}$ ), започиње низ радиоактивних елемената. Па ипак, откривање ових нових елемената није било ни мало лако, јер је требало у великом сплету суседних природно-радиоактивних атомских

врста тражити минималне количине често веома слабо радиоактивних супстанција. Што се у најновије време ипак дошло до резултата, треба захвалити веома усавршеној техници истраживања и мерења слабих радиоактивних зрачења.

Када је дакле на основу горњих сазнања постало јасно, да је постојање природних стабилних изотопа елемената 43, 61, 85 и 87, веома невероватно, истраживање неоткривених елемената је пошло другим путевима. Уместо да се за тим елементима трага у природним телима, како је то испрва и чињено, сада се покушавало вештачко синтетизовање или радиоактивно извођење, путем трансмутационих реакција. И доиста на том путу су и постигнути данашњи успеси.

#### *Елеменат 43, технецијум, Тс*

Данашње, најновије методе извођења трансмутационих реакција, које користе у првом реду реакторске склопове из материјала способног за нуклеарно цепање, омогућују скоро индустриско добивање синтетичких елемената. И док ће циклотрон и на даље остати моћно оруђе за научно и лабораториско испитивање нуклеарних реакција, уранијумски реакторски склопови за извођење нуклеарних ланчаних реакција постаће убудуће праве фабрике синтетичких елемената.

Синтеза елемента 43 прошла је сада и кроз овај лабораториски и кроз индустријски стадијум. Елеменат 43, може се, наиме, добити путем трансмутационих реакција, најпре из оближњих елемената, на пр. ниобијума  $_{41}\text{Nb}$ , и молибдена  $_{42}\text{Mo}$ , а затим још и из уранијума, приликом његове нуклеарне бипартиције. Још 1937 године, Perrier и Segrè<sup>6)</sup> су, користећи циклотрон од 37 инча, из чувене Radiation Laboratory у Беркелеју (Калифорнски Универзитет), извршили бомбардовање молибдена неутронима и деутеронима. У добивеном трансмутационом продукту, они су успели да докажу са сигурношћу елеменат 43, дефинишући и неколике хемиске особине тог елемента, поред нуклеарних особина његових изотопа. Елеменат је показивао управо оне особине које су и одговарале његовом месту у периодном систему, при чему се ипак манифестовала већа сличност са вишом атомском аналогом (ренијумом) него са нижом атомском аналогом (манганом). Радови других истраживача потврдили су горње чињенице и довели их до ступња потпуне експерименталне извесности. У овом смислу, нарочито је значајна констатација што су је учинили Wu и Segrè<sup>7)</sup> (1940), утврдивши да се елеменат 43 налази међу продуктима цепања урановог језгра. Овај начин постанка елемента 43, путем уранове нуклеарне бипартиције, у форми нуклеарне ланчане реакције, омогућио је изоловање релативно великих количина новог елемента, тако да су се са више сигурности могле испитати његове физичке и хемиске особине. Тако је најзад било дефинитивно потврђено постојање новог „вештачког“ елемента 43, са особинама какве су му их већ раније били нашли Perrier и Segrè.

Пошто су сада отпали сви разлози за прављење разлике између „природних“ и „вештачких“ елемената, будући да и од вештачког елемента можемо да добивамо веће количине, сасвим добро тежински мерљиве количине, нови елеменат са пуно права улази у природни, периодни систем елемената. На основу једног умесног и доброг образло-

женог предлога од стране F. Paneth-a (loc. cit.), да се правим проналазачем једног новог хемиског елемента има да сматра истраживач који први са сигурношћу докаже ма и једну изотопу дотичног атомског типа, — проналазачи елемента 43, C. Perrier и E. Segrè су недавно<sup>9)</sup> објавили и свој предлог за име и симбол новог елемента. Елеменат 43 треба да се зове убудуће *технецијум*, и да носи симбол *Tc*, чиме се хтело да укаже на чињеницу, да је нови елеменат први вештачки направљени хемиски елеменат (*τεχνητός* = вештачки).

#### Елеменат 61

Историја истраживања око проналажења ретке земље са редним бројем 61, наличи много случају што смо га изложили код *технецијума*. Постојање стабилних, нерадиоактивних изотопа овог елемента, које искључује Mattauch-ов закон, овде је још утолико невероватније, што најближи сусед самаријум,  ${}_{62}\text{Sm}$ , има једну непостојану радиоактивну изотопу. Елеменат 61 добивен је дакле и у овом случају, вештачки, путем нуклеарних реакција.

Тешкоће око идентификације овог елемента су ипак знатно веће него у случају *технецијума*. То потиче углавном отуда, што елеменат спада у групу ретких земаља, које — као што је познато — показују велике међусобне сличности (лантанове псеудоизотопе — лантаниде!) Осим тога, слаби активитети који долазе у обзир за мерење ради доказивања присуства одређених атомских врста отежавају и готово онемогућавају тачну идентификацију. Тако се и може разумети, што су радови двеју разних истраживачких група: Law-a, Kurbatov-a, Pool-a и Quill-a<sup>9)</sup>, са Универзитета у држави Охајо (САД), и Wu-a и Segré-a<sup>10)</sup>, са Калифорниског Универзитета, остали до краја нејасни и неодлучни, иако је веома вероватно, да су обе групе имале посла са радиоактивним изотопима елемента 61. До јасних, недвосмислених резултата, дошло се тек у новије време.

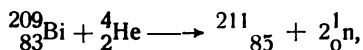
Недавно је на једном научном скупу у Америци, на коме се расправљало о нуклеарној хемији, проф. Charles D. Coryell, са Масачусетског Института за технологију — који је иначе радио неко време у Clinton-ским лабораторијама (Oak Ridge, држава Тенеси, САД) — објавио, да је једна од истраживачких група, која је радила на Манхатан-пројекту, успела да сасвим сигурно идентификује једну изотопу елемента 61, са радиоактивним полувременом распадања од 3,7 године. Та изотопа постаје  $\beta$ -распадањем из једне неодимове изотопе са полувременом распадања од 11 дана, а претвара се најзад у једну стабилну самаријумову изотопу. У раду на идентификовању изотопа елемента 61 учествовали су, према Coryell-у, N. E. Ballou, L. E. Glendenin, J. A. Marinsky, E. R. Tompkins и G. W. Parker. До сада још није званично објављен никакав предлог за име новог елемента, али је много вероватно да се на то неће дуго чекати. Семо се надати, да ће у сасвим догледном времену бити синтетички справљене веће количине овог елемента.

#### Елеменат 85, Астат (*Астатијум*) *At*

Овај је елеменат, хипотетични екајод, предвидео још Менделејев већ 1870, заједно са другим елементима. Он је још тада писао<sup>11)</sup>: „...в десетом ряду можно ждаты еще основных элементов, принадлежащих к I, II и III

групам. Они должны обладать атомным весом около 210—230 ...". Нешто даље он наставља: „...при открытии галоида X с атомным весом большим чем иод, он все же будет образовывать KX, KXO<sub>3</sub> и т.п., его водородное соединение HX будет очень непрочной кислотой, атомный вес будет около 170 или около 215...“ После многих лутања и мучних истраживања, овај елеменат за који су многи истраживачи безуспешно трагали, сада је сасвим сигурно доказан, захваљујући опет горњој методи скоро индустриског синтезисовања нових елемената.

Елеменат 85, синтетички су произвели најпре Corson, Maskenzie и Segrè<sup>12</sup>), године 1940, вршећи уз помоћ циклотрона бомбардовање бизмута α-делићима који су имали енергију од 32 MV. Нуклеарна реакција иде отприлике овако:



при чему се добивена изотопа елемента 85 распада даље (са полувременим распадања  $\tau = 7,5$  часова), у неку изотопу бизмута  ${}_{83}^{207}\text{Bi}$ . Аутори су могли да докажу са сигурношћу присуство изотопе 211 новог елемента проучивши добар део хемиских особина новог елемента. Елеменат према тим истраживањима показује већу сродност према полонијуму него према јоду, што је у сагласности са од раније утврђеном чињеницом, да се у последњим редовима периодног система сродство између елемената приксније испољава између узастопних суседа (у хоризонталном реду), него између елемената једне и исте (вертикалне) групе-породице елемената. Међутим, Hamilton и Soley<sup>13</sup>) су доказали, да се елеменат 85 концентрује у штитастој жлезди (тиреоидеји) свиња, као и јод, што указује на дубоко сродство у физиолошком деловању двају елемената, па према томе и халогенску припадност елемента 85.

Овде треба навести још занимљиву и важну чињеницу коју су утврдили Karlik и Venet<sup>14</sup>), из Бечког Института за радијум, да се у сва три природна радиоактивна низа могу да нађу изотопе елемента 85, и то углавном оне са масеним бројевима 218, 216 и 215. Извесне изотопе елемента 85 налазе се дакле и као продукти природних радиоактивних дезинтеграција.

На основу изложеног, као прави проналазачи елемента 85 има да се сматрају Corson, Maskenzie и Segrè, према свом раду из 1940. У једном сасвим скорашњем допису лондонском часопису Nature<sup>15</sup>), ти истраживачи су предложили и име за нови елеменат: *астат* (астатијум) са хемиским симболом *At*. Име је изведено на сличан начин као и имена већ познатих халогена, по једној карактеристичној особини — овде нестабилности — самог елемента (ἀστατος = нестабилан, непостојан).

У погледу изговарања имена овог елемента на нашем језику, треба напоменути да аутори предлажу скраћени облик халогенског имена (на енглеском: *Astatine*, као *chlorine*, *iodine*, итд) *астат*, а не астатијум (што би иначе одговарало пуном латинском називу — мање уобичајеном: *chlorigum*, *iodum*, итд). Пошто је и код нас за хологене скоро искључиво у употреби скраћени облик, треба име новог елемента читати као *астат*.

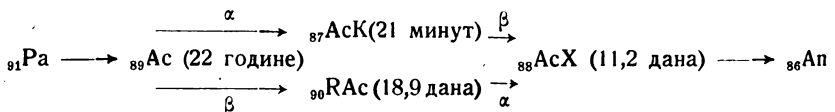
*Елемент 87, Францијум, Fr.*

Као код већ изложених случајева, и овде је откривање елемента 87, имало своју прилично дугу предисторију, која започиње са Менделејевљевим претскаживањем *екацезијума*, године 1870. Од тога времена, у неколико махова се чинило као да је пронађен тај непознати алкални метал. Међутим, сва ова трагања, углавном по цезијумовим минералима, нису довела до открића елемента 87. До тог открића се дошло тек недавно, идући сасвим другим путем, при чему су у првом реду била искоришћена радиоактивна својства траженог елемента, па тек онда хемијске особине, које наравно увек остају најсигурније средство за тачну идентификацију једног хемиског елемента.

Испитујући ток негативне,  $\beta$ -радиоактивности најбрижљивије преочишћених препарата актинијума, ослобођеног од његових радиоактивних деривата, г-ца *Maггuеriтte Pегеy*<sup>16)</sup>, из Париског Института за радијум, констатовала је да стално заостаје извесна  $\alpha$ -радиоактивност са периодом од 21 минута, која се није могла приписати дотле познатим производима радиоактивног распадања актинијума. Носилац ове  $\alpha$ -радиоактивности био је, дакле, неки непознат радиоактивни елемент. Пошто се овако наслеђени елемент није таложио из раствора ни заједно са цер-хидратом (који повлачи за собом RAc), ни заједно са PbS (који повлачи AsX), него остаје *несталожен* — са својом карактеристичном радиоактивном периоду од 21 минута — у матичном раствору, поред амонијум-соли и алкалних метала, нови елемент је несумњиво требало да припада групи алкалних метала.

Знајући да би из актинијума, према Fajans—Soddy—Russel-овом закону радиоактивног померања, могао постати један алкални метал само путем хелигене,  $\alpha$ -радиоактивности, M. Pегеу је брижљиво испитала  $\alpha$ -радиоактивност актинијума. Она је тако могла са сигурношћу утврдити, да актинијум доиста емитује  $\alpha$ -зраке са дометом од 3,5 см у ваздуху под нормалним условима, и да та хелигена радиоактивност не потиче од трагова протактинијума, како се раније мислило. У низу даљих експеримената, M. Pегеу је могла утврдити тачну филијацију новог елемента, чију радиоактивну изотопу са периодом од 21 минута, она означава са AsK, док за опште име елемента са редним бројем 87 предлаже име *францијум* (симбол *Fr*). у почаст своје домовине.

Изотопа AsK, као природно-радиоактивна изотопа елемента францијума, постаје дакле из актинијума путем радиоактивне дезинтеграције, према следећој схеми:



У њој су, у загради, наведене радиоактивне периоде (полувремена распадања), а изнад стрелица је назначен карактер радиоактивне дезинтеграције.

Хемиске особине францијума, проучене на основу понашања његове изotope AsK, сасвим одговарају особинама правог алкалног метала, Менделејевљевог ека-цезијума. Нова изотопа AsK, са својом индикаторском периодом од 21 минута, гради заједничке, мешовите кристале са цезијум-

перхлоратом. Сродство са алкалним металима манифестује се још и у синкристилизацији са пикратима, битартаратима, хлороплатинатима, хлоробизмутатима, хлороантимонијатима и кобалтонитритима алкалних метала. За одвајање од рубидијума, могу се искористити хлоростанати, у којима АсК иде са цезијумом. Ово понашање и реакција са тартаратима показују да францијум има већу сродност са цезијумом, него са рубидијумом, што је сасвим у складу са очекивањима из Мендељејевљевог периодног система елемената.

Елеменат 87, францијум, је, дакле, откривен и беспрекорно дефинисан веома савесним истраживањима г-це М. Перуе, Особине његове радиоактивне изотопе АсК омогућују чак и једну релативно брзу и елегантну методу за квантитативно одређивање самог актинијума, матичне супстанције из које постаје францијум, овај најелектропозитивнији метал. Пошто је квантитативно радиоактивно одређивање актинијума по једној ранијој методи изискивало најмање три месеца, ова нова метода — за коју је потребно само неколико часова — популарисаће свакако још више име новог елемента францијума,  ${}_{87}\text{Fr}$ , односно његове изотопе АсК.

Тако је углавном завршено једно занимљиво поглавље у историји Хемије, у коме се радило на истраживању неоткривених цисуранских елемената. У будуће, низ елемената између водоника  ${}_{1}\text{H}$ , и уранијума,  ${}_{92}\text{U}$ , неће показивати никаквих празнина. Ми ћемо вероватно ускоро, сасвим скоро, дочекати предлог за име и симбол ретке земље са редним бројем 61, која је за сада последњи „некрштени“ елеменат у цисуранском низу Мендељејевљевог периодног система елемената. Хемичари, дакле, могу да сматрају, да је закључен један период њиховог живог интересовања за хемиске особине неоткривених елемената. Од водоника до уранијума, неће више бити нових неоткривених елемената, па ни нових хемиских особина за истраживање. У тој области остаје, међутим, још увек посла и наде за нуклеарне физикохемичаре, који ће и надаље имати могућности да откривају све нове и нове изотопе, свђ добро познатих елемената, можда са сасвим неочекиваним и чудним нуклеарним особинама.

Слободан Ристић

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1) Др. Бран. Петронијевић, Словени у вишој науци, Београд, 1920; исти, Џон Њуландс и проналазак периодног система — споменица Симе Лозанића. Београд, 1922; исти, Глас СКА, Студија о истовременим проналазачима; Славко Бокшан, Мендељејев и периодни систем елемената, Београд, 1946.

2) I. A. Paneth, Nature (London) 159, 8 (1947)

3) В. А. Јаковљев, Успехи химије, XV, 1, стр. 125 (1946)

4) М. Перуе, L'élément 87, actinium K. Thèse de doctorat. Paris, 1946.

5) Glenn T. Seaborg, Chem. and Eng. News 23, 2190 (1945)

6) Perrier, C. i Segrè, E., J. Chem. Phys. 5, 712 (1937); ib. 6 (1938).

7) Sergè and Wu, C. S., Phys. Rev. 57, 552 (1940).

8) Perrier, C. and Segrè, E., Nature (London) 159, 24 (1947)

9) Pool, M. L., and Quill, L. L., Phys. Rev. 53, 437 (1938); Law, H. B., Pool, M. L., Kurbatow, J. D. and Quill, L. L., Phys. Rev. 59, 936 (1941);

Kurbatow, J. D., Mac Donald, D. C., Pool, M. L., and Quill, L. L., *Phys. Rev.* **61**, 106 (1942).

10) Wu, C. S. and Segrè, E., *Phys. Rev.* **61**, 203 (1942)

11) Д. И. Менделеев, Избрание сочиненија. Т. II. Ленинград, 1934, стр. 162, 409 цитирано према В. А. Јаковљеву, loc. cit.

12) Corson, D. R., Mackenzie, K. R., and Segrè, E., *Phys. Rev.* **58**, 672 (1940)

13) Hamilton and Soley, *Proc. Acad. Sci.* **26**, 483 (1940)

14) Karlik, B. und Benert, T., *ZS für Phys.* **123**, 51 (1944)

15) Corson, Mackenzie and Segrè, *Nature (London)* **159**, 24 (1947)

16) M. Perey, *Op. cit.*

Примљено 23. 5. 1947



## Трансурански елементи

Трансурански елементи су почели да се испитују пре нешто више од једне деценије, и до сада су пронађена 4 елемента, од којих су 3 изолована у хемиски чистом стању. Применом циклотрона добивена је могућност да се открију трансурански елементи.

Е. М. Мс Милан и Р. Н. Абельсон су открили први трансурански елемент, са атомским бројем 93, маја 1940 године. Они су употребили неутроне добивене из циклотрона Е. О. Лоуенсе-а и њима су бомбардовали уранијум. U-238 прими неутроне и прелази у U-239 (полупериод распадања 23 минута), који разлагањем прелази у елемент 93-239 са полупериодом распадања 2,3 дана. Испитивање физичких и хемиских особина овог елемента у почетку је вршено помоћу методе „трагова“. Количине употребљене биле су немерљиве и елемент је у реакцијама праћен по траговима његове радиоактивности више него хемиском анализом. Они су помоћу ове методе показали да елемент 93 има бар два степена оксидације, сасвим аналогна степенима оксидације VI и IV (или III) код уранијума. Нашли су да је потребно јаче оксидационо средство да би се оксидисао елемент 93 из нижег у виши степен оксидације него што је то случај код уранијума. Сем тога показали су да се елемент 93 у нижем степену оксидације таложи помоћу лантан-флуорида, а у вишем се не таложи, т.ј. растворан је.

Мс Милан је елементу 93 дао име „*нейшунјум-Np*“ по планети Нептуну, који долази иза планете Урана.

Г. Т. Сеаборг, Е. М. Мс Милан, А. С. Вахл и Ј. В. Кенеди бомбардовали су U-238 деутеријумима у циклотрону Е. О. Лоуенсе-а и крајем 1940 године нашли су нови изотоп, Np-238, са полупериодом распадања 2,0 дана; овај изотоп емитује  $\beta$ -честице.

Почетком 1940 године А. С. Вахл и Г. Т. Сеаборг су открили Np-237, чији је полупериод распадања  $2,25 \times 10^6$  година, и који емитује  $\alpha$ -честице. Он је продукт разлагања U-237 (полупериод распадања 7 дана) који, емитујући  $\beta$ -честице, даје Np-237. U-237 настаје реакцијом ( $n, 2n$ ) на U-238. Прве мерљиве количине Np-237 (који се јавља као споредан продукт приликом производње плутонијума) су произведене бомбардовањем великих количина уранијума помоћу брзих неутрона из циклотрона. Np-237 се распада помоћу спорих неутрона али, према Сеаборг-у, број атома који се разложи је тако мален да неће имати практичног значаја за атомску енергију.

Л. В. Магнуссон и Т. Ј. Ла Чапелле успели су септембра 1944 године да изолују нептунјум у облику његових чистих једињења

(други синтетички елемент који је издвојен у чистом стању) и да испитају извештан број његових важних хемиских особина. Техника рада је била као и код плутонијума. Касније помоћу великих „ланчаних реакција“ у постројењима за развијање атомске енергије из уранијума добивене су веће количине нептунијума; успело је да се изољује више од 100 милиграма, што је омогућило хемиска испитивања. Исти истраживачи заједно са J. C. Hindman-ом нашли су да нептунијум има оксидационе степене VI, V, IV, и III; стабилност је највећа за најнижи степен оксидације у поређењу са уранијумом. S. Fried, N. R. Davidson и A. E. Florin су извршили највећи део хемиских испитивања нептунијума.

G. T. Seaborg, E. M. Mc Millan, A. C. Wahl и J. W. Kennedy бомбардовали су, као што је већ речено, U-238 деутеријумима у циклотрону E. O. Lawrence-a и добили су Np-238 (полупериод распадања 2 дана), који емитује  $\beta$ -честице и распада се дајући елемент 94-238; овај елемент је пронађен крајем 1940 године. Изотоп 94-238; има полупериод распадања око 50 година, а емитује  $\alpha$ -честице. На овом изотопу су вршени експерименти по методи „трагова“. Ови научници су нашли да елемент 94 има бар 2 степена оксидације. Потребна су још јача оксидациона средства да би се оксидисао из нижег степена оксидације у виши него што је то случај са елементом 93, т.ј. нептунијумом.

Елементу 94 дато је име *плутонијум*-Pu по планети Плутону, који долази из Нептуна.

Пошто Np-239 емитује  $\beta$ -честице могло је тада да се закључи да би Pu-239 могао настати ако би уранијум примио неутроне. Ипак није нађена никаква активност која је могла да се припише Pu-239, из чега се закључило да му је полупериод распадања сувише дугачак да би се могло видети његово откриће.

Pu-239 је откривен у пролеће 1941 године од стране G. T. Seaborg-a, E. Segrè-a, J. W. Kennedy-a и E. O. Lawrence-a; потмак је 2,3 дневног Np-239, емитује  $\alpha$ -честице и има полупериод распадања око 24000 година.

Могло се очекивати да ће се добити мерљиве количине Pu-239 дугим бомбардовањем уранијума, што је 18 августа 1942 године и успело V. B. Cunningham-у и L. B. Werner-у. Они су изоловали у хемиски чистом стању неколико микрограма једињења плутонијума. У историји хемије 18 август 1942 године ће остати као важан датум када се по први пут изоловао у мерљивим количинама вештачки произведен изотоп једног хемиског елемента.

Pu-239 може да се добије ако се веће количине уранијума бомбардују неутронима дуже времена. Важност му лежи у томе што се цепа помоћу спорих неутрона, слично изотопу U-235, и има исту улогу за извор атомске енергије као и U-235. Међутим док су за одвајање U-235 од осталог уранијума потребни сложени процеси одвајања изотопа, дотле се Pu-239 одваја од уранијума помоћу обичних хемиских реакција.

За време лета 1942 године на стотине килограма уранијума било је бомбардовано и добивено је неколико стотина микрограма плутонијума.

Септембра 1942 године Cunningham и Werner су успели да добију један низ хемиски чистих једињења плутонијума и са сигур-

ношћу су им одредили формуле употребљавајући т. зв. ултра-микроваге<sup>1)</sup> и ултра-микро-апаратуру.

W. M. Latimer, A. C. Wahl, J. W. Hamaker и G. E. Sheline су успели да покажу да је VI највећи степен оксидације плутонијума.

До краја 1943 године бомбардовања у циклотрону су била једини извор плутонијума, и на тај начин је добивено око 1000 микрограма т. ј. 1 милиграм плутонијума.

Процес који се сада употребљава за одвајање плутонијума је базиран на чињеници да је плутонијум нерастворан када је у нижем степену оксидације, а растворан у вишем. Он се изолује из смеше изотопа помоћу серије оксидација и редукција уз услове који су строго контролисани; помоћу сваке серије уклоне се једна или више непожељних нечистоћа.

Сем тога одређене су разне физичке и хемиске особине чврстих соли плутонијума као и чистог метала. Ово је урађено у сарадњи са Zachariasen-ом помоћу његове инсталације X-зрака, па су тако могла да се одреде извесна синтетичка једињења, као и њихова структура. P. L. Kirk и H. L. Baumbach први су добили метални плутонијум.

Веће количине плутонијума су добивене „ланчаним реакцијама“ у постројењима за развијање атомске енергије из уранијума и постројењима за екстракцију. Овим радовима је утврђено да плутонијум има следеће степене оксидације: VI, V, IV и III, да је стабилност већа идући од VI према III-степену оксидације у поређењу са нептунијумом и уранијумом.

Спремљен је велики број једињења плутонијума и одређене су њихове особине. Данас је хемија плутонијума позната исто тако као и величине других елемената периодног система.

Seaborg је октобра 1946 године објавио откриће новог изотопа плутонијума—Pu-241, који се добија бомбардовањем U-238 помоћу  $\alpha$ -честица. Овај изотоп има релативно дуг полупериод распадања и емисијом  $\beta$ -честица даје један изотоп елемента 95.

У главном се може рећи да су нептунијум и плутонијум слични уранијуму по хемиским особинама; повећање стабилности нижег степена оксидације расте идући од уранијума према плутонијуму.

Експерименти G. T. Seaborg-a, R. A. James-a, L. O. Morgan-a и A. Ghiorso-a су довели до открића елемената 95 и 96 и омогућили да се ови испитају применом методе „трагова“. Ови елементи су добивени бомбардовањем U-238, односно Pu-239 врло великом енергијом, 40 милијона електрон волта (40 Mev.), хелијум јонима у циклотрону. Сарадници су им били J. G. Hamilton и његова група, који су саградиле циклотрон од преко 1,5 метара. Seaborg је елементу 95 дао име „америцијум-Ат“, а елементу 96 „Кирџијум-Ст“.

Изолација чистог једињења америцијума — Am(OH)<sub>3</sub> — објављена је 18 новембра 1946 године. Добивене количине америцијум хидроксида чак

1) Капацитет ултра-микровага је 10,5 — 25 милиграма (10500—25000 микрограма), осетљивост им је 0,02 микрограма, а на њима се обично мери 200 — 300 микрограма.

су мање (3 микрограма) него што је био случај са нептунијумом и плутонијумом. Cunningham је показао да је III степен оксидације врло стабилан у воденом раствору, да је он најважнији и да преовлађује.

Pu-241, који се добија бомбардовањем U-238 помоћу  $\alpha$ -честица, емитује  $\beta$ -честице и даје Am-241, чији је полупериод распадања 500 година, а који емитује  $\alpha$ -честице. Примањем (апсорбовањем) неутрона Am-241 прелази у Am-242 (полупериод распадања је 18 сати) који емитује  $\beta$ -честице.

Елемент 96, који је добио име киријум, још није изолован у чистом стању. С њим ће бити врло тешко руковати због његове велике активности —  $\alpha$ -зрачења. Киријум има два изотопа који емитују  $\alpha$ -честице, и то један са масом 240 (Cm-240), чији је полупериод распадања 1 месец, и Cm-242 са полупериодом распадања 5 месеци.

Cm-242 настаје бомбардовањем Pu-239 хелијумом ( ${}^4_2\text{He}$ ) у циклотрону, а сем тога и зрачењем Am-241 који, апсорбујући неутроне даје Am-242, а овај емитује  $\beta$ -честице (има полупериод распадања 18 сати) и прелази у Cm-242. Претпоставља се да изотопи Cm-244, Cm-245 и Cm-246 имају дужи полупериод распадања и да ће можда ови изотопи бити приступачнији за разна испитивања.

Најновијим испитивањима је утврђено (Seaborg) да се плутонијум налази у пехленди, и то 1 део на  $10^{14}$  делова пехленде, сувише мале количине за практичну примену. Осим тога Seaborg објављује да је плутонијум пронађен и у карнотиту. Трансурански елементи се не налазе у практичним количинама на земљиној површини.

Np-237 има релативно малу специфичну  $\alpha$ -активност, 1,500.000  $\alpha$ -честица на 1 мг/мин., само око 1000 пута јачу од уранијума и релативно је лако с њим руковати.

Плутонијум има велику специфичну  $\alpha$ -активност, 140.000.000  $\alpha$ -разлагања на 1 мг/мин. Америцијум (Am-241, са полупериодом распадања 500 година) има специфичну  $\alpha$ -активност која је 70.000.000.000  $\alpha$ -разлагања на 1 мг/мин.; мора се врло пажљиво руковати с њим. Киријум (Cm-242, са полупречником распадања 5 месеци) има специфичну  $\alpha$ -активност око  $10^{14}$   $\alpha$ -разлагања на 1 мг/мин.

Елементи 90—94 налазе се на одговарајућим положајима испод 6. периоде прелазних елемената, хафнијум до осмијум (атомски бројеви 72 до 76), код којих је 5d електронска љуска испуњена. Прелазни елементи хафнијум до осмијум су по својим хемиским особинама слични одговарајућим 4d прелазним елементима у 5. периоди, цирконијум до рутенијум (атомски бројеви 40 до 44). Иако први чланови групе 90—94 ( ${}_{90}\text{Th}$ ,  ${}_{91}\text{Pa}$ ) по хемиским особинама показују велику сличност са првим члановима 5d прелазне серије ( ${}_{72}\text{Hf}$ ,  ${}_{73}\text{Ta}$ ), и 4d прелазне серије ( ${}_{40}\text{Zr}$ ,  ${}_{41}\text{Nb}$ ), даљи чланови ( ${}_{93}\text{Np}$ ,  ${}_{94}\text{Pu}$ ) не показују практично никакве сличности са  ${}_{75}\text{Re}$  и  ${}_{76}\text{Os}$ , односно елементом  ${}_{43}\text{Tc}$  и  ${}_{44}\text{Ru}$ . Ово доводи до помисли да је 5f електронска љуска та која се испуњава, иако се из само ових хемиских доказа не може закључити да ли је уранијум први елемент за који важи овај случај. Погодна је хипотеза да ова серија, слична серији ретких земаља, почиње са актинијумом, као што серија „лантанида“ почиње са

лантаном. На бази овога овој серији би се могао дати назив серија „активида“ и први 5f електрон могао би се јавити код торијума. Према томе карактеристични степен оксидације — т.ј. степен оксидације елемената који садрже седам 5f електрона до четрнаест 5f електрона — за ову прелазну серију је III.

Степен оксидације IV, који показује торијум, је аналоган степену оксидације IV код церијума. Из понашања уранијума, нептунијума и плутонијума може се закључити да три од претпостављених 5f електрона се лако уступају и да зато торијум нема степен оксидације III.

На бази ове хипотезе елементи 95 и 96 требало би да имају врло стабилан степен оксидације III; у ствари елемент 96 би требало да показује скоро искључиво степен оксидације III, јер са својих седам 5f електрона он треба да има електронску структуру аналогну оној код гадолинијума, који има седам 4f електрона.

У случају неких елемената у серији електрони могу да се припишу љускама 5f или 6d, пошто енергија потребна за померање од једне љуске на другу могла би да буде у границама енергија хемиског везивања. Електронска конфигурација могла би да се разликује од једињења до једињења једног те истог елемента или чак са променом физичког стања једног одређеног једињења. Ово померање електронске конфигурације требало би вероватно да буде највеће за средње чланове прве половине серије, т.ј. за уранијум, нептунијум и плутонијум. Пошто је разлика енергије 5f и 6d љуски прилично мала и пошто ефекти резонанце треба да буду прилично велики, ови последњи могли би да преовладају у одлучивању који ниво енергије лежи најниже.

Елементима 95 и 96 серије „актинида“ дата су имена по аналогiji са одговарајућим члановима серије „лантанида“. Елементу 95, са његових шест 5f електрона, Seaborg је дао име америцијум-Am, по Новом свету — Америци, аналогно еуропијуму, са његових шест 4f електрона, који је добио име по Европи. За елемент 96, који садржи седам 5f електрона, Seaborg је предложио име кериум-Cm, по Pierre и Marie Curie, који су били водећи испитивачи на пољу радиоактивности; ово је по аналогiji са гадолинијумом, који садржи седам 4f електрона, а који је добио име по Gadolin-у, чувеном истраживачу у области ретких земаља.

Периодни систем састоји се од 96 познатих — идентификованих елемената, т.ј. сада се знају бар по један изотоп, обичан или радиоактиван, за сваки елемент од атомског броја 1 до 96. Јасно је да атомска структура најтежих елемената — т.ј. оних елемената са атомским бројем већим од 88 — одговара прелазној серији у којој је 5f љуска електрона испуњена. Ова серија се разликује по хемиским особинама од ретких земаља (14 елемената са атомским бројем 58 до 71 укључиво, почев од лантана), у којој је 4f љуска електрона испуњена, по томе, што први чланови ове тешке серије много лакше се оксидишу на степене оксидације веће од III. Повећањем атомског броја серије нижи степени оксидације, а нарочито III, повећају стабилност. Први 5f електрон вероватно се јавља код торијума, а стабилно стање конфигурације, која се састоји од седам 5f електрона, вероватно се налази код елемента 96-киријума.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

G. T. Seaborg, Chem. and Eng. News, 23, 2085 (1945); 23, 2190, 1945); 24, 1192 (1946); 24, 2764 (1946); 24, 3160 (1946); I. Perlman, Chem. and Eng. News, 24, 3032 (1946); F. A. Paneth, Nature, 159, 8 (1947). G. T. Seaborg a. E. Segrè, Nature, 159, 863 (1947).

Примљено 19-V-47.

М. Л. Радончић

## Ново средство за заслађивање

### (1-п-пропокси-2-амино-4-нитробензол)

Проф. Р. Е. Verkade (Chem. a. Eng. News, 24, 2912 (1946) дао је податке о једном низу органских супстанци које се одликују изванредно слатким укусом. Међу њима се нарочито одликује својом слаткоћом 1-п-пропокси-2-амино-4-нитробензол, који је око 4000 пута слађи од обичног шећера. Ова се супстанца сада синтетички производи у Холандији и успешно се употребљава тамо као и у неким другим крајевима Европе као слатки агенс (замена шећеру).

Алкокси-амино-нитробензоли могу се сматрати нешкодљивим по човеково здравље и могу се употребити у његовој исхрани мада изгледа да имају и анестетичко дејство.

Релативна слаткоћа алкокси-амино-нитробензола у поређењу са оном 1%-ог раствора шећера је следећа :

1-хидрокси-	2-амино-4-нитробензол	. . . . .	120 (пута)
1-метокси-	2- „ -4- „	. . . . .	220 „
1-етокси-	2- „ -4- „	. . . . .	350 „
1-п-пропокси-	2- „ -4- „	. . . . .	4100 „
1-п-бутокси-	2- „ -4- „	. . . . .	1000 „
1-изопророкси-	2- „ -4- „	. . . . .	600 „
1-алилокси-	2- „ -4- „	. . . . .	2000 „

У поређењу са сахарином и дулцином који су само 200—700, односно 70—350 пута слађи од шећера, једињења из серије 1-алкокси-2-амино-4-нитробензола имају чист слadak укус без икаквог секундарног, накнадног укуса, који обично имају друге синтетичке супстанце са слатким укусом.

Н-пропокси једињење, најважније у серији слатких агенса, образује оранж обојене кристале, који се лако добијају у чистом стању. Растворено у води која кључа као и у slabим киселинама оно је стабилно-супротно сахарину. Његова растворљивост у води је ипак мала, само 136 милиграма у 1 литру на 20° С, али његов засићен раствор је по слаткоћи еквивалентан оном 50% раствора шећера.

У чистом кристалном облику п-пропокси једињење је тако слатко, да се његов и најмањи делић стављен на језик осећа и после 1/2 сата. Комбинован са лактозом (један од мање слатких шећера) добија се раствор, који је око 500 пута слађи од обичног шећера.

Једињења осталих 9 серија алкокси-амино-6-нитробензола не само да нису слатка већ су и мало горка.

Р. Д. Живадиновић

### Из уредништва

Репродукције снимака у чланку др. М. Мокрањца (Гласник Хемиског друштва књ. 11, стр. 54—56, сл. 3—8) нису довољно јасне, углавном услед тога што хартија за штампање коју је редакција била у могућности да набави није била подесна за репродукцију фото-снимака.

\* \* \*

У овом двоброју Гласника хемиског друштва (књ. 11, св. 3 и 4) на стр. 18 поткрала се штампарска грешка код имена аутора, тако да је отштампано „od M. Karlušina“... уместо „od M. Karšulina“... На стр. 72 и 80 стоји J. J. Rikovski уместо I. I. Rikovski. Моле се читаоци да ове грешке исправе.



## САДРЖАЈ КЊИГЕ 11

### Свеска 1 и 2

	Стр.
<i>Панта С. Тутунџић</i> : Неколике нормалне електроде са неводеним растварачима . . . . .	3
<i>N. A. Puštin, A. V. Fedjuškin i B. Krgović</i> : Toplota mešanja sircetne kiseline sa piridinom i hinolinom . . . . .	12
<i>N. A. Puštin</i> : Binarni sistemi sastavljeni iz trinitrotoluola i halogenida titana, kalaja, fosfora, arsena, antimona i bizmuta . . . . .	25
<i>N. A. Puštin i Dj. Stanojević</i> : Specifična težina, viskozitet i temperatura topljenja smeša sumporne kiseline sa mono-, di- i tri-hlor-sircetnom kiselinom . . . . .	33
<i>A. Лeko и Б. Димитријевић</i> : О 2,3- бис- [бензимидазил- (2)] -пиридину	41
<i>М. Ст. Мокрањац</i> : Спектрографско квантитативно индиректно одређивање злата у случајевима врло велике финоће . . . . .	47
<i>М. Р. Лалић</i> : Јодометриско одређивање тионалида . . . . .	58
<i>Р. Ј. Цветановић и С. Д. Радосављевић</i> : Редукција бихромата натријум-тиосулфатом у присуству купри-јона . . . . .	63
<i>Панта С. Тутунџић</i> : Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда. I. . . . .	74
<i>Р. Бесарић и И. Риковски</i> : Испитивање домаћих плодова у погледу садржаја витамина „С“ . . . . .	95
<i>Stanko Miholić</i> : Кemiјско истраживање минералне воде у Beogradskom Donjem Gradu . . . . .	108
Инвертни сапуни . . . . .	112
Модерна производња флуора . . . . .	118
Библиографија . . . . .	122
Из Српског хемиског друштва . . . . .	123
Правила Српског хемиског друштва . . . . .	127

### Свеска 3 и 4

<i>N. A. Puštin</i> : О амфотерном карактеру хемиских јединjenja . . . . .	1
<i>М. Karšulin, М. Ogrizek i O. Mlinarić</i> : О периодичкој појави код експлозије у систему водик — кисик . . . . .	18
<i>Милка Радоићић</i> : Утицај растварача на спектре аусорпције неодим-и самаријум-ацетилацетоната . . . . .	32
<i>Милка Радоићић</i> : Спектри апсорпције неодим- и самаријум-ацетилацетоната у инфра-црвеном пољу спектра . . . . .	54

<i>N. A. Pušin i I. I. Rikovski</i> : Diagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže trihlorsirćetnu kiselinu . . . . .	62
<i>N. A. Pušin, P. Matavulj, I. I. Rikovski i M. Nenadović</i> : Indeks prelamanja tečnih smeša V. Sistemi s mravljom kiselinom . . . . .	73
<i>K. Balenović i M. Mladenović</i> : O metodici izolacije i o osobinama elemi kiselina . . . . .	81
Najnovije cis-uranske dopune Mendeljejevljevog periodnog sistema hemiskih elemenata . . . . .	91
Transuranski elementi . . . . .	101
Novo sredstvo za zaslađivanje (1-n-propoksi-2-amino-4-nitrobenzol) . . . . .	107
Iz uredništva . . . . .	108

## Sommaire de Vol. 11

### Fascicule 1 et 2

	Page
<i>Panta S. Tutundžić</i> : Quelques électrodes de référence avec des solvants non aqueux . . . . .	11
<i>N. A. Pushin, A. V. Fedjuškin and B. Krgovitsh</i> : The heat of mixing of acetic acid with pyridine and quinoline . . . . .	23
<i>N. A. Pushin</i> : Binary systems containing trinitrotoluene and halogen compounds of Ti, Sn, P, As, Sb and Bi . . . . .	32
<i>N. A. Pushin and G. Stanojević</i> : On the specific gravity, viscosity and melting points of the mixtures of sulphuric acid with mono-, di- and tri-chloroacetic acid . . . . .	40
<i>A. M. Lecco et G. M. Dimitrievitch</i> : Sur la 2, 3- bis- [benzimidazolyl-(2)]- pyridine . . . . .	46
<i>M. Mokranjac</i> : Une méthode spectrographique, pour la détermination du titre dans les lingots d'or à très haut titre . . . . .	57
<i>R. J. Cvetanović and S. D. Radosavljević</i> : Reduction of dichromate with sodium thiosulphate in the presence of cupric ions . . . . .	72
<i>Panta S. Tutundžić</i> : Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays. I. . . . .	92
<i>R. Besarić und I. I. Rikovski</i> : Untersuchung einiger einheimischer Früchte in bezug auf ihren Vitamin-C-Gehalt . . . . .	105
<i>Stanko Miholić</i> : Chemical Analysis of a Mineral Water in the Belgrade Citadel . . . . .	111

### Fascicule 3 et 4

<i>N. A. Pushin</i> : On the amphoteric character of chemical compounds . . . . .	15
<i>M. Karšulin, M. Ogrizek and O. Mlinarić</i> : On the periodic phenomena during the explosion in the system hydrogen-oxygen . . . . .	31
<i>Milka Radoičić</i> : L'influence du solvant sur les spectres d'absorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium . . . . .	52
<i>Milka Radoičić</i> : Les spectres d'absorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium dans le proche infra-rouge . . . . .	61

<i>N. A. Pushin and I. I. Rikovski: Melting point diagrams of binary systems containing trichloroacetic acid . . . . .</i>	71
<i>N. A. Pushin, P. Matavulj, I. I. Rikovski and M. Nenadović: Refractive index of liquid mixtures V. Systems with formic acid . . .</i>	80
<i>K. Balenović und M. Mladenović: Zur Isolierungsmethodik und Eigenschaften der Elemiharzsäuren . . . . .</i>	89

**Годишња претплата на Гласник Хемиског друштва (за једну књигу, четири свеске) износи 120 динара. Цена једној свесци је динара 30.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског Хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, број 1-7042213

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско Хемиско друштво, Београд, Технички факултет, Булевар Црвене Армије 73.

### **Пажња ауторима.**

Редакција Гласника Хемиског друштва моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. Н. Пушин, Бул. Црв. Армије 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 руском, француском или енглеском језику.

*Рукописи* морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су написани на машини, ако је то немогуће — онда читко и 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 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 25 отисака више стају:

чланци до  $\frac{1}{2}$  табака — 60 дин., до 1 табака — 100 дин.,  
до  $1\frac{1}{2}$  табака — 160 дин., до 2 табака — 200 дин.