
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>



R 6544

ИЗДАЊЕ ТЕХНИЧКОГ ФАКУЛТЕТА У БЕОГРАДУ

Књига 12

1947

Свеска 1

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. PUSIN.

Rédacteur adjoint:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIC.

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

1947

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

„Гласник“ излази тромесечно.

САДРЖАЈ

	Страна
<i>N. A. Pušin</i> : O granicama kristalnog i tečnog stanja materije	1
<i>N. A. Pušin</i> (u saradnji s O. Đurković, M. Smiljanić i D. Stojković): O smešama alil- i fenil-senfnog ulja s aminima	15
<i>A. M. Lecko</i> и <i>S. D. Radosavljević</i> : O дејству цинка на азотну ки- селину	32
<i>Милош Младеновић</i> и <i>Крешимир Баленовић</i> : O двоструким везама елеми киселина	38
<i>С. Јовановић</i> : Промене реакционе топлоте енантиоморфне транс- формације белог у сиви калај са температуром	51
РЕФЕРАТИ	
Нов индикатор за јодометрију	62
Силика-гел у техници	63
Из Српског хемиског друштва	66
Саопштење	71

Summary

<i>N. A. Pushin</i> : On the limits of the crystalline and liquid state of matter	14
<i>N. A. Pushin</i> (in collaboration with O. Djurkovitch, M. Smilyanitch, and D. Stoykovitch): On mixtures of allyl- and phenyl-mustard oil with amines	30
<i>A. M. Lecco</i> and <i>S. D. Radosavljević</i> : On the action of zinc upon nitric acid (preliminary communication)	37
<i>Miloš Mladenović</i> and <i>Krešimir Balenović</i> : Zur Kenntnis der Doppel- bindungen in Elemisäuren	50
<i>S. Jovanović</i> : On the change of heat of reaction of the enantiomor- phic transition of white tin into gray with temperature	61

Редакциони одбор:

Проф. Н. Пушин, проф. А. Леко, проф. П. Тутунџић, проф. Ђ. Стефановић,
др. Р. Д. Живадиновић

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

Књига 12

1947

Свеска 1



НИКОЛА
А.
ПУШИН

професор Универзитета, дописни члан Српске академије наука, уредник „Гласника хемиског друштва“ преминуо је 23.^{ег} октобра 1947 године у 72 години свога живота.

До последњег свога даха неуморно је радио на хемији и пратио њене најновије тековине.

У једном од идућих бројева „Гласника“ донећемо приказ његовог живота и научног рада.

Нека му је вечни помен и слава !

О границама кристалног и течног стања материје

od

N. A. Pušina

I

Po pitanju o granicama kristalnog i tečnog stanja materije u nauci postoje različita gledišta. Poynting¹⁾, Planck²⁾, Lodge³⁾, Ostwald⁴⁾, Kammerlingh-Onnes⁵⁾, Van Laar⁶⁾, i dr. smatrali su vrlo verovatnim postojanje kritične tačke za prelaz iz kristalnog stanja u tečno. Odgovarajući tome, oni su smatrali mogućnim neprekidni prelaz iz prvog stanja u drugo i obratno, slično onome kako se opaža za prelaz iz tečnog stanja u gasno. Prema ovome gledištu teoriska kriva (p , v) koja karakteriše promenu zapremine pri prelazu iz kristalnog stanja u tečno slična je Thomson-ovoj krivi, koja se uzima za prelaz iz tečnog stanja u gasno. Očevidno je da u ovom slučaju kriva topljenja (p , t) ima konačnu dužinu, leži u granicama pritiska od $p=0$ do p = kritičnom pritisku, i u ovoj tački se prekida.

Glavni razlog pristalica neprekidnog prelaza kristal-tečnost nesumnjivo je analogija, želja da se stvori jednoobrazna shema koja obuhvata sva tri stanja u kojima telo može da se nalazi. Ali sem toga Ostwald navodi ceo niz rasmatranja od kojih, između ostalog, nijedno nije ubedljivo i nijedno se nije eksperimentalno potvrdilo.

Što se tiče analogije, to, ako se dopusti mogućnost neprekidnog prelaza iz kristalnog stanja u tečno, treba očekivati da se sva tri agregatna stanja obuhvataju jednom jednačinom i da teoriske izoterme, koje su povučene na osnovu ove jednačine, *neprekidno* spajaju različite tačke koje su eksperimentalno nađene za sva tri agregatna stanja. Međutim dosada eksperimentalno nije dokazano ne samo ni za jednu materiju postojanje kritične tačke kristal-tečnost, nego nije izvedena ni jednačina koja bi obuhvatala

oba ova stanja i dopuštala da se teoriski očekuje mogućnost neprekidnog prelaza iz jednog stanja u drugo.

Kao što je poznato, toplota isparavanja tečnosti λ i promena njene zapremine pri prelazu u paru ($v-v_1$) postepeno se smanjuju sa porastom temperature i u kritičnoj tački postaju ravne nuli. U slučaju postojanja kritične tačke kristal-tečnost trebalo bi da se isto očekuje od toplote topljenja q i promene zapremine pri kristalizaciji (v_1-v_2). Međutim ispitivanja T a m m a n n-a⁷⁾ i B r i d g m a n-a⁸⁾ saglasno pokazuju da se sa porastom pritiska promena zapremine pri topljenju zaista vrlo prametno smanjuje, ali da se toplota kristalizacije menja neznatno. Pri tome toplota kristalizacije kod jednih materija se sa porastom pritiska smanjuje, kod drugih pak, i to većine, *povećava*, kao što se opaža na pr. za anilin, nitrobenzol, difenilamin, hloroform i dr.

Ako je tako, postaje vrlo malo verovatna pretpostavka da se toplota topljenja i promena zapremine (v_1-v_2) sa porastom pritiska pretvaraju u nulu *istovremeno* — barem za neke materije. Ali u takvom slučaju otpada *neophodnost* postojanja kritične tačke, a postaje verovatna pretpostavka da takva tačka za prelaz tečnost-kristal uopšte ne postoji. Do istog zaključka dolazimo i na osnovu eksperimentalnih podataka o kojima će biti govora na kraju članka.

II

Negirajući mogućnost postojanja kritične tačke kristal-tečnost, T a m m a n n je stvorio teoriju prema kojoj kriva topljenja ima zatvoreni karakter i obuhvata sa sviju strana oblast kristalnog stanja materije tako da na veoma niskim temperaturama tečno stanje materije ponovo postaje stabilno.

Oblast kristalnog stanja, prema T a m m a n n-ovoj teoriji, deli se na četiri kvadranta. U prvom kvadrantu toplota topljenja q i promena zapremine (v_1-v_2) su pozitivne, ali s porastom pritiska apsolutna vrednost prve raste a druge opada i pri dosta velikom povećanju pritiska postaje jednaka nuli. U takvom slučaju, saglasno C l a u s i u s-C l a p e y r o n-ovoj jednačini

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_1-v_2)}{q},$$

u prvom kvadrantu izvod $\frac{dT}{dp}$ je pozitivan i s porastom pritiska teži ka nuli a kriva topljenja ka temperaturnom maksimumu.

Ogromna većina dosada poznatih materija, kod kojih temperatura topljenja sa porastom pritiska raste, nalazi se pod atmosferskim pritiskom u oblasti prvog kvadranta.

U drugom kvadrantu, po T a m m a n n-u, q je pozitivno, ali s porastom pritiska se umanjuje i pod izvesnim pritiskom se pretvara u nulu, a (v_1-v_2) je negativno i s porastom pritiska raste u svojoj apsolutnoj vrednosti. Zbog toga u drugom kvadrantu izvod $\frac{dT}{dp}$ je negativan, povećanje pritiska snižava temperaturu topljenja materije, a kriva topljenja teži ka maksimumu pritiska. Takve materije kao voda, bizmut i galijum, kod kojih povećanje pritiska izaziva sniženje temperature topljenja, nalaze se, po mišljenju T a m m a n n-a, pod atmosferskim pritiskom u oblasti drugog kvadranta.

U trećem kvadrantu, obe vrednosti q i (v_1-v_2) su negativne, a u četvrtom q je negativno, dok (v_1-v_2) ponovo postaje pozitivno.

Ne ulazeći u detaljnije rasmatranje trećeg i četvrtog T a m m a n n-ovog kvadranta, možemo navesti da $Roozeboom^9$ smatra vrlo malo verovatnim da bi se toplota topljenja q mogla pretvoriti u nulu, a naročito mogla postati negativna. Zbog toga on treći i četvrti kvadrant smatra vrlo malo verovatnim i nalazi da se čitava oblast sastoji od prva dva kvadranta. Prema ovom shvatanju oblast kristalnog stanja materije obuhvaćena je na dijagramu, kao i kod T a m m a n n-a, zatvorenom krivom, ali se proteže do najnižih temperatura, i prehladene tečnosti ostaju metastabilne do najnižih temperatura.

Ako bi shvatanje $Roozeboom$ -a o dva kvadranta bilo ispravno, ovo bi značilo da na stalnoj temperaturi kristalna materija pri dovoljnom povećanju pritiska trebalo bi da ponovo prelazi u stabilnu tečnost.

Teoriju kvadranta T a m m a n n, a iza njega i $Roozeboom$, baziraju na bogatom eksperimentalnom materijalu, koji je u svoje vreme sakupio T a m m a n n. On je eksperimentalno odredio, za različite pritiske, temperature topljenja i promenu zapremine najrazličitijih materija, kao što su fosfor, sumpor, natrijum, bizmut, voda, ugljen-dioksid, benzol, naftalin, benzofenon, sirćetna kiselina, dimetil-etil-karbinol i mnoge druge. T a m m a n n je došao do zaključka da se temperatura topljenja svih materija koje je on ispitao prilično tačno određuje jednačinom

$$t_p = t_{p=1} + a(p-1) - b(p-1)^2,$$

na osnovu koje nije teško izračunati onaj pritisak pod kojim kriva topljenja mora proći kroz maksimum i ući u oblast drugog kvadranta, u kojem temperatura topljenja opada sa porastom pritiska. U donjoj tabeli je navedena maksimalna temperatura ($t_{\max}$), koju je izračunao T a m m a n n iz gornje jednačine, na osnovu eksperimentalnih podataka, a isto tako i pritisak p , koji odgovara nekima od gore navedenih materija.

Materija	p kg/cm ²	$t_{\max}$
sirćetna kiselina	4600	67,2°
dimetiletilkarbinol	4750	36,5°
cijanvodonična kiselina	7400	81°
benzol	7620	113°
nitrobenzol	10100	124°
naftalin	11500	261°

Najviši pritisak do koga je T a m m a n n dolazio u svojim eksperimentima nije premašio 4500 kg/cm². Zbog toga on eksperimentalno nije mogao realizovati temperaturne maksimume koje je pretskazao, ma koliko da je to bilo važno u teoriskom pogledu za dokaz postojanja barem prva dva njegova kvadranta. Međutim, za jednu jedinu materiju — Glauberovu so — Na₂SO₄·10H₂O, on je na krivoj topljenja postigao maksimum. Pokazalo se da taj maksimum leži na koordinatama 460 kg/cm² i $t_{\max}=32,7^{\circ}$. Uzimajući u obzir principijelnu važnost ovih opažanja jedan od T a m m a n n-ovih učenika, B l o c k¹⁰⁾, kasnije je proverio krivu topljenja Glauberove soli i u potpunosti je potvrdio opažanje T a m m a n n-a da kriva topljenja Glauberove soli na $p=460$ kg/cm² dostiže svoj maksimum i pri daljem povećanju pritiska se spušta prema osi pritiska i prelazi u drugi kvadrant. B l o c k, kao i T a m m a n n, izradio je krivu topljenja Glauberove soli od $p=1$ kg do pritiska od 3000 kg/cm².

III

Docnija istraživanja B r i d g m a n-a¹¹⁾ ipak su izazvala sumnju u ispravnost T a m m a n n-ovih izvoda. B r i d g m a n je radio sa aparatom koji je dopuštao da se postignu pritisci do 20000 kg/cm² i da se izmere sa znatno većom tačnošću. Sem

toga, a ovo je u datom slučaju vrlo važno, on je obratio osobitu pažnju na prečišćavanje preparata koji su uzeti za ispitivanje, jer prisutnost primesa otklanja krivu topljenja (t, p) od linearnog pravca i čini je konkavnom prema osi pritiska. Bridgman je takođe ispitao veliki broj materija, delimično iste materije koje i Tamman. I pored toga što je došao do vrlo visokih pritiska, na krivama topljenja nije našao ni jednog jedinog maksimuma koji je pretskazao Tamman: krive su se dizale linearno ili sa malim nagibom prema osi pritiska, ali nisu pokazivale nikakvih znakova za postojanje temperaturnog maksimuma, ni za postojanje kritične tačke. Bridgman je eksperimentalno odredio i promenu zapremine (v_1-v_2) ispitanih materija do pritiska 12000 kg/cm^2 .

Da kriva topljenja pokaže maksimum, potrebno je da se na maksimalnoj temperaturi vrednost (v_1-v_2) pretvori u nulu. Na krivama koje je dobio Bridgman za promenu zapremine pri topljenju vidi se da se sa porastom pritiska vrednost (v_1-v_2) zaista smanjuje, kao što je tvrdio Tamman; ipak se ne vidi da li kriva teži prema nuli ili prema nekoj stalnoj vrednosti. U ovom slučaju mogućnost postojanja maksimuma bila bi isključena. Na taj način u svim slučajevima u kojima je Bridgman eksperimentalnim putem proverio ispravnost Tamman-ovog gledišta na krivu topljenja ogled nije potvrdio Tamman-ovu pretpostavku o postojanju maksimuma na ovoj krivi. Jedini temperaturni maksimum koji je Bridgman opazio u svojim mnogobrojnim ispitivanjima prelaza iz jedne faze u drugu ne odnosi se na proces topljenja kristalne materije, već na prelaz jedne kristalne modifikacije u drugu, i to α -modifikacije HgJ_2 u β -modifikaciju pod pritiskom od oko 5000 kg/cm^2 i 181° .

Ipak postoji jedan jedini slučaj gde je maksimum na krivi topljenja nesumnjivo eksperimentalno dokazan od strane Tamman-a i potvrđen od strane njegovog učenika Block-a — ovo je slučaj Glauberove soli.

IV

Ovaj članak ima među ostalim cilj da dokaže da postojanje maksimuma na krivi topljenja Glauberove soli ni najmanje ne učvršćuje stav teorije Tamman-a o zatvorenom karakteru krive topljenja i o postojanju maksimuma na njoj.

Zaista, teorija Tamman-a ima u vidu homogene materije, tj. čiste hemiske individue. Međutim, Glauberova so je homogena

materija samo u kristalnom stanju. Na temperaturi topljenja i iznad nje ona predstavlja binarni sistem, koji se sastoji iz bezvodnog Na_2SO_4 i zasićenog rastvora u vodi.

Dalje će biti dokazano da u izvesnim slučajevima na krivi topljenja binarnog sistema može se opaziti maksimum potpuno nezavisno od toga da li ovakav maksimum postoji za homogene supstance.

Još je Roozeboom¹²⁾ skrenuo pažnju na to da u binarnom sistemu koji je sastavljen od dve komponente sa različitim izvodima $\frac{dT}{dp}$ (promena temperature kristalizacije sa promenom pritiska) koncentracija eutektičke smeše mora se menjati sa povećanjem pritiska i to tako da se eutektička tačka pomera na stranu komponente sa manjim izvodom $\frac{dT}{dp}$. Autor ovog članka eksperimentalno je potvrdio ovaj stav — prvo na smešama uretana sa difenilaminom i p-nitroanizolom do pritiska 2500 kg/cm^2 ¹³⁾, a zatim na smešama uretana sa benzolom do pritiska 4000 kg/cm^2 ¹⁴⁾. Kasnije je Deffet¹⁵⁾ još jedanput ovo dokazao na smešama uretana sa benzolom (do 1000 kg/cm^2).

Kao što se vidi iz sl. 1—5, sa porastom pritiska menja se temperatura kristalizacije ne samo čistih komponenata, već eutektičke smeše. Smer eutektičke krive E_1E_6 reguliše se izvodima dT/dp za obe komponente i njihovom promenom sa promenom pritiska.

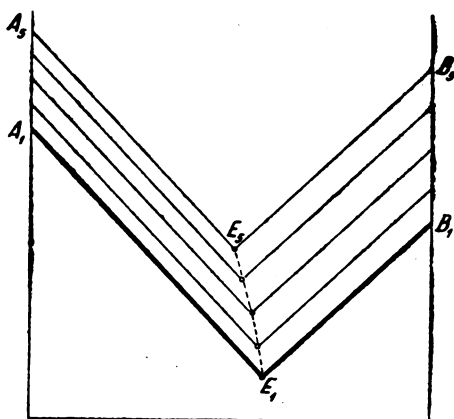
Proučimo shematski nekoliko slučajeva. Pri tome pretpostavimo da je izvod materije A algebarski manji od izvoda materije B, tj. $(dT/dp)_A < (dT/dp)_B$. Kao osnovu naših rezonovanja uzećemo Clausius-Clepyron-ovu jednačinu

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_1 - v_2)}{q}$$

gde je q toplota kristalizacije, a $(v_1 - v_2)$ promena zapremine pri prelazu iz tečnog stanja u kristalno. Pošto je q i za eutektičku smešu uvek pozitivno, to znak izvoda dT/dp eutektičke smeše zavisi od znaka vrednosti $(v_1 - v_2)$, tj. od toga da li eutektička smeša kristališe uz smanjenje ili uz povećanje zapremine.

I. Obe komponente binarnog sistema AB tope se uz povećanje zapremine. U ovom slučaju temperatura kristalizacije eutektičke smeše će sa povećanjem pritiska porasti, kao što se vidi iz sl. 1. Tačkasta linija predstavlja eutektičku krivu. Ovaj slučaj baš

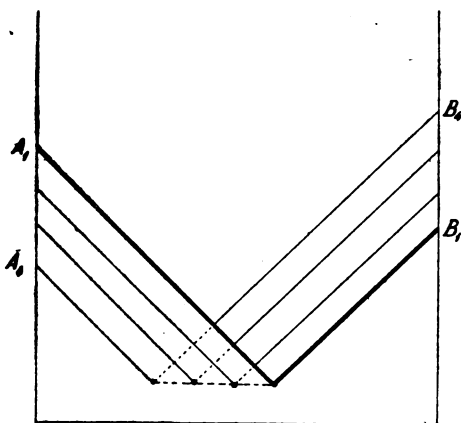
pretstavljaju gore navedene kombinacije uretana sa benzolom, difenilaminom i p-nitroanizolom.



Sl. 1

II. Materija A se topi uz smanjenje zapremine a materija B uz povećanje zapremine. Tada je izvod materije A negativan a izvod materije B pozitivan [$(dT/dp)_A < 0$, $(dT/dp)_B > 0$].

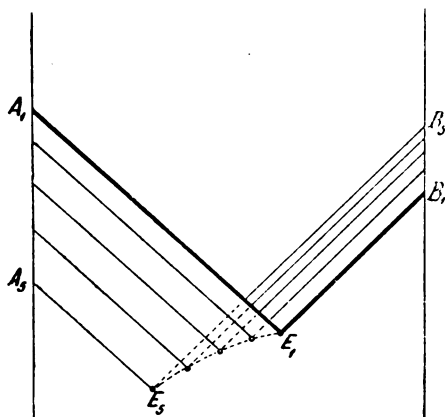
a) Ako su pri tome apsolutne vrednosti oba izvoda jednake, eutektička temperatura sistema ne zavisi od pritiska i ostaje stalna; menja se samo koncentracija eutektičke smeše (sl. 2).



Sl. 2

b) Kad je apsolutna vrednost izvoda materije A veća od apsolutne vrednosti izvoda materije B, povećanje pritiska snižava temperaturu kristalizacije eutektičke smeše (sl. 3).

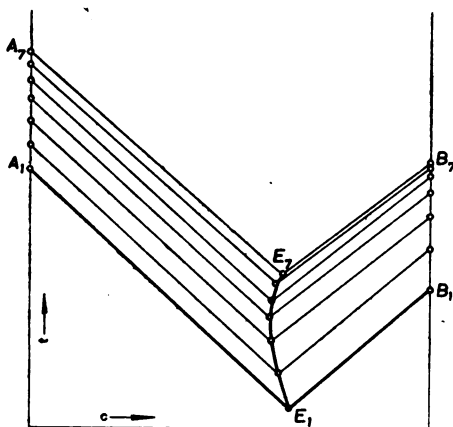
III. Na kraju, kad se obe materije tope uz smanjenje zapremine, oba izvoda su negativna — temperatura kristalizacije eutektičke smeše pri povećanju pritiska očividno se snižava.



Sl. 3

Proučimo dva specijalna slučaja.

I. a. Oba izvoda $(dT/dp)_A$ i $(dT/dp)_B$ su pozitivna. Pod atmosferskim pritiskom prvi izvod je kao obično manji od drugoga no s povećanjem pritiska oba izvoda se menjaju tako da na višim pritiscima izvod materije A postaje veći nego materije B. U tom

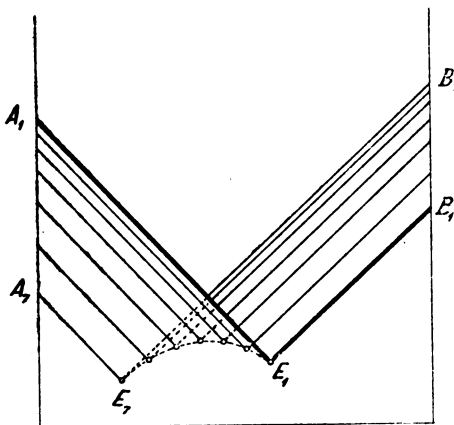


Sl. 4

slučaju, kao što se vidi iz sl. 4, na onom pritisku pod kojim oba izvoda postaju jednaka, koncentracija eutektičke smeše mora proći kroz maksimum.

II. 2, a. Izvod $(dT/dp)_A$ je negativan a izvod $(dT/dp)_B$ je pozitivan. Pod atmosferskim pritiskom apsolutna vrednost prvog izvoda je manja od apsolutne vrednosti drugog. Pretpostavimo sada da sa povećanjem pritiska apsolutna vrednost prvog izvoda neprekidno raste, dok se apsolutna vrednost drugog izvoda smanjuje. Ovakav slučaj može se u praksi lako sresti. Očividno je da će se sa porastom pritiska apsolutne vrednosti oba izvoda približavati jedna drugoj dok ne postanu jednake a pri daljem povećanju pritiska obe vrednosti opet će se udaljavati jedna od druge.

Potpuno je očividno da u ovom slučaju na onom pritisku na kome se apsolutne vrednosti oba izvoda izjednačuju, *kriva topljenja (t, p) eutektičke smeše mora proći kroz maksimum*, kao što se vidi na sl. 5.



Sl. 5

Nije isključena mogućnost da u Glauberovoj soli imamo posla baš sa takvim slučajem. I zaista, rastopljena Glauberova so predstavlja sistem čije su komponente H_2O i Na_2SO_4 . Prva komponenta, voda, ima baš negativni izvod dT/dp , koji sa porastom pritiska upravo raste. Iz Bridgman-ovih određivanja¹⁶⁾ nije teško izračunati izvod dT/dp za vodu na različitim pritiscima. Grafička interpolacija daje vrednosti navedene u donjoj tabeli:

kg/cm ²	1	460	500	1000	1500
dT/dp	-0,00792	-0,00864	-0,00870	-0,00980	-0,01145

Što se tiče druge komponente, Na_2SO_4 , to je njen izvod, kao što je i kod ogromne većine drugih materija, pozitivan.

Njegova brojna vrednost je nepoznata. Prema određivanjima Tammann-a i Block-a maksimum krive topljenja Glauberove soli leži oko 460 kg/cm^2 . Da karakter ovog maksimuma odgovara našoj pretpostavci potrebno je da izvod dT/dp bezvodnog Na_2SO_4 na 460 kg/cm^2 po apsolutnoj vrednosti bude jednak izvodu H_2O na istom pritisku, tj. $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{p=460}^{\text{Na}_2\text{SO}_4} = +0,00864$.

Pod atmosferskim pritiskom on mora biti nešto veći a na pritiscima iznad 460 kg/cm^2 manji od ove vrednosti. U poređenju sa izvodima drugih materija koje se tope uz širenje, takva vrednost izvoda za Na_2SO_4 ne bi predstavljala nešto neobično, jer na primer za metalni natrijum i za uretan nalazimo upravo slične vrednosti izvoda dT/dp , kao što se vidi iz donje tabele za uretan:¹⁷⁾

kg/cm^2	1	500	1000	1500
dT/dp	0,0103	0,0092	0,0082	0,0070

Očividno, ako ispitamo eutektičku krivu binarnog sistema voda + uretan pod različitim pritiscima, opazićemo na toj krivi maksimum potpuno sličan onome koji su Tammann i Block opazili za Glauberovu so. Nije teško izračunati da apsolutne vrednosti izvoda dT/dp za vodu i uretan postaju jednake na pritisku od oko 640 kg/cm^2 [$(dT/dp)_{\text{H}_2\text{O}} = -0,0089$, $(dT/dp)_{\text{uretan}} = +0,0089$]. Oko ovog pritiska ležaće maksimum na krivi topljenja eutektičke smeše uretana sa vodom. Isto je tako očividno, ako je vrednost izvoda dT/dp za Na_2SO_4 blizu iste za uretan, da se maksimum na krivi topljenja ili tačnije na krivi razlaganja Glauberove soli ne objašnjava time što takav maksimum postoji na krivi topljenja svake hemiske individue, kako to uzima Tammann-ova teorija, već uzajamnim odnosom izvoda dT/dp za vodu i bezvodni Na_2SO_4 na različitim pritiscima. Ovo objašnjenje izgleda mnogo verovatnije od objašnjenja Tammann-a. Ali ako ga prihvatimo, moraćemo priznati da otpada poslednja eksperimentalna potvrda njegove teorije o postojanju maksimuma na krivi topljenja pod većim pritiscima. Tada moramo objektivno priznati da kod sadašnjeg stanja našeg znanja ne postoji nijedan iole ubedljivi dokaz teoriskog ili eksperimentalnog karaktera u korist maksimuma na krivi topljenja.

V

Ispitujući ravnotežu između različitih faza ugljene kiseline Bridgman¹⁸⁾ je našao da se pod pritiskom od 5000 kg/cm^2

čvrsta ugljena kiselina topi na $+21,4^{\circ}$, a pod pritiskom od 12000 kg/cm^2 na $+93,5^{\circ}$. Poznato je da je temperatura od $31,1^{\circ}$ za ugljenu kiselinu kritična temperatura. Iznad te temperature tečna faza ugljene kiseline ne postoji. Zbog toga promena faze kristalne ugljene kiseline na $+93,5^{\circ}$ ne odgovara procesu topljenja već prelazu iz kristalnog stanja u gasovito (sublimacija). Na taj način je za ugljenu kiselinu i eksperimentalno dokazano da kristalna faza postoji na temperaturama iznad kritične temperature njene tečne faze. Time je za ugljenu kiselinu i eksperimentalno dokazana nemogućnost postojanja kritične temperature za kristalnu fazu pri prelazu kristal-tečnost.

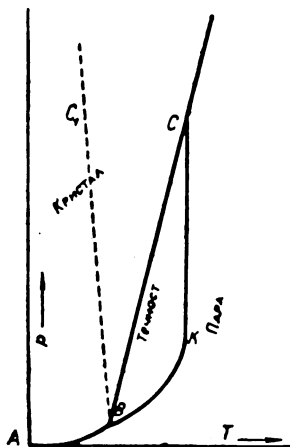
Isto se mora reći o fosfonium-hloridu, za koga je Tammann¹⁹⁾ u svoje vreme dokazao postojanje kristalne faze na temperaturi od $102,4^{\circ}$ pod pritiskom od 3050 kg/cm^2 , dok kritična temperatura fosfonium-hlorida za prelaz tečnost-gas leži na $50,1^{\circ}$.

Što se tiče prelaza kristal-gas, to u granicama dosada ispitanih temperatura i pritisaka prelaz materije iz kristalnog stanja u gasovito i obratno ostvaren je samo uz prekid kontinuiteta. Da li je moguć na višim temperaturama i pritiscima neprekidan prelaz, drugim rečima da li postoji kritična temperatura za prelaz kristal-gas, ostaje zasada nerazjašnjeno. A priori njeno postojanje može se smatrati malo verovatnim. Lako je zamisliti neprekidan prelaz iz tečnog stanja u gasovito, pošto su i u jednom i drugom slučaju molekuli materije raspoređeni haotično. Ali prelaz iz kristalnog stanja, u kome je materija raspoređena po određenim tačkama kristalne mreže, u gasovito stanje, tj. u stanje haosa — teško je zamisliti bez prekida kontinuiteta.

Na osnovu svega gore navedenog, dijagram stanja materije treba predstaviti shemom koja je navedena na sl. 6. Iz nje se vidi da *nije kristalna faza, kako je smatrao Tammann, već tečna faza moguća samo u zatvorenoj oblasti temperatura i pritisaka*, koja leži unutar trougla BCK čija su temena: trojna tačka *T* (kristal-tečnost-para), kritična tačka *K* (tečnost-para, maksimalna temperatura ključanja tečnosti) i tačka preseka *C* krive topljenja sa temperaturnom ordinatom kritične tačke (kristal-tečnost-para, maksimalni pritisak mržnjenja tečnosti). Izvan ove oblasti moguće je samo gasovito i kristalno stanje.

Ako materija u kristalnoj modifikaciji ima alotropske modifikacije, oblast postojanja tečne faze neće biti predstavljena troglom već mnogouglo.

Na taj način na dijagramu stanja svake materije postoje dve karakteristične tačke kod kojih je mogućna koegzistencija sve tri faze: kristalne, tečne i gasovite, i to jedna trojna tačka (presek linija AB, BC i BK), na temperaturi na kojoj su naponi pare kristalne i tečne faze jednaki — i jedna dvojna tačka (presek linija BC i KC)*, na pritisku iznad koga materija ne može postojati u tečnom stanju, već može postojati samo u kristalnom ili gasovitom stanju. Temperatura i pritisak koji odgovaraju tačkama B, K i C, tj. trojnoj i dvojnoj tački i kritičnoj temperaturi, i jesu karakteristične konstante svake materije.



Sl. 6

Sl. 6 Najverovatnija je pretpostavka Bridgman-a da linija BC ide u smeru visokih temperatura i pritisaka do onih granica kod kojih složena kristalna materija počinje da se raspada na jednostavnije molekule, kako se to zbiva sa mnogim materijama na lako ostvarljivim temperaturama i pritiscima.

* *

Kritičnom temperaturom, prema predlogu Andrews-a, zovemo onu maksimalnu temperaturu iznad koje materija ne može da postoji u tečnom stanju. Napon pare tečnosti na ovoj temperaturi obično se naziva kritičnim pritiskom. Međutim, po analogiji sa kritičnom temperaturom, trebalo bi *kritičnim pritiskom smatrati onaj maksimalni pritisak iznad koga materija ne može da postoji u tečnom stanju*. Na dijagramu (sl. 6) takav pritisak odgovara tački C. Za ugljen-dioksid, kako se može lako izračunati iz Bridgman-ovih određivanja, on je jednak 5830 kg/cm^2 . Na taj način kritične konstante za ugljen-dioksid biće: kritična temperatura $t_k = +31,1^\circ$ i kritični pritisak $p_k = 5830 \text{ kg/cm}^2$. Na temperaturama iznad $+31,1^\circ$ i pod pritiscima iznad 5830 kg/cm^2 ugljen-dioksid ne može postojati u stanju tečnosti.

Kritičnoj temperaturi odgovara ne jedan već ceo niz pritisa-
saka od kojih je najmanji onaj pritisak koji je Andrews nepravilno nazvao kritičnim.

Kao što se vidi iz sl. 6, iznad kritične temperature oblast postojanja tečne faze sa porastom pritiska se postepeno sužava, temperatura topljenja se postepeno približava kritičnoj temperaturi, dok se ne izjednači sa njom pod kritičnim pritiskom C .

Tako izgleda diagram stanja materija koje se tope uz povećanje zapremine. Kod njih se linije BC i KC seku pod oštrim uglom. Kod neznatnog broja materija koje se tope uz smanjenje zapremine, kao što su na primer voda, bizmut i galijum, linija BC_1 na višim pritiscima ne seče se sa linijom KC . Ovde se oblast tečnog stanja ne izražava trouglom već četvorouglom ili složenijom slikom. Za vodu je već dokazano²⁰⁾ da pod pritiscima iznad 2200 kg/cm^2 led I prelazi u modifikacije III—VII, koje se ne tope uz smanjenje, kao kod leda I, već uz povećanje zapremine, kao kod ogromne većine drugih materija. Tako se led VI pod pritiskom od 20670 kg/cm^2 topi na $+76,35^\circ$, a led VII pod pritiskom od 40000 kg/cm^2 na $+190^\circ$ ²¹⁾. Stoga kod vode kriva topljenja pri dovoljnom povećanju pritiska mora preseći ordinatu kritične temperature. Nije isključena mogućnost da pri dovoljnom povišenju pritiska i za bizmut i za galijum budu nađene modifikacije koje se tope uz povećanje zapremine.

Izvod

1. T a m m a n n-ova teorija, prema kojoj je oblast kristalnog stanja materije obuhvaćena zatvorenim krivom linijom, tako da na vrlo niskim temperaturama i pod vrlo visokim pritiscima tečno stanje materije ponovo postaje stabilno — dosada nema nijedne eksperimentalne ni teorijske potvrde.

2. Temperaturni maksimum (t, p) na krivi „topljenja“ Glauberove soli isto tako ne može da služi kao njena potvrda.

3. Kao kritični pritisak tečnosti treba da se smatra ne onaj pritisak koji odgovara njenoj kritičnoj temperaturi, već onaj maksimalni pritisak pod kojim supstanca može još postojati u tečnom stanju a iznad koga prelazi u čvrsto ili gasovito stanje.

4. Oblast tečne faze na dijagramu stanja materije ograničena je na zatvoreni prostor koji je obuhvaćen linijama koje spajaju tri tačke dijagrama: trojnu tačku, tačku kritičnog pritiska i tačku kritične temperature.

Summary

On the limits of the crystalline and liquid state of matter

by

N. A. Pushin

1. Tammann's theory, according to which the region of the crystalline state of matter is limited within a closed curve, so that at very low temperatures and under very high pressures the liquid phase becomes stable again, has so far received neither experimental nor theoretical confirmation.

2. The temperature maximum on the „melting“ curve of Glauber's salt also cannot serve as a confirmation of the theory.

3. As the critical pressure of a liquid should not be considered the pressure corresponding to the critical temperature, but the maximum pressure under which the substance can still exist in the liquid state and above which it passes into solid or gaseous state.

4. The region of the liquid phase on the pressure — temperature diagram of state is limited to an area enclosed by the curves connecting three points of the diagram: the tripple point, the critical pressure and the critical temperature point.

L I T E R A T U R A

1) Poynting, Phil. Mag. (5) 12, 32, 232 (1881). 2) O. Lodge, Nature, 20, 264 (1881). 3) Planck, Ann. d. Physik (3), 15, 446 (1882). — Vorlesungen über Thermodynamik, 1 Aufl. 18, 152 (1897), 3 Aufl. 20, 166. 4) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, 2 Aufl. II, 2, 389, 432. 5) H. Kammerlingh Onnes u. H. Happel, Comm. Leiden Nr. 86 (1903). H. Kammerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, S. 875, f, Enzyklop. d. math. Wissensch. Art. V. 10, 615—945 (1912). 6) Van Laar, Arch. Neerl. (3) A, 1, 51 (1911). 7) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903. — Aggregatzustände (1923). 8) P. W. Bridgman, Physical News, 3, 126 (1914). — Proceed. Amer. Acad. 51, 55 (1915). 9) B. Rooseboom, Die heterogenen Gleichgewichte. 10) Block, Z. phys. Chem. 82, 429 (1913).

11) P. W. Bridgman, Proceed. Amer. Acad. 51, 104 (1915). 12) B. Rooseboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 424. 13) N. Puschin u. I. Grebenščikov, Z. phys. Chem. 118, 276 (1925). 14) N. Puschin, Z. phys. Chem. 118, 447 (1925). 15) L. Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg. 45, 213 (1936). 16) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 47, 441 (1912). — Zeit. anorg. Chem. 77, 402 (1912). 17) N. Puschin, u. I. Grebenščikov, Z. phys. Chem. 113, 67 (1924). 18) P. W. Bridgman, Phys. Review, 4, 161 (1914). 19) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 283—294. 20) G. Tammann, Aggregatzustände, 2 Aufl. 155 (1923). P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 47, 441 (1912).

21) P. W. Bridgman, Journ. Chem. Physics, 5, 964 (1937).

O smešama alil- i fenil-senfnog ulja s aminima

od

N. A. Pušina

(u saradnji s O. Đurković, M. Smiljanićem i D. Stojković)

Poznato je da su primarni i sekundarni amini, slično amonijaku, sposobni da pretvaraju senfna ulja u alkilirane derivate tio-karbamida. Ova reakcija ne ide momentalno već postepeno, i pri tome se izdvaja znatna količina toplote. Jedinjenja koja se stvaraju čvrsta su na običnoj temperaturi. Pri zagrevanju rastopljene smeše reakcija ide dalje. S tercijarnim aminima ova reakcija ne ide.

Fizičko-hemiska ispitivanja fizičkih osobina smeša alil- i fenil-senfnog ulja s različitim aminima potpuno potvrđuju navedene stavove. Sem toga, ona pokazuju da u slučaju stvaranja derivata tio-karbamida nova jedinjenja izvesno vreme ostaju nerazložena i u rastopljenom stanju.

U ovom radu navedeni su rezultati ispitivanja smeša alil-senfnog ulja s o-toluidinom, p-toluidinom i benzilaminom, a isto tako i smeša fenil-senfnog ulja s piridinom.

Za rad su uzeti najčistiji kupovni preparati. Pre upotrebe oni su sem toga bili podvrgnuti daljem prečišćavanju destilacijom i prekristalizacijom do stalne vrednosti indeksa prelamanja. Za vreme ispitivanja temperatura termostata se održavala stalnom s tačnošću do $0,1^{\circ}$. Indeks prelamanja određen je pomoću Abbé-ovog refraktometra. Za određivanje specifične težine služio je piknometar s ubrušenim termometrom, za određivanje unutarnjeg trenja — viskozimetar Ostwald-Faust-a. Da bi se sačuvala tečnosti koje su se ispitivale od vlage vazduha, oba kraka viskozimetra bila su spojena s aparatom u kome je vazduh prolazio iznad velike površine koncentrovane sumporne kiseline. Na hronometru koji je upotrebljen za rad moglo se čitati 0,1 sekunde. Pre merenja piknometar i viskozimetar sa tečnošću koja se ispituje temperirani su $\frac{1}{2}$ sata u termostatu.

Specifična težina smeša određena je prema vodi na istoj temperaturi. U tabelama su pak date vrednosti specifičnih težina koje su preračunate na vodu na 4°.

Apsolutni viskozitet preračunat je, kao obično, po formuli:

$$\eta = K \cdot \frac{d \cdot z}{z_0}$$

gde je d — specifična težina tečnosti za ispitivanje na temperaturi ogleđa prema vodi na istoj temperaturi, z — trajanje isticanja smeše, z_0 — trajanje isticanja vode na istoj temperaturi. Konstanta K predstavlja unutarnje trenje vode na temperaturi ogleđa izraženo u apsolutnim jedinicama. U tabelama su date vrednosti viskoziteta izražene u apsolutnim jedinicama.

Pri izradi dijagrama topljenja za svaku smešu su registrovane krive hlađenja, i sem toga određena je temperatura potpunog rastapanja svake smeše. Mešalica je bila od stakla. Bile su preduzete mere da smeša za ispitivanje za vreme mešanja ne dođe u dodir s vlagom vazduha.

U dole navedenim tabelama i dijagramima date su vrednosti temperature kristalizacije t , temperature topljenja ϑ , specifične težine d , viskoziteta η i indeksa prelamanja n_D ispitanih smeša.

Alil-senfno ulje — p-toluidin

(u saradnji s Olgom Đurković)

Alil-senfno ulje. Posle trokratne destilacije u vakumu (40 mm) preparat alil-izosulfocijanata dao je na 20° stalnu vrednost indeksa prelamanja $n_D^{20} = 1,5293$. U temperaturnom intervalu 20°—60° indeks prelamanja imao je sledeće vrednosti:

t°	20°	30°	40°	50°	60°
n_D	1,5293	1,5242	1,5190	1,5138	1,5086

U ovom intervalu temperaturni koeficijent indeksa prelamanja je $dn/dt = -0,000518$ i skoro se ne menja s promenom temperature. Ako se na osnovu ovog temperaturnog koeficijenta preračunaju na 20° vrednosti indeksa prelamanja alil-senfno ulja, koje daju drugi ispitivači, dobićemo sledeće rezultate:

Berliner ¹⁾	Nasini ²⁾	Hawthorne ³⁾	Delepine ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾	Anosov ⁶⁾	Pušin
n_D^{20}	1,5266	1,5243	1,5272	1,5310	—	1,5311 1,5293
dn/dt	—	—	—	—	-0,00053	— -0,000518

Kao što se vidi iz upoređenja, gornji rezultati se znatno razlikuju kako jedan od drugog, tako i od našeg broja. Timmermans i Hennaut-Roland za Na-zrak ne daju podatke. No prema njihovom određivanju temperaturni koeficijent indeksa prelamanja jednak je -0.00053 tj. broju koji je blizak našem.

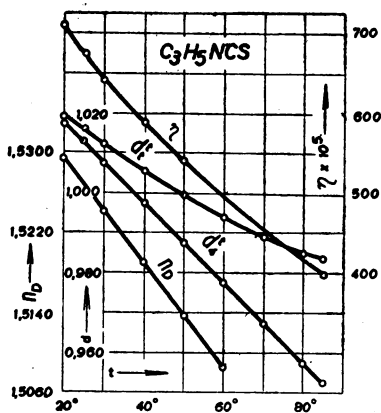
Specifična težina alil-senfnog ulja određena je za temperaturni interval $20-85^\circ$. U donjoj tabeli navedene su vrednosti specifične težine alil-senfnog ulja na raznim temperaturama prema vodi na istim temperaturama (d_4^t) i sem toga vrednosti preračunate na vodu na 4° (d_4^t).

Tab. 1

t	d_4^t	d_4^t	t	d_4^t	d_4^t
20°	1,0197	1,0178	60°	0,9942	0,9776
25°	1,0159	1,0129	70°	0,9894	0,9674
30°	1,0122	1,0078	80°	0,9850	0,9573
40°	1,0053	0,9977	85°	0,9832	0,9523
50°	0,9995	0,9877			

Grafičko prikazivanje vrednosti d_4^t kao i vrednosti n_D , u granicama grešaka eksperimenta, daje za alil-senfnu ulje u intervalu $20-85^\circ$ pravu liniju (sl. 1), međutim vrednosti d_4^t znatno skreću od prave linije d_4^t . Temperaturni koeficijent specifične težine je u intervalu $20-85^\circ$ $-0,00101$. Timmermans i Hennaut-Roland daju za temperaturni koeficijent vrednost $-0,00103$ koja je blizu našoj. Ako se preračunaju rezultati raznih ispitivača na 20° , to se za specifičnu težinu dobijaju sledeći rezultati:

	Berliner	Nasini	Hawthorne	Delepine
d_4^{20}	1,01263	1,0101	1,0105	1,0070
	Kurnakov ⁷⁾	Timmermans	Pušin	
d_4^{20}	1,0175	1,01841	1,0178	



Sl. 1

Kao što se vidi iz upoređenja, naš broj je blizak vrednostima Kurnakov-a i Timmermans-a.

Unutarnje trenje alil-senfnog ulja, kao i specifična težina, određeni su u temperaturnom intervalu 20° — 80° . Za razne temperature su dobivene sledeće vrednosti:

t°	20°	25°	30°	40°	50°	85°
$\eta \cdot 10^5$	709	676	643	590	541	400

Dobivene vrednosti dobro se podudaraju sa brojevima Kurnakov-a i Timmermans-a, kao što se vidi iz sledećeg upoređenja.

	Pušin i Đ.	Kurnakov i Žem.	Timmermans i H-R.
25°	0,00676	0,00673	—
30°	0,00643	—	0,00642
50°	0,00541	0,00541	—

Ako se pomoću vrednosti viskoziteta na 25° izračuna konstanta Gartenmeistera η/M^2 , to se za alil-senfnog ulje dobija $\frac{0,00676}{99,1} = 69 \cdot 10^{-8}$. Prema ovoj vrednosti alil senfno ulje spada u slabo asocirane materije.

Para-toluidin. Para-toluidin je bio prečišćen prekrystalisavanjem i destilacijom u vakumu. Posle nekoliko destilacija dobiven je preparat sa stalnim indeksom prelamanja. Pošto je ispod 43° p-toluidin kristalna materija, to je indeks prelamanja određen samo u intervalu 45° — 60° i dobivene su sledeće vrednosti:

t°	45°	50°	55°	60°
n_D	1,5536	1,5512	1,5489	1,5465

Prema tome je temperaturni koeficijent indeksa prelamanja $dn/dt = -0,00047$.

Pri upoređenju sa brojevima koji se nalaze u literaturi i preračunatim na 45° dobijamo:

	Brühl ¹⁸⁾	Timmermans-H-R ⁹⁾	Pušin-Đ.
n_D^{45}	1,55987	1,55344	1,5536
dn/dt	—	-0,00054	-0,00047

Kao što se vidi iz upoređenja, naš broj indeksa prelamanja p-toluidina znatno se razlikuje od broja Brühl-a i blizak je broju Timmermans-a i Hennaut-Roland-a, međutim temperaturni koeficijent se razlikuje od vrednosti ovih poslednjih.

Specifična težina p-toluidina, koja je određena u intervalu 50° — 85° , navedena je u donjoj tabeli:

t°	50°	60°	70°	80°	85°
d_4^t	0,9729	0,9696	0,9667	0,9644	0,9533
d_4^t	0,9613	0,9533	0,9453	0,9373	0,9332

Temperaturni koeficijent specifične težine u granicama 50° — 85° , ostaje stalan i jednak je $\delta d_4^t / \delta t = -0,00080$.

Radi upoređenja navodimo vrednosti specifične težine, pre-računate na 50° , koje su dobili drugi ispitivači.

	Brühl ⁹⁾	Morgan ¹⁰⁾	Turner ¹¹⁾	Bramley ¹²⁾	Timmermans-H-R	Pušin-Đ.
d_4^{50}	0,9611	0,9612	0,9615	0,9613	0,96155	0,9613
$\delta d / \delta t$	—	—	—	—	- 0,00078	- 0,00080

Iz upoređenja se vidi da je naš broj blizak vrednostima drugih ispitivača.

Unutarnje trenje p-toluidina određeno je za temperaturu 85° i jednako je $\eta_{85} = 0,00959$. Beck, Treitschke i Ebbinghaus¹³⁾ daju za viskozitet p-toluidina broj 1,076, prema viskozitetu vode na 25° uzetom za jedinicu. Množenjem sa 0,008941 (viskozitet vode na 25°) dobija se η^{85} p-toluidina = 0,00962, broj koji je blizak našem.

Svi rezultati, dobiveni ispitivanjem dijagrama topljenja, specifične težine, viskoziteta i indeksa prelamanja sistema alil-senfno ulje — p-toluidin skupljeni su u dole navedenoj tabeli i prikazani su grafički na sl. 2.

Tab. 2

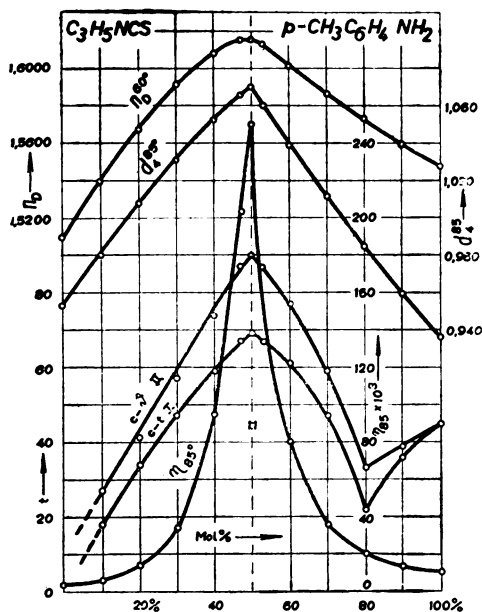
Alil-senfno ulje — p-toluidin

Mol. % p-toluidin	d_{85}^{85}	d_4^{85}	$\eta_{85} \cdot 10^4$	n_D^{60}	t°	ϑ°
0	0,9831	0,9523	40,0	1,5086	—	—
10	1,0108	0,9791	61,5	1,5390	18	27
20	1,0405	1,0079	135,2	1,5668	34	41
30	1,0634	1,0300	345,0	1,5910	46,5	57
40	1,0856	1,0516	952,0	1,6085	59	74
47	1,0988	1,0643	2234	1,6148	67	87
50	1,1027	1,0680	2503	1,6160	69	90
53	1,0957	1,0586	1744	1,6132	67	87
60	1,0712	1,0373	801,2	1,6007	61	77
70	1,0424	1,0098	360,0	1,5865	47	59
80	1,0143	0,9827	195,0	1,5730	22	33
90	0,9869	0,9563	128,4	1,5592	36	39
100	0,9633	0,9332	96,1	1,5465	43,7	43,7

Dijagram topljenja. Premda su razni ispitivači za smeše alil-senfno ulja s aminima i drugim jedinjenjima izvršili mnogobrojna ispitivanja njihovih različitih fizičkih osobina, ipak izgleda da je dijagram topljenja zasada ispitan samo za jedan sistem: alil-senfno ulje — anilin¹⁴⁾.

Pri mešanju kristalnog p-toluidina s alil-senfnim uljem opaža se u početku rashlađivanje smeše zbog utroška toplote za topljenje p-toluidina, zatim se smeša jako zagreva, stvarajući egzotermno jedinjenje. Maksimalno izdvajanje toplote zapaža se kod ekvimolekulske smeše.

Na sl. 2 predstavljena su dva dijagrama topljenja. Dijagram I



Sl. 2

dijagram II temperature rastapanja poslednjih kristala pri zagrevanju kristalizovane smeše. Kao što se vidi iz dijagrama, smeše su sklone znatnom prehlađenju. Razlika između dva dijagrama proizilazi zbog toga što pri zagrevanju smeše reakcija ide dalje i što se stvaraju manje topljivi proizvodi. Stoga za dobijanje tačnih rezultata treba izbegavati pregrejavanje i uzimati za svako određivanje svežu smešu. Ovo se mora imati u vidu ne samo pri izradi dijagrama topljenja već i

pri određivanju viskoziteta i drugih fizičko-hemijskih konstanti smeša alil-senfnog ulja sa p-toluidinom.

Na dijagramu topljenja opaža se oštro izraženi maksimum pri koncentraciji od 50 mol. %, koji pokazuje da se stvara alil-para-toluidin-tio-karbamid, $C_3H_5N \cdot CS \cdot p-NH_2C_6H_4 \cdot CH_3$, koji kristališe na 69°. Eutektička tačka između jedinjenja i čistog p-toluidina nalazi se na koncentraciji 80 mol. % p-toluidina i na 22°.

Isto takav oštro izraženi maksimum na 50 mol. % opaža se na dijagramu specifične težine smeše. Vršili smo određivanja na temperaturi od 85° da bi imali pri ispitivanju specifične težine i unutaršnjeg trenja smeša ne samo komponente, već i smeše svih koncentracija u tečnom stanju.

Stvaranje alil-p-toluil-tio-karbamida praćeno je znatnom kontrakcijom smeše, zapremina se smanjuje otprilike za 14%; dok

su specifične težine čistog alil-senfnog ulja i p-toluidina na 85° manje od jedinice i jednake 0,9523, odnosno 0,9332, specifična težina jedinjenja jednaka je 1,0680.

Od svih fizičkih osobina smeša alil-senfnog ulja s različitim materijama najviše je ispitan viskozitet. Ova je osobina ispitana za smeše s anilinom¹⁵), metil-¹⁶) i etil-anilinom, dimetil- i dietil-anilinom¹⁷), piperidinom¹⁷), pirolom¹⁸), etil-¹⁹) i izobutil-alkoholom. Kod smeša alil-senfnog ulja s p-toluidinom viskozitet, u vezi s povećanjem specifične težine, takođe je znatno veći od viskoziteta komponenata.

Na našem se dijagramu opaža vrlo oštar maksimum, sličan onome kakav je opazio K u r n a k o v sa svojim saradnicima kod viskoziteta smeša alil-senfnog ulja s metil-anilinom i drugim primarnim ili sekundarnim aminima ili kod viskoziteta smeša halogenida antimona i kalaja s različitim organskim materijama. Maksimum na dijagramu viskoziteta sistema alil-senfnog ulja—p-toluidin tačno odgovara, kao i svi ostali gore spomenuti maksimumi, ordinati ekvimolekuskog jedinjenja. Kvantitativno viskozitet jedinjenja $C_6H_5N \cdot CS \cdot p-NH_2C_6H_4 \cdot CH_3$ na 85° nadmašuje 62 puta viskozitet čistog alil-senfnog ulja i 26 puta viskozitet p-toluidina na istoj temperaturi.

Dosad je ispitan indeks prelamanja smeša alil-senfnog ulja samo za četiri kombinacije i to za smeše s dietil-aminom²⁰), dimetil- i dietil-anilinom i piperidinom⁶).

Mi smo ispitali smeše alil-senfnog ulja s p-toluidinom na 60°. Na ovoj temperaturi smeše s koncentracijom 47, 50, 53 i 60 mol. % p-toluidina nisu potpuno rastopljene. Određivanje indeksa prelamanja ovih smeša mi smo izvršili u prehladenom stanju da bi vršili ispitivanje u homogenoj sredini. Na dijagramu indeksa prelamanja, kao i na gore spomenutim dijagramima, opaža se oštro izraženi maksimum na koncentraciji od 50 mol. % svake komponente, pri čemu indeks prelamanja ove smeše znatno nadmašuje indeks prelamanja njenih sastavnih komponenata:

$$n_D \text{ alil-senfnog ulja} = 1,5086; n_D \text{ p-toluidina} = 1,5465; n_D \text{ 50 mol. \%} = 1,6160.$$

Dijagrami specifične težine, unutaršnjeg trenja i indeksa prelamanja, koji se odnose na tečno stanje smeša, saglasno pokazuju da alil-p-toluil-tiokarbamid, koji se izdvaja na sobnoj temperaturi iz rastopljene smeše alil-senfnog ulja sa p-toluidinom u kristalnom stanju, ima isti sastav u nedisociranom stanju i kod rastapanja kristalizovanih smeša i njihovog zagrevanja na 85°.

Alil-senfno ulje — orto-toluidin

(u saradnji s Darinkom Stojković)

Za smeše alil-senfno ulja s orto-toluidinom proučeni su dijagrami specifične težine, viskoziteta, indeksa prelamanja i jedan deo dijagrama topljenja. Sva četiri dijagrama vrlo su slična dijagramima sistema alil-senfno ulje — p-toluidin.

Mešanje alil-senfno ulja s o-toluidinom, kao i u prethodnom sistemu praćeno je znatnim izdvajanjem toplote. Kvalitativno, maksimalni efekat odgovara ekvimolekulskom odnosu komponenata.

Smeše se lako prehlađuju, zbog toga je ispitivanje krivih hlađenja bilo znatno otežano. Zato su određene temperature iščeznuća poslednjih kristala pri zagrevanju kristalizovane smeše. Ovo je izvršeno samo za interval 33,3—66,6 mol. % o-toluidina. Dobiveni rezultati navedeni su u tab. 3 i grafički prikazani na sl. 3.

Tab. 3

Alil-senfno ulje — orto-toluidin.

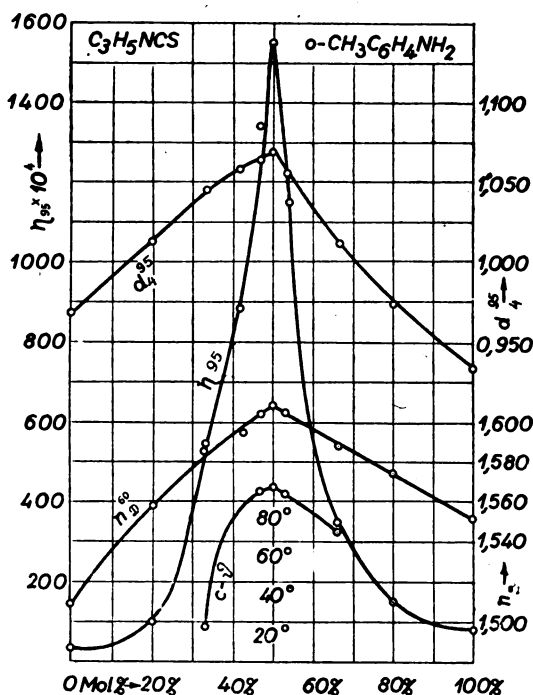
tež. %	o-toluidin mol. %	d_4^{95}	η_{95}	n_D^{60}	ϑ^0
0	0	0,9422	0,00345	1,5086	—80°
21,3	20	1,012	0,01001	1,5587	—
35,1	33,3	1,045	0,0546	1,5861	+17,4°
43,9	42	1,059	0,0887	1,5957	—
48,7	47	1,065	0,1340	1,6034	84,5°
51,9	50	1,069	0,1549	1,6073	87°
54,9	53	1,054	0,1158	1,6042	83,6°
68,4	66,6	1,011	0,0353	1,5876	63,5°
81,2	80	0,974	0,0152	1,5747	—
100	100	0,9364	0,00810	1,5514	—24,4°

Kao što se vidi, na dijagramu topljenja (sl. 3) postoji oštro izraženi maksimum pri koncentraciji od 50 mol. %, koji pokazuje da se iz rastopljene smeše izdvaja ekvimolekulsko jedinjenje $C_3H_5N \cdot CS \cdot o-NH_2C_6H_4 \cdot CH_3$. Ovo jedinjenje topi se na 87°, dok njegove komponente kristališu: o-toluidin na —24,4°, a alil-izo-sulfocianat na znatno nižoj temperaturi —80°. Ovo jedinjenje izdvaja se u obliku bezbojnih igličastih kristala i, suprotno alil-senfno ulju, na sobnoj temperaturi skoro nema lakrimatornih osobina.

Da bi imali sve smeše za vreme ispitivanja u tečnom stanju, određivanja specifične težine i viskoziteta izvršena su na 95°.

Kao što se vidi iz dijagrama specifične težine (sl. 3), mešanje alil-senfnog ulja s o-toluidinom praćeno je znatnim smanjenjem

zapremine, koje dostiže maksimalne vrednosti pri koncentraciji od 50 mol. % svake komponente. Prema tome maksimum na dijagramu specifične težine odgovara ekvimolekulskom jedinjenju. Njegova specifična težina na 95° veća je od jedinice ($d_4^{95} = 1,069$), dok su specifične težine obe komponente na istoj temperaturi znatno manje od jedinice (alil-izo-sulfocianat $d_4^{95} = 0,9422$, o-toluidin $d_4^{95} = 0,9364$).



Sl. 3

Znatnom smanjenju zapremine odgovara izvanredno povećanje viskoziteta smeše, slično onome koje je zabeleženo kod smeša alil-izo-sulfocianata s p-toluidinom. Maksimalno unutarnje trenje opaža se na ordinati 50 mol. %, tj. odgovara ekvimolekulskom jedinjenju. Njegov viskozitet na 95° ($\eta_{95} = 0,1549$) je 46 puta veći od viskoziteta čistog alil-izo-sulfocianata ($\eta_{95} = 0,00345$) i 19 puta veći od viskoziteta čistog o-toluidina ($\eta_{95} = 0,00810$) na istoj temperaturi.

Uspelo je da se smeše alil-izo-sulfocianata s o-toluidinom održe izvesno vreme u prehladenom stanju. Ovo vreme nije bilo dovoljno za ispitivanje specifične težine i unutarnjeg trenja, ali je bilo dovoljno za određivanje indeksa prelamanja, koji se može odrediti, pri dovoljnom iskustvu, za vrlo kratko vreme. Prema tome, određivanja indeksa prelamanja bila su izvršena sa prehladenim smešama na 60°. U vezi sa velikim smanjenjem zapremine koje se opaža kod stvaranja molekulskog jedinjenja, indeks prela-

manja smeše je znatno veći od indeksa prelamanja komponenata: indeks prelamanja jedinjena je $n_D^{60} = 1,6073$, alil-senfnog ulja $n_D^{60} = 1,5086$, o-toluidina $n_D^{60} = 1,5514$.

Dijagram indeksa prelamanja ima jasno izraženi maksimum pri koncentraciji 50 mol. %. Iz ove činjenice i iz toga da koncentraciji od 50 mol. % odgovara jasno izraženi maksimum na dijagramima specifične težine i viskoziteta na 95°, može se izvesti zaključak da ekvimolekulsko jedinjenje alil-senfnog ulja s o-toluidinom, koje se izdvaja iz rastopljenih smeša pri hlađenju, ostaje u nerazloženom stanju i u tečnoj fazi,

Alil-senfno ulje — benzilamin

(u saradnji s M. Smiljanićem)

Preparat benzilamina (Merck, f. w. Zw.) destilisan je u vakumu do stalne vrednosti indeksa prelamanja, posle čega su dobivene sledeće vrednosti:

t°	n_D	t°	n_D	t°	n_D
0°	1,5539	25°	1,5414	45°	1,5314
10°	1,5489	30°	1,5389	60°	1,5239
12°	1,5479	40°	1,5339	65°	1,5214
20°	1,5439				

Indeks prelamanja benzilamina, u granicama grešaka eksperimenata, u intervalu 20°—65° je linearna funkcija temperature. U ovom intervalu temperaturni koeficijent jednak je $dn/dt = -0,000500$. Na 19,5° *Brühl*⁸⁾ daje za indeks prelamanja benzilamina broj $n_D^{19,5} = 1,54406$. Ako se preračuna na 20°, dobija se $n_D^{20} = 1,54381$, broj koji je blizak našem.

Pri mešanju alil-senfnog ulja s benzilaminom izdvaja se znatna količina toplote. Pored toga što komponente smeše ključaju na prilično visokim temperaturama i to: alil-senfno ulje na 152°, a benzilamin na 183°, količina izdvojene toplote bila je toliko velika da je smeša počela da ključa. Pri tome je dobila mrku boju i postala jako viskozna. Približno, maksimum viskoziteta nalazi se pri koncentraciji od oko 40 mol. % benzilamina tj. pri istoj koncentraciji pri kojoj se, kao što ćemo videti dalje, opaža i maksimum indeksa prelamanja.

Kristalizacija ide prilično brzo u smešama koje imaju oko 30 mol. % benzilamina, u smešama sa 50 mol. % ide vrlo sporo, smeše sa 70 mol. % uopšte nismo uspeli iskristalisati na sobnoj temperaturi.

Za sistem alil-senfno ulje — benzilamin ispitan je samo dijagram topljenja i dijagram indeksa prelamanja. U projektu je bilo proučavanje, sem ovih dijagrama, još i specifične težine, viskoziteta i elektroprovodljivosti na 18° i 40°. Od ovoga se moralo odustati zbog toga što je jedan deo smeša kristalisao u piknometru, viskozimetru i sudu za merenje elektroprovodljivosti u vremenskom intervalu koji je bio potreban za merenje ovih konstanta. Određivanje indeksa prelamanja pomoću Abbé-ovog refraktometra zahteva vrlo malo vremena i bilo je izvršeno u prehlađenom stanju ali samo na temperaturi 18°. Na 40° mnoge su smeše brzo kristalisale u refraktometru i određivanje njihovog indeksa prelamanja bilo je nemoguće. Ovo je još jedan primer toga kako *povišenje* temperature prehlađene smeše povećava brzinu njene kristalizacije, ako je smeša ohlađena ispod one temperature na kojoj je brzina njene kristalizacije maksimalna.

Tab. 4

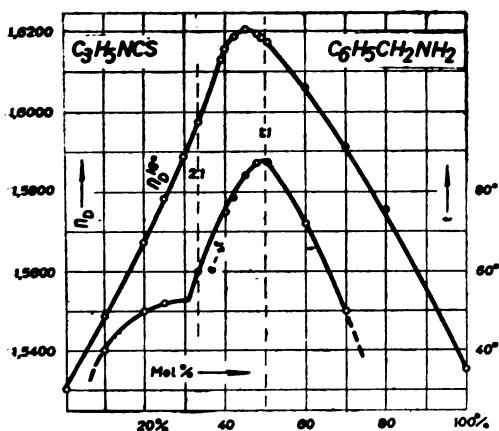
Alil-senfno ulje — benzilamin

Mol. % benzilamina	ϑ^0	n_D^{18}	Mol. % benzilamina	ϑ^0	n_D^{18}
0	—	1,5303	45	84	1,6206
10	40	1,5488	48	87	1,6200
20	50	1,5674	49	—	1,6189
25	52	1,5785	50,7	87	1,6175
30	—	1,5890	60	72	1,6063
33,3	60	1,5975	70	50	1,5913
39,3	—	1,6131	80	—	1,5759
40	75	1,6156	100		1,5449
42	79	1,6191			

Dijagram topljenja sistema alil-senfno ulje — benzilamin proučen je u granicama od 10—70 mol. % benzilamina. Registrovanje krivih hlađenja nije dalo određene rezultate zbog toga što su se smeše znatno prehlađivale, a kristalizacija je išla vrlo sporo. Zato su određene temperature potpunog rastapanja kristalizovanih smeša. Za određivanje temperature isčeznuća poslednjih kristala u jako obojenim smešama upotrebljena je lampa sa voltinim lukom.

Dijagram c, t (sl. 4) u ispitanim granicama sastoji se od dve grane. Jedna je odvojena od druge prelaznom tačkom, koja leži pri koncentraciji 31 mol. % benzilamina i na 53°. Na drugoj grani se opaža temperaturni maksimum pri koncentraciji 50 mol.%,

i na 87° . Iz gore navedenog može se zaključiti da alil-senfno ulje stvara s benzilaminom ekvimolekulsko jedinjenje, koje se topi na 87° . Ono nije ništa drugo već alil-benzil-tiokarbamid. Najverovatnije je da je drugo jedinjenje sastavljeno po tipu dva molekula alil-senfno ulja i jednog molekula benzilamina. Ovo jedinjenje nije stabilno i raspada se iznad 53° .



Sl. 4

Na dijagramu indeksa prelamanja takođe se opaža oštro izraženi maksimum.

Ali on ne kongruira ni s jednom ordinatom onih jedinjenja koja su prikazana na dijagramu topljenja, već se nalazi između njih i odgovara ordinati 45 mol. % benzilamina. Ovo je baš ona koncentracija pri kojoj se opaža (kvalitativno) najveći viskozitet i najveća promena boja smeše, sastavljene od potpuno bezbojnih komponenata. Deo krive n_D-c u intervalu 60—100 mol. % benzilamina ide skoro pravoliniski. Drugi deo u intervalu 0—40 mol. % benzilamina je nešto ispupčen prema osi koncentracija.

Kriva koja karakteriše odstupanje indeksa prelamanja smeša od srednje aritmetičke vrednosti daje katkad jasnije indikacije o sastavu jedinjenja koja se nalaze u tečnoj fazi nego sama kriva indeksa prelamanja. Međutim, u ovom slučaju kriva Δn_D-c potpuno je analoga krivoj n_D-c i ima maksimum, kao i ova poslednja, pri koncentraciji 45 mol. % benzilamina.

Interesantno je zabeležiti da kriva indeksa prelamanja smeša benzilamina s različitim fenolima²²⁾, s kojima benzilamin takođe daje po dva jedinjenja, isto pokazuje maksimum, koji leži između ordinata koje odgovaraju ovim jedinjenjima.

Fenil-senfno ulje — piridin

(u saradnji s Darinkom Stojković)

Kako alil- tako i fenil-senfno ulje stvara s primarnim aminima dobro izražena adicijna jedinjenja. Slična jedinjenja stvaraju

se i sa sekundarnim aminima. Sa terciarnim aminima ova reakcija ne ide. Pošto je piridin terciarni amin, prirodno je da i on s fenil-senfnim uljem ne stvara nikakvo jedinjenje. Ovo se može zaključiti i na osnovu dijagrama specifične težine, viskoziteta i indeksa prelamanja, koji pokazuju krive slabo ispupčene prema osi koncentracija.

Preparat fenil-senfnog ulja bio je prečišćen destilacijom u vakumu do stalne vrednosti indeksa prelamanja, posle čega je pokazao sledeće vrednosti:

t°	20°	25°	50°	60°
n_D	1,6502	1,6473	1,6332	1,6278

U intervalu 20°—60° temperaturni koeficijent $dn/dt = -0,000560$. Berliner¹⁾ daje za fenil-senfnu ulje na 20° $n_D^{20} = 1,65088$, a Nasini²⁸⁾ na 23,4° $n_D^{23,4} = 1,6511$. Pri preračunavanju Nasini-jevog broja na 20° dobija se $n_D^{20} = 1,6483$. Naš broj prilično se razlikuje kako od vrednosti Berliner-a, tako i od Nasini-jevog broja i nalazi se između njih.

Za specifičnu težinu fenil-senfnog ulja na 25° dobiven je broj $d_4^{25} = 1,1276$. Nasini za 23,4° daje $d_4^{23,4} = 1,1289$, a Berliner za 20° $d_4^{20} = 1,1331$.

Određivanje unutarnjeg trenja fenil-senfnog ulja na 25° dalo je $\eta_{25} = 0,01401$. Ovaj broj je približan vrednostima koje su dobili Walden $\eta_{25} = 0,0139$ i Kurnakov i Žemčužni¹⁸⁾: $\eta_{25} = 0,0140$.

Za konstantu Gartenmeister-a η/M^2 fenil-senfnog ulja na 25° dobija se $7,7 \times 10^{-9}$. Prema ovoj vrednosti, fenil-senfnu ulje na 25° je relativno slabo asocirano.

Preparat piridina (puriss. Merck) dao je posle 6-kratne destilacije u vakumu sledeće vrednosti indeksa prelamanja:

t°	20°	30°	40°	50°	60°
n_D	1,5097	1,5041	1,4984	1,4928	1,4872

U intervalu 20°—60° indeks prelamanja piridina u granicama grešaka ogleđa je linearna funkcija temperature. Temperaturni koeficijent u ovom intervalu $dn/dt = 0,000562$.

Pri upoređivanju naših rezultata s vrednostima koje se nalaze u literaturi, dobija se sledeća tabela:

n_D^{20}	Brühl ¹⁸⁾	Nasini ²⁴⁾	Zavidski ²⁵⁾	Krollpfeiffer ²⁶⁾	Constam ²⁷⁾
	1,50975	1,5090	1,50987	1,5097	1,5092
n_D^{20}	Trobridge ²⁸⁾	Anosov ⁶⁾	Timmermans ⁸⁾	Matavulj ²⁹⁾	Pušin
	1,5093	1,50937	1,50987	1,5088	1,5097

Kao što se vidi iz tabele, naš rezultat je vrlo približan vrednostima Brühl-a, Zavidskog, Krollpfeiffer-a i Timmermans-a. Anosov daje za indeks prelamanja piridina dva broja: jedan na 12° : $n_D^{12} = 1,51239$, drugi na 15° : $n_D^{15} = 1,51217$. Jedan od ovih brojeva besumnje nije tačan, jer bi iz tog očigledno sledilo da je temperaturni koeficijent indeksa prelamanja jednak $-0,000073$ — broj koji je malo verovatan, pošto je nekoliko puta manji od srednje vrednosti $-0,0005$, oko koje variraju vrednosti temperaturnih koeficijenata većine organskih jedinjenja. Pri preračunavanju na 20° , prvi broj daje $n_D^{20} = 1,50793$, koji se znatno razlikuje od našeg broja, a drugi $n_D^{20} = 1,50936$, broj koji je vrlo blizak našem.

Za specifičnu težinu piridina na 25° dobili smo $d_4^{25} = 0,9780$. Po Timmermans-u i Hennaut-Roland temperaturni koeficijent specifične težine piridina $\frac{\delta d}{\delta t} = 0,00100$. Ako se poslužimo ovim temperaturnim koeficijentnom i preračunamo vrednosti specifične težine koje se nalaze u literaturi na 25° dobijamo sledeće vrednosti:

	Brühl ⁹⁾	Timmermans	Pušin
d_4^{25}	0,9768	0,97781	0,9780

Naš je broj približan broju Timmermans-a i Hennaut-Roland.

Merenje viskoziteta piridina dalo je $\eta_{25} = 0,00892$. Drugi autori daju:

	Walden	Mussel-T-D ³⁰⁾	Timmermans ⁹⁾	Saharov
η_{25}	0,00891	0,00878	0,00899	0,00889

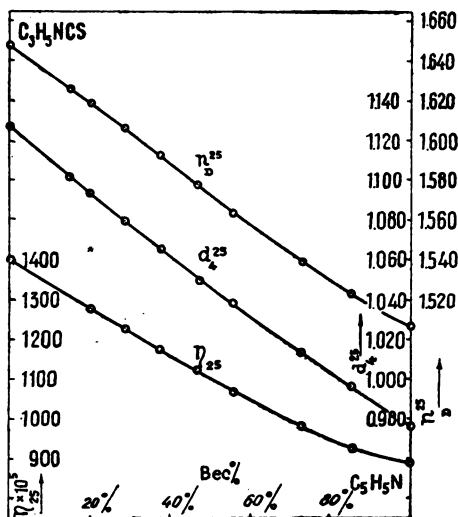
Naš broj je blizak broju Walden-a.

Tab. 5

Fenil-senfnj ulje — piridin

Mol. % piridina	Tež. %	d_4^{25}	η_{25}	n_D^{25}
0	0	1,1276	0,01401	1,6474
17,0	15	1,1014	0,01310	1,6260
30	20	1,0935	0,01276	1,6184
40,7	28,6	1,0795	0,01227	1,6065
50,6	37,5	1,0653	0,01178	1,5920
60,3	47,0	1,0500	0,01122	1,5777
69,7	55,8	1,0380	0,01066	1,5635
82,4	73	1,0136	0,00983	1,5390
89,8	85,5	0,9966	0,00926	1,5250
100	100	0,9780	0,00892	1,5065

Rezultati merenja specifične težine, viskoziteta i indeksa prelamanja smeša fenil-senfnog ulja s piridinom navedeni su u tab. 5 i na sl. 5. Iz slike se vidi da sve tri krive imaju isti karakter. Ni na jednoj krivoj nije opažen nijedan maksimum, niti neke naročite tačke. Sve tri krive predstavljaju linije koje malo odstupaju od prave linije koja spaja tačke koje odgovaraju čistim komponentama. Krive su nešto malo ispupčene prema osi koncentracija. Po svom obliku one čine vrlo malo verovatnom pretpostavku o egzistenciji nekih jedinjenja između fenil-senfnog ulja i piridina.



Sl. 5

Izvod

Ispitani su:

- 1) Dijagrami topljenja smeše alil-senfnog ulja s para-toluidinom i delimično sa benzilaminom i orto-toluidinom;
- 2) Dijagrami indeksa prelamanja smeša alil-senfnog ulja s o-toluidinom, p-toluidinom i benzilaminom i smeša fenil-senfnog ulja s piridinom;
- 3) Dijagrami specifične težine i viskoziteta smeša alil- i fenil-senfnog ulja s o-toluidinom i p-toluidinom, i fenil-senfnog ulja s piridinom.

Dokazano je da:

- 1) Alil-senfno ulje s o- i p-toluidinom i benzilaminom daje karakteristične maksimume na krivama topljenja i indeksa prelamanja, a sa prva dva amina daje takođe slične karakteristične maksimume na krivama specifične težine i viskoziteta, koji dokazuju egzistenciju ekvimolekulskih jedinjenja, kako u kristalnoj tako i u tečnoj fazi.

2) Dijagrami specifične težine, viskoziteta i indeksa prelamanja smeša fenil-senfno^g ulja s piridinom bliski su pravim linijama, iz čega se može zaključiti da u tečnoj fazi ove materije međusobom ne reaguju.

Summary

On mixtures of allyl- and phenyl-mustard oil with amines

by

N. A. Pushin

(in collaboration with O. Djurkovitch, M. Smilyanitch, and D. Stoykovitch)

A study has been made of:

1. the melting point diagrams of mixtures of allyl-mustard oil with p-toluidine and also partly with benzylamine and o-toluidine;
2. the refractive index diagrams of mixtures of allyl-mustard oil with o-toluidine, p-toluidine and benzylamine and of mixtures of phenyl-mustard oil with pyridine;
- 3) the specific gravity and viscosity diagrams of mixtures of allyl-mustard oil and phenyl-mustard oil with p-toluidine and o-toluidine and of phenyl-mustard oil with pyridine.

It has been shown that:

1. the melting point and refractive index diagrams of mixtures of allyl-mustard oil with o- and p-toluidine as well as the specific gravity and viscosity diagrams of mixtures of allyl-mustard oil with benzylamine, have characteristic maxima, indicating the existence of aequimolecular compounds both in the crystalline and the liquid phase;
2. the specific gravity, viscosity and refractive index diagrams of mixtures of phenyl-mustard oil with pyridine represent practically straight lines, indicating that in the liquid phase the two substances probably do not interact.

LITERATURA

- 1) Berliner, Diss. Breslau, 1886, Land-Börnst., Physik. Chem. Tab.
- 2) R. Nasini U. A. Scala, Gazz. chim. It. 17, 70 (1887). 3) J. Hawthorne, Journ. Chem. Soc. Lond. 89, 564 (1906). 4) M. Delepine, Ann. Chim. Phys. VIII, 25, 560 (1912). 5) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Journ. Chim. Phys. 29, 529 (1932). 6) V. J. Anosov, Izvest. sekt. phys.-chem. anal. 9, 255 (1936); 3, 379 (1926). 7) N. S. Kurnakov i S. F. Zemčužny, Zeit. anorg. u. allg. Chem. 135, 81 (1924). 8) J. W. Brihl, Z. phys. Chem. 16, 193 (1895). 9) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Journ. Chim. phys. 34, 693 (1937). 10) J. L. R. Morgan, a. E. C. Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1517 (1913).

- 11) W. E. S. Turner a. C. T. Pollard, Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 1722 (1914). 12) A. Bramley, Journ. Chem. Soc. Lond. **109**, 26-36-40-449-458 (1916). 13) K. Beck, W. Treitschke u. K. Ebbinghaus, Z. phys. Chem., **58**, 425 (1907); Land.-Börn. Erg. (1927) **1**, 82. 14) N. S. Kurnakov i E. F. Plak-sina-Schischokina, Ann. Inst. Anal. phys.-chim. **5**, 29. 15) N. S. Kurnakov u. Kwjat, Z. phys. Chem. **88**, 401 (1914). 16) N. S. Kurnakov u. S. F. Zemčužny, Z. phys. Chem. **83**, 481 (1913); Z. anorg. u. allg. Chem. **135**, 81 (1924). 17) N. Trifonov i K. Ssamarina, Bullt. Inst. Rech. biol. Perm, **6**, 291. 18) M. Deželić, Trans. Farad. Soc. **33**, 713 (1937). 19) Mühlenbein. Dissert. Leipzig, Land.-Börn. **1**, 192, Erg. 1927, 108. 20) A. Glazunov, Izvest. SPB. Politech. Inst. **21**, 291 (1914). 21) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Journ. Chim. phys. **32**, 604 (1935). 22) N. Pušin, P. Matavulj i I. Rikovski, rad pripremljen za štampu. 23) R. Nasini, Ber. **15**, 2878 (1882); Rend. Linc. (4) **1**, 76 (1885). 24) R. Nasini i G. Carrara; Gazz. chim. Ital., **24**, **1** 273 (1898). 25) J. v. Zawidski, Z. phys. Chem. **35**, 146, (1900). 26) F. Krollpfeiffer, Lieb. Ann. **430**, 201 (1902). 27) E. J. Constam a. J. White, Amer. Chem. Journ. **29**, 2 (1903). 28) F. G. Trobrigde, Journ. Chem. Soc. Ind. **28**, 231 (1909). 29) P. Matavulj, Bull. Soc. Chim. Yougosl. **10**, 43 (1939). 30) Mussel, Thole a. Dunstan, Journ. Chem. Soc. Lond. **101**, 1008 (1912).

О дејству цинка на азотну киселину

(претходно саопштење)

од

А. М. Лeko и С. Д. Радосављевића

Цинк као електронегативан метал раствара се у разблаженим киселинама истискујући водоник:



Међутим, при растварању цинка у разблаженој азотној киселини не опажа се издвајање водоника, јер се овај одмах троши на редукцију киселине, при чему постају разни редукциони продукти, између осталог NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 и NH_3 .

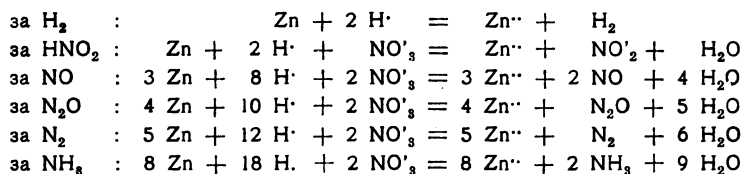
С металима електрохемиски племенитијег карактера од водоника азотна киселина такође реагује, дајући одговарајуће редукционе продукте.

Док се у случају цинка и метала који стоје лево од водоника у напонском реду може претпоставити да примарно издвојени насцентни водоник редукује азотну киселину, дотле се у случају бакра, сребра и осталих метала, који стоје десно од водоника у напонском реду, мора претпоставити друкчији ток реакције. О природи тока тих реакција постоје различита мишљења, али ми се у овом претходном саопштењу не мислимо задржавати на њима.

Ми смо себи поставили питање да ли цинк услед свог како хемиски, тако и електрохемиски неплеменитог карактера реагује са азотном киселином истовремено и истискујући водоник и непосредно редукујући азотну киселину, слично реакцији између бакра и азотне киселине и уколико ове евентуално паралелне реакције преовлађују једна над другом с обзиром на концентрацију киселине, температуру и друге услове под којима се врше огледи.

При прегледу одговарајућих радова пало нам је у очи да се између разних редукционих продуката посталих дејством цинка на азотну киселину нигде не помиње да је водоник као такав издвојен, нити је у току анализе редукционих производа одређивана његова количина. Међутим, ако се при растварању у разблаженим азотним киселинама цинк обавије платинском жицом или стави у додир с платинским лимом, могу се издвојити приличне количине гасовитог водоника. Мислили смо стога да ће бити интересантно већ сада саопштити резултате неких наших огледа ма да су испитивања још у току.

Као продукте редукције констатовали смо и квантитативно одређивали HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 и H_2 . Радећи за сада само са разблаженим киселинама нисмо могли констатовати присуство NO_2 . Апаратура је била удешена тако да су се у једном истом огледу могли одредити сви, како гасовити, тако и растворени редукциони продукти. Резултати су срачунавани на одговарајућу количину цинка према једначинама:



Упоређења ради извршени су огледи растварања цинка под што је могуће истим условима, само са том разликом што је у једном случају цинк био у контакту са платином а у другом не. Добијени резултати изнети су у таб. 1.

Таб. 1

(5% HNO_3 ; $t = 25 - 27^\circ \text{C}$)

Оглед	без Pt		са Pt	
	1	2	3	4
Zn (H_2) ¹⁾	—	—	10,06	29,76
Zn (HNO_2)	6,63	10,83	3,26	3,75
Zn (NO)	6,54	7,75	2,81	2,28
Zn (N_2O)	28,31	25,30	26,60	10,60
Zn (N_2)	7,85	5,40	17,91	14,27
Zn (NH_3)	49,27	50,75	40,22	35,66

1) $\text{Zn}(\text{H}_2)$ означаје количину цинка у % која одговара H_2 , итд.

Велика разлика у количини водоника између огледа 3 и 4 потиче отуд што је у огледу 3 цинк спао са платинског лима и даље се растварао као у огледу 1 и 2. Интересантно је приметити да се тада повећала количина N_2O .

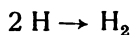
Сматрајући да ће на нижим температурама редукција ићи спорије и да ће се према томе добити већа количина неутрошеног водоника, ми смо остале огледе вршили на температурама мржњења одговарајућих разблажених киселина, јер је тако било лакше одржавати константност температуре. Нажалост упоредне огледе, са и без платине, нисмо успели засада да изведемо, јер је растварање цинка на тим ниским температурама без присуства платине тако споро да се није могла извести анализа са иоле тачним резултатима.

У таб. 2 изнети су резултати огледа са азотном киселином разних концентрација у присуству платинског лима.

Таб. 2

Оглед	2% HNO_3 ; $t = -10^\circ C$		5% HNO_3 ; $t = -4^\circ C$		10% HNO_3 ; $t = -8,5^\circ C$	
	5	6	7	8	9	10
Zn (H_2)	30,79	24,95	25,67	26,16	13,47	13,46
Zn (HNO_2)	—	—	—	—	7,72	6,87
Zn (NO)	1,86	2,11	2,20	2,00	2,32	2,52
Zn (N_2O)	10,52	12,97	15,97	16,86	28,69	21,12
Zn (N_2)	24,60	28,68	18,23	17,84	9,06	9,43
Zn (NH_3)	33,06	35,80	37,43	35,30	38,16	44,77

Насцентни водоник, који се у осуству платине сав утроси на редукцију азотне киселине, у присуству платине прелази у великој мери у молекулски који, као што је познато, не редукује азотну киселину. Присуство компактне платине убрзава дакле реакцију:



у толикој мери да релативно знатан део водоника бива изгубљен за редукцију. Из огледа се види да је концентрација киселине од приличног утицаја и да се количина ослобођеног водоника смањује са порастом концентрације киселине.

Са смањењем количине водоника расту количине амонијака и азотсубоксида, док количине азота опадају. Количине пак азотмооксида остају прилично константне, тако да је

концентрација киселине у границама ових огледа (од 2⁰/₀—10⁰/₀) без утицаја на реакцију по којој се ствара моноксид. Азотаста киселина, чије се присуство са 2⁰/₀ и 5⁰/₀-ном киселином није могло доказати, нагомилава се у случају 10⁰/₀-не киселине.

Експериментални део

Апаратура се састојала: 1) из суда у коме се вршило растварање цинка, 2) апсорпционог суда са KBrO_3 ¹⁾, 3) испиранице са K_2CO_3 и 4) азотометра са 30⁰/₀-ним KOH ²⁾.

На гуменом чепу суда за реакцију налазиле су се цеви за увођење и одвођење CO_2 , термометар, левак за одвајање са азотном киселином и стаклени штапић на чијем је доњем крају био причвршћен чунак од танког платинског лима, са комадићем измереног цинка. Пре почетка огледа из целе апаратуре је истеран ваздух пропуштањем јаче струје чистог CO_2 , а за време огледа лагана струја CO_2 стално је односила гасове створене при реакцији.

Оглед је почињао тиме да се по истеривању ваздуха платински чунак са цинком уносио у киселину. У апсорпционом суду са KBrO_3 хватан је азотмоксид, у испираници са K_2CO_3 задржаван је евентуално издвојени бром, а у азотометру су хватани остали гасовити продукти. Азотсубоксид је одређиван у пипети са алкохолом³⁾, а водоник у експлозионој пипети. Остатак је азот. У течности која је остала у суду за растварање одређиван је амонијак у аликвотном делу дестилацијом, а азотаста киселина титрисањем са раствором KMnO_4 .

У таб. 3 сложени су сви подаци потребни за прорачунавање резултата датих у претходним таблицама.

Таб. 3

Оглед	1	2	3	4	5
Конц. HNO_3 у %	5% без Pt	5% без Pt	5% са Pt	5% са Pt	2% са Pt
Темп. реакције	25—27°C	25—27°C	25—27°C	25—27°C	- 1°C
Кол. Zn у гр.	0,1624	0,1654	0,1502	0,1254	0,0878
Утрошено 0,1 n KBrO_3 у мл	3,90	4,70	1,55	1,05	0,60

1) F. Bayer: Gasanalyse, 2-te Aufl., 1941, str. 185. 2) F. Bayer: Gasanalyse. 2-te Aufl., 1941, str. 47. 3) K. Hofmann: Anorg. Chemie, 9-te Aufl., 1941 str. 112.

Таб. 3 — наставак

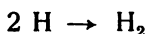
Оглед	1	2	3	4	5
Утрошено 0,1 n HCl у мл	3,06	3,21	2,31	1,71	1,11
Утрошено 0,1 n KMnO ₄ у мл	3,28	5,48	1,49	1,43	—
Добијена кол. гаса у мл	5,50	4,80	11,90	17,30	12,90
После апсорпције у алкохолу	1,00	0,70	8,00	16,00	12,00
Додат ваздух до мл	10,20	8,80	40,80	77,90	59,50
После експлозије мл	10,25	8,90	32,00	56,00	44,00
Барометарско стање mm Hg	748,0	747,5	748,0	748,2	747,5
Температура ваздуха	26°C	26,5°C	25,5°C	26°C	25°C

Таб. 3 — наставак

Оглед	6	7	8	9	10
Конц. HNO ₃ у %	2% ca Pt	5% ca Pt	5% ca Pt	10% ca Pt	10% ca Pt
Темп. реакције	- 1°C	- 4°C	- 4°C	- 8,5°C	- 8,5°C
Кол. Zn у гр.	0,1030	0,2452	0,2378	0,1994	0,2050
Утрошено 0,1 n KBrO ₃ у мл	0,80	1,88	1,75	1,70	1,90
Утрошено 0,1 n HCl у мл	1,41	3,51	3,21	2,91	3,51
Утрошено 0,1 n KMnO ₄ у мл	—	—	—	4,71	4,31
Добијена кол. гаса у мл	13,60	31,10	31,40	16,20	16,40
После апсорпције у алкохолу	12,30	27,40	27,50	11,80	12,20
Додат ваздух до мл	60,70	99,90	80,20	50,20	46,40
После експлозије мл	45,80	63,90	43,90	34,60	30,40
Барометарско стање mm Hg	751,5	751,0	750,5	756,0	752,7
Температура ваздуха	26°C	21,5°C	25,5°C	26°C	25,5°C

Извод

Цинк у додиру са платином при растварању у разблаженој HNO_3 ослобађа водоник, чија количина зависи од концентрације киселине и температуре. Без присуства платине, међутим, при растварању цинка у разблаженој HNO_3 не ослобађа се водоник, што би значило да присуство компактне платине убрзава реакцију:



Интересантно је поменути да са смањењем количине водоника расту количине амонијака и азотсубоксида, опадају количине азота, а количине NO остају приближно константне.

Примљено 26-VIII-1947 год.

Београд. Хемиско-технички завод Техничког факултета.

Summary

On the action of zinc upon nitric acid

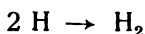
(preliminary communication)

by

A. M. Lecco and S. D. Radosavljević

Zinc, when it is in contact with platinum, liberates hydrogen when dissolved in diluted nitric acid — a fact not reported hitherto.

Hydrogen in statu nascendi, which in the absence of platinum is wholly consumed for the reduction of nitric acid, in the presence of platinum passes in an appreciable quantity into molecular state, in which, as is known, it does not reduce nitric acid. The presence of platinum, therefore, accelerates the reaction



to such an extent that a considerable part of hydrogen is lost for the process of reduction. The experiments carried out show that the concentration of the acid is of considerable influence and the quantity of liberated hydrogen decreases with an increase in the concentration of the acid.

With a decrease in the amount of liberated hydrogen the quantities of ammonia and nitrous oxide increase, while the quantity of nitrogen decreases. The quantity of nitric oxide, on the other hand, remains rather constant. Nitrous acid, which could not be observed in the case of 2% and 5% acid, appears in appreciable quantities in the case of 10% nitric acid.

О двоструким везама елеми киселина

од

Милоша Младеновића и Крешимира Баленовића

Познато је да α -елемолска и α -елемонска киселина прелазе каталитичким хидрирањем у дихидродеривате. Ти дихидродеривати су међутим још незасићени јер дају обојење са тетранитрометаном. Озонизацијом α -елемолске киселине је још Gstirner¹⁾ добио диозонид. Премда и дихидродеривати α -елемонске киселине дају обојење са тетранитрометаном, ипак Ружицка²⁾ напомиње да по рефрактометријским мјерењима изгледа, да α -елемонска киселина има само један двоструки вез. Зато смо приредили и озонид α -елемонске киселине служећи се озоном врло слабе концентрације (0,2%)^{*}. Анализе озонида α -елемонске киселине точно одговарају диозониду. Приредили смо за контролу и озонид дихидро α -елемонске киселине. Анализе одговарају моноозониду. И метилни етер α -елемонске киселине даје монозонид, па је и то доказ да је у том споју метилни алкохол адиран на активни двоструки вез (Lieb—Младеновић³⁾).

γ -елемолска киселина се неда каталитички хидрирати, не адира бром и не даје обојење са тетранитрометаном. Покушали смо ипак да озонизацијом докажемо евентуални двоструки вез. Ова киселина остаје међутим непромјењена и дуљим дјеловањем озона. Изгледа зато врло вјеројатно да γ -елемолска киселина нема ни латентног двоструког веза.

Према томе α -елемонска и α -елемолска киселина имају два двострука веза, а γ -елемолска киселина је засићена.

Како β -елемонска киселина има три двострука веза, а α -елемонска само два а обе имају исту бруто формулу $C_{30}H_{46}O_3$,

1) Dissertation, Graz, 1929. 2) Helv. Chim. A. XIV, 819 (1931). *) На тај начин су Младеновић и Беркеш код β -елемонске киселине могли utvrditi 3 двострука веза. 3) Monatsh. Chem. 62 (1933) 38—46.

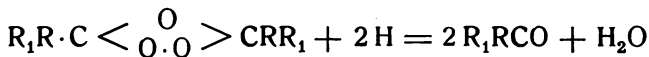
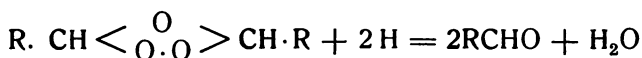
то би из тога резултирало да не могу имати исти број прстенова у молекули. Како међутим код овако великих молекула два водикова атома више или мање незнатно утичу на процентуални састав елемената, бити ће вјеројатније да се бруто формуле α -елемонске и β -елемонске киселине разликују за два водикова атома.

Из истих разлога је вјеројатно да се бруто формуле α -елемолске киселине ($C_{30}H_{48}O_3$) и γ -елемолске киселине ($C_{30}H_{50}O_3$) разликују за четири водикова атома а не за два.

Покушали смо цијепањем озонида α -елемолске и α -елемонске киселине да раставимо молекулу тих киселина на мање дијелове. Ово би цијепање било важно за одређивање конституције тих киселина. До сада су цијепање ових озонида покушали на различите начине Gstirner¹⁾, Bauer i Dimokostoulas²⁾ и Ружичка са сарадницима³⁾. Ни једном није међутим успјело да добије кристализиране продукте цијепања. Bauer и Dimokostoulas цијепају озонид са водом код обичне или повишене температуре. Од продукта цијепања идентифицирају CO_2 , ацеталдехид и оцтену киселину, па из тих података закључују на положај једног двоструког веза у молекули. Ружичка доказује оцтену (и јантарну) киселину тек оксидацијом цијепаног озонида са великим сувишком оксиданса (24 атома кисика из $KMnO_4$ у лужнатој отопини).

Како је познато озониди хидроароматских спојева су много стабилнији од алифатских⁴⁾. Зато је цијепање хидроароматских озонида водом код обичне температуре непотпуно. Код повишене се температуре кисик настао цијепањем може да потроши интрамолекуларну оксидацију.

Стога смо покушали цијепање озонида каталитичким хидрирањем. За цијепање једне озонидске групе потребан је један мол водика:



Каталитичко хидрирање озонида точније је испитано

1) Dissertation, Graz 1929. 2.) Arch. Pharmac. 269 (1931) 218. 3.) Helv. chim. Acta 14 (1931) 819. 4.) E. Fonrobert: Ozonide; Houben—Weyl: Die Methoden d. org. Chemie 3 izd. III sv. str. 406—457.

радом F. G. Fischer-a, Düll-a и Ertel-a¹⁾. Они налазе да је код хидрирања потребно избјежавати свако повишење температуре, ако се хоће добити продукте цијепања по горњој реакцији.

Код хидрирања озонида елеми киселина у алкохолу или концентрованој оцтеној киселини, са PtO_2 као катализатором, није долазило до примјетног повишења температуре.

Код диозонида α -елемонске киселине цијепа се најприје озонидска група активног двоструког веза, а затим много спорије (15—16 пута спорије) озонидска група латентног двоструког веза.

Цијепани озониди су потпуно бијеле супстанције. Не дају са KJ реакцију на озониде и не обоје се жуто са тетранитрометаном.

Како се каталитичким хидрирањем диозонида може очекивати 3 врсте молекула са алдехидским или кетонским групама, приређени су од цијепаних озонида 2,4-динитрофенилхидразони, како би их се могло да одијели кроматографском анализом.

Приређен је 2,4-динитрофенилхидразон каталитички хидрираног озонида α -елемонске, дихидро- α -елемонске, β -елемонске и дихидро- β -елемонске киселине. Од сваког појединог хидразона је приређен кроматограм (бензол активирана миловка). И након развијања са чистим бензолом имају сви кроматограми само два оштро омеђена слоја. Један, жутосмеђ, у најгорњем дијелу ступца, други нешто светлији одмах иза њега. Филтраг је био безбојан. Из горњег слоја је у свим случајевима изолиран хидразон цијепаног озонида, а из дољњег непромијењен реагенс. Из безбојног филтрата и безбојног дијела ступца није се могло ништа изолирати.

Из ових се резултата може закључити да су код α - и β -елемонске киселине сви двоструки везови у прстеновима, и то на таквим мјестима да се молекула не може цијепати.

Како су Bauer и Dimikostoulas од продуката цијепања озонида α -киселине доказали ацеталдехид, постојала је могућност да је код каталитичког хидрирања ацеталдехид прешао у алкохол и тако онемогућио идентификацију са 2,4-динитрофенилхидразином. Та се могућност мора узети у обзир, јер се иза двоструког веза карбонилна група најлакше даде ка-

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1467 (1932).

талитички хидрирати¹⁾. Диозонид α -елемонске киселине требао би онда код хидрирања да потроши три мола водика, а не два колико је потрошио.

Крај свега тога смо поновили цијепање диозонида α -елемонске киселине са водом по пропису Bauer-а и Dimikostoulas-а. Покушали смо да идентифицирамо ацеталдехид са отопином 2,4-динитрофенилхидразона у 2n HCl. Од 2 гр озонида добили смо само 40 мг жутог хидразона, а требали смо по теорији добити око 800 мг ацеталдехидхидразона. Но и тих 40 мг хидразона није било идентично са ацеталдехидхидразоном. Сличне количине жутих хидразона добили смо и озонизацијом самог чистог клороформа (чисти клороформ је иза озонизације промућкан са водом и из воде је додатком отопине 2,4-динитрофенилхидразона испао жути талог). Изгледа зато врло вјеројатно да се цијепањем диозонида α -елемонске киселине не ствара ни ацеталдехид ни други нижи алдехид, односно кетон.

Цијепали смо озониде и са анхидридом кромне киселине. Том методом је Harries²⁾ цијепао и врло стабилне озониде. Отопини озонида у концентрованој оцетној киселини се дода толико CrO_3 , да на сваку озонидску групу дође један кисиков атом:



Тако смо цијепали озониде α -елемонске и ацетил α -елемолске киселине. Изолирани су оксидациони продукти који не дају обојење са тетранитрометаном и не показују обојене реакције са концентрованом H_2SO_4 и ацетанхидридом. Тешко се чисте и не кристализирају. Зато смо оксидациони продукт ацетил- α -елемолске киселине обрадили са анхидридом оцтене киселине, и добили продукт који кристализира у дугољастим шестеространим плочицама а тали се након три прекристализације код 265°. Не даје обојење са тетранитрометаном.

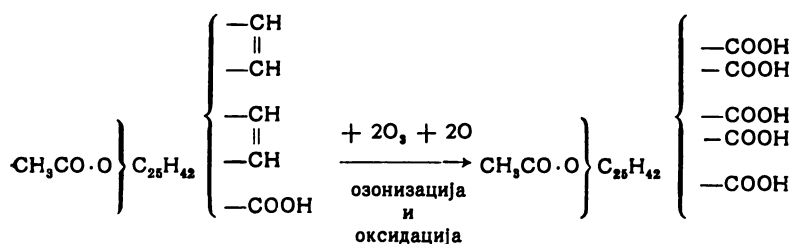
Нови продукт може по начину постанка бити киселински анхидрид или пирокетон.

Обрађивањем са анхидридом оцтене киселине прелазе 1,6 и 1,7 алифатске дикарбонске киселине у пирокетоне, а 1,4 и 1,5-дикарбонске киселине у анхидриде (Blaпс³⁾). (Ово правило

1) C. Weygand: Org. Chem. Experimentierkunst (1938) str. 158. 2) C. 1916, II, 14. 3) Compt. rend. 144, 1356 (1907).

не вриједи без изнимака за хидроароматске дикарбонске киселине.

Судећи по анализама, титрацијама и другим подацима, највјеројатније је да су из карбонских киселина ацетил- α -елемолске настали пирокетони:

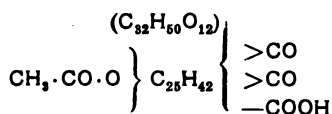


ацетил— —елемолска киселина

($\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$)

$\text{—2CO}_2 \text{ — } 2\text{H}_2\text{O}$

гријање са $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$



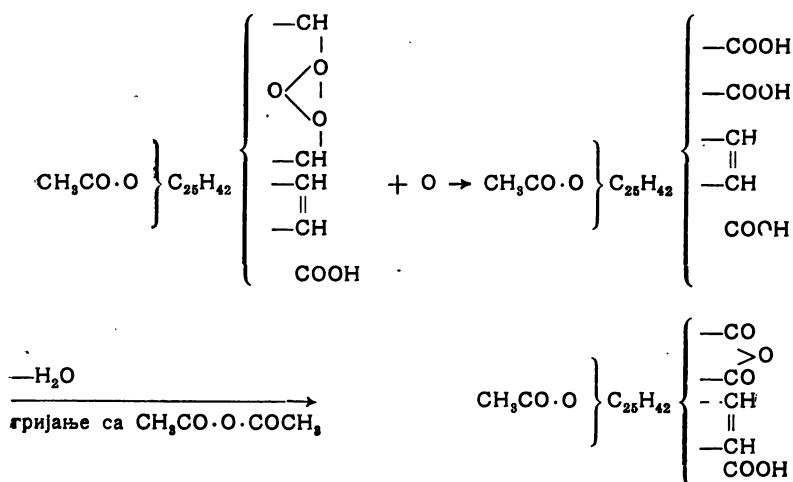
пирокетон ацетил- α -елемолске киселине

($\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$)

Израчунао за $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (502,4)

Нађено	С 71,65%	Н 9,24%
	71,32%	9,03%
	71,24%	8,86%

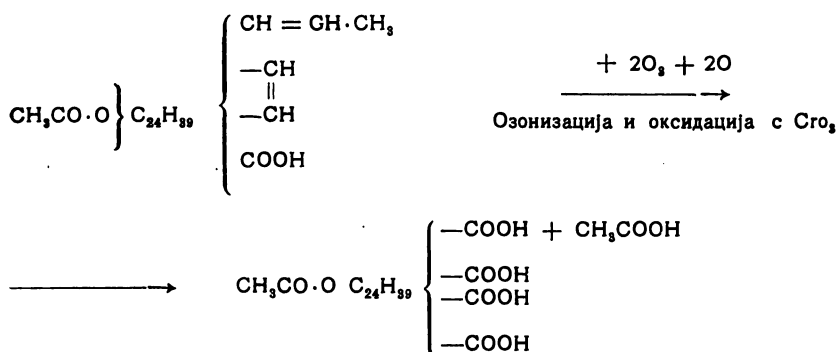
Сличан процентуални састав имао би и анхидрид трикарбонске киселине која би се добила оксидацијом монозонида ацетил- α -елемолске киселине:



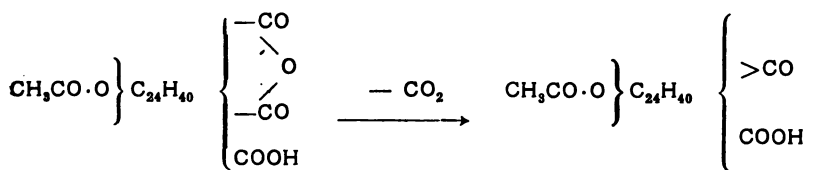
Израчунато за (C ₃₂ H ₄₈ O ₇)	C 70,54%	H 8,89%
Нађено	71,32%	8,86%
	71,24%	9,03%

Анализе дакле боље пристају за пирокетон него за анхидрид. Нови спој не даје обојење са тетранитрометаном, па је вјеројатно да нема двоструки вез. Да је моноанхидрид морао би овај да има двоструки вез. Нови спој се тали код 265° и не развија CO₂, док карбонска киселина из које је настао отпушта CO₂ већ од 150° *).

Анализе новог споја не стоје у складу са процентуалним саставом споја који би настао одцепљењем ацеталдехида из молекуле:



Код обрађивања са ацетанхидридом морале би овђе настати дикарбонске киселине или неутрални продукти. Титрацијом је међутим доказано да је настала монокарбонска киселина. Претпостави ли се пак да се отцијепио 1 мол, CO₂ онда настаје:



(C₂₉H₄₄O₇)
C : 69,04% H : 8,73%

или пирокетон: (C₂₈H₄₄O₅)
C : 73,05% H : 9,56%

Сви ови подаци говоре против одцепљења ацеталдехида из молекуле.

*) Bauer и Dimokostoulas су нашли да се код цијепања озонида α-елемонске и α-елемонске развија гријањем на 150° 10,1% CO₂.

И хидразон цијепаног озонида α -елемонске киселине, обрађиван са ацетанхидридом, кристализира и тали се код 280° уз распадање.

Покушали смо и декарбоксилурање α -елемонске, дихидро- α -елемонске и ацетил- α -елемонске киселине гријањем у вакууму 40 — 60 ступњева изнад талишта. На сличан начин су А. Winterstein и G. Stein¹⁾ декарбоксилурали олеанолну и босвелинску киселину.

Код елеми киселина није успјело одцепљење CO_2 . Киселине дестилирају и сублимирају непромијењене. α -Елемонска киселина сублимира у вакууму код температуре талишта (280°) у дугачким иглицама. Дихидро- α -елемонска киселина сублимира већ код обичног тлака. Сублимацијом добивене киселине имају 2 — 3° ниже талиште него киселине употребљене за сублимацију.

Експериментални дио

Диозонид α -елемонске киселине

3 г α -елемонске киселине (T_{281}°) отопи се у што мање кипућег хлороформа, охлади на 0° и уводи струја кисика (2 — 3 мјехура у секунди) која садржи око $0,2\%$ озона. За развијање озона је служио Бертелоов апарат за озонизацију, Румкорфов индуктор и батерија акумулатора ($8V$, $2A$). Кисик је сушен са концентрованом сумпорном киселином. Озонизација је код 0° трајала 9 сати. Иза тога је $\frac{3}{4}$ хлороформа отпарено у вакууму код 25° , а сирупастом остатку је додан дво-струки волумен петролетера. Остатак се уз мијешање скрутне у потпуно бијели грудаст талог који се филтрира, пере са мало петролетера и суши у вакуумексикатору. Тали се код 80° уз распадање. Beilstein-ова реакција на халогене је негативна.

Хлороформ за озонизацију мора бити сух и без алкохола. На исти начин приређени су и остали озониди.

За анализу сушена је супстанција у вакууму над сумпорном киселином.

3,750 мг супст.:	8,99 мг CO_2	и	2,91 мг H_2O
3,056 мг „:	7,35 мг CO_2	и	2,48 мг H_2O
$\text{C}_{80}\text{H}_{46}\text{O}_9$ (550,4) теор.:	C: 65,41%	H: 8,43%	
нађ.:	65,37%	8,63%	
	65,58%	8,89%	

1) Ztschr. physiol. Chem. **202**, (1931), 222; **208**, (1932), 9.

Озонид дихидро α -елемонске киселине

1,2 г дихидро- α -елемонске киселине (Т296⁰) у 100 мл хлороформа озонира се као обично 7 сати.

За анализу је озонид сушен у вакууму над сумпорном киселином.

4,155 мг супст.:	10,75 мг CO ₂	и 3,49 мг H ₂ O
3,903 мг „	10,11 мг CO ₂	и 3,28 мг H ₂ O
C ₈₀ H ₄₈ O ₆ (504,4)	теор.: C: 71,37% H: 9,59%	
	нађ.:	70,56% 9,53%
		70,65% 9,40%

Озонид метилног етера α -елемонске киселине

0,5 г метилног етера α -елемонске киселине у 50 мл хлороформа озонизира се 3 сата.

За анализу је озонид сушен у вакууму над сумпорном киселином.

3,423 мг супст.:	8,69 мг CO ₂	и 2,81 мг H ₂ O
C ₈₁ H ₅₀ O ₇ (534,4)	теор.: C: 69,61% H: 9,43%	
	нађ.:	69,16% 9,19%

Озонизација γ -елемолске киселине

Суспензија од 0,3 г γ -елемолске киселине у 50 мл хлороформа озонизирана је 2 сата код 20⁰. Одмах у почетку излази озон из хлороформа а γ -елемолска киселина остаје непромењена.

Каталитичко хидрирање диозонида α -елемонске киселине

2,5 г диозонида α -елемонске киселине отопи се у 50 мл алкохола и хидрира се код обичне температуре са водиком уз 0,1 г PtO₂ као катализатор. За $\frac{1}{2}$ часа потрошено је око 250 мл водика. Толико треба у овоме случају за хидрирање једне озонидске групе. Слиједећих 250 мл водика је потрошено за 8 сати. Иза хидрирања се алкохолна отопина излије у воду и настали талог одфилтрира. Тако цијепани озонид је потпуно бијела супстанција која не даје више са KJ реакцију на озониде.

За хидрирање се може узети 96% или апсолутни алкохол, или концентрована оцтена киселина. Озониди који се хидрирају треба да су потпуно чисти и без хлорних онечишћења. Иначе је цијепање озонида на овај начин непотпуно.

На исти начин су хидрирани у алкохолу озониди дихидро- α -елемонске киселине и дихидро- β -елемонске киселине.

2,4-Динитрофенилхидразони цијепаних озонида

2 г каталитички цијепаног диозонида α -елемонске киселине у 80 мл алкохола гријано је 5 минута са 1 г 2,4-динитрофенилхидразина у 100 мл алкохола и још 2 минуте са 1 мл концентроване HCl. Даље обрађивање је као код пријашњих хидразона.

На исти начин су приређени хидразони каталитички цијепаног озонида дихидро- α -елемонске, β -елемонске и дихидро- β -елемонске киселине, с том разликом да је алкохолна отопина цијепаног озонида иза хидрирања одфилтрирана од платине и одмах гријана са алкохолном отопином 2,4-динитрофенилхидразина.

Омјер озонид — реагенс био је увјек 2:1.

Кроматографирање хидразона цијепаних озонида

Отопина од 1 г 2,4-динитрофенилхидразона цијепаног диозонида α -елемонске киселине у 200 см бензола кроматографирана је на активираној миловци (3x30 мл). Затим је испран кроматограм са 100 мл чистог бензола. Кроматограм сачињавају два слоја. Горњи је смеђ, а дољњи жут и два пута дужи од горњег. Ступац миловке је извађен из цијеви а оба слоја су механички одијељена и екстрахирана са етилацетатом. Из екстракта горњег слоја се са петролетером обори хидразон цијепаног озонида. Из екстракта дољњег слоја искристализира реагенс. Талиште му је 192°; помијешан са чистим реагенсом не даје депресије, топи се у разријеђеној HCl.

На исти начин су обрађени и 2,4-динитрофенилхидразони цијепаних озонида дихидро- α -елемонске, β -елемонске и дихидро- β -елемонске киселине.

Кроматограм је у свим случајевима имао 2 слоја. Из горњег је увијек изолиран хидразон цијепаног озонида, из дољњег реагенс.

Хидразони цијепаних озонида су жуте пјесковите супстанциије које не кристализирају. По анализама се види да су монохидразони.

За анализу сушена је супстанција у вакууму над сумпорном киселином.

2,4-динитрофенилхидразон каталитички хидрираног диозонида α -елемонске киселине.

3,156 мг супст.: 7,81 мг CO_2 и 2,15 мг H_2O
 4,920 мг „ 0,339 мл N_2 T: 23° P: 741 мм
 $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_{10}\text{N}_4$ (698,4) теор.: C: 61,85% H: 7,21% N: 8,39%
 нађ.: 60,58% 6,84% 9,12%

2,4-динитрофенилхидразон каталитички хидрираног озонида дихидро- α -елемонске киселине.

4,288 мг супст.: 10,21 мг CO_2 и 2,89 H_2O
 3,972 мг „ 0,319 мл N_2 T: 23° P 741 мм
 $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{N}_4$ (668,4) теор.: C: 66,14% H: 7,84% N: 8,37%
 нађ.: 64,91% 7,54% 9,03%

2,4-динитрофенилхидразон каталитички хидрираног триозонида β -елемонске киселине.

3,815 мг супст.: 8,16 мг CO_2 и 2,21 мг H_2O
 4,275 мг „ 0,290 мл N_2 T: 23° P: 741 мм
 $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_{12}\text{N}_4$ (730,4) теор.: C: 59,15% H: 6,90% N: 6,83%
 нађ.: 58,33% 6,48% 7,63%

2,4-динитрофенилхидразон каталитички хидрираног диозонида дихидро- β -елемонске киселине.

3,552 мг супст.: 7,87 мг CO_2 и 2,23 мг H_2O
 4,387 мг „ 0,376 мл N_2 T: 23° P: 471 мм
 $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{N}_4$ (700,4) теор.: C: 61,68% H: 7,48% N: 7,99%
 нађ.: 60,43% 7,02% 8,74%

Цијепање озонида са водом

2 г диозонида α -елемонске киселине гријано је на отвореном пламену 3 сата са 300 мл воде. Дестилату је додана zasiћена отопи́на 2,4-динитрофенилхидразина у 2п HCl . Исталожило се 40 мг жутог кристалиничног хидразона са талиштем 110°. И након прекристализације из алкохола није био идентичан са 2,4-динитрофенилхидразоном ацеталдехида.

Исте количине жутих хидразона добивене су и озонизацијом чистог хлороформа (опраног водом и сушеног са CaCl_2). 50 мл CHCl_3 озонизирано је 4 сата и промућкано са 50 мл воде. Из воде се додатком отопине реагенса у 2п HCl исталожила мала количина хидразона.

Цијепање озонида са CrO_3

У суспензију од 3 г ситно смрвљене ацетил- α -елемонске киселине у 30 мл концентроване оцтене киселине, дестилиране преко CrO_3 , увођена је полага́на струја кисика која садржи 0,2% озона. Суспензија се отопила иза 12 сати озонирања.

Након тога је кроз отопину пуштена кратко вријеме струја кисика да истјера сувишни озон. Отопини је затим додано 0,9 г CrO_3 у 5 мл воде. Након 48 сати стајања код собне температуре смјеса је излита у 100 мл 10% NaCl , и екстрахирана са смјесом етера и етилацетата (1:1). Смјеса етера и етилацетата је прана са 10% NaCl и сушена са CaCl_2 . Отапало се одестилира а зеленкаста аморфна маса се куха $\frac{1}{2}$ сата са сувишком анхидрида оцтене киселине. Затим се анхидриду оцтене киселине дода толико петролетера да се у њему отопи сав анхидрид. Неотопљена остају углавном кромна онечишћења. Охлађивањем петролетера излучи се опет слој анхидрида оцтене киселине из којега искристализира скоро потпуно бијела супстанција у дугољастим шестеространим плочицама. Након три прекристализације из анхидрида оцтене киселине тали се супстанција код 265° .

10 мг отопљено у 0,5 CHCl_3 , и додано 0,5 мл 10% отопине тетранитрометана у CHCl_3 , не даје жуто обојење.

За анализу сушена је супстанција 1 сат у вакууму код 140° .

3,749 мг супст.:	9,78 мг CO_2	и 3,02 мг H_2O
3,235 мг „	8,45 мг CO_2	и 2,56 мг H_2O
$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ (502,4) теор.:	C: 71,65%	H: 9,24%
нађ.:	71,32%	9,03%
	71,24%	8,86%

Титрација: 5,520 мг супстанције отопљено у 20 мл неутрализираног алкохола троши уз фенолфталейн као индикатор $1,15 \frac{n}{100}$ NaOH .

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ (502,4) теор.:	COOH 8,96%
нађ.:	9,37%

Молекуларна тежина израчунана из титрације нађ.: 480, теор.: 502,4.

2,4-динитрофенилхидразон са CrO_3 цијепаног озонида α -елемонске киселине кристализира након кухања са анхидридом оцтене киселине. Након двије прекристализације из анхидрида оцтене киселине тали се код 280° уз распаѓање.

Покушај декарбоксилирања елеми киселина

α -елемонска киселина је гријана у вакууму код $320\text{--}350^\circ$ (алуминијски блок). Сублимат је отопљен у бензолу и мућкан са засићеном отопином Ba(OH)_2 . Код тога се излучи аморфна

баријева сол α -елемонске киселине. У бензолу није било неутралних твари. На исти начин је утврђено да нема неутралних твари ни у остатку иза сублимације.

Под истим увјетима није ни код ацетил- α -елемонске киселине одцјеplен CO_2 .

Примљено 15 фебруара 1946 год.

Извод

Да би се што боље упознао степен незасићености киселине елеми смоле приређени су озонида α -елемонске, дихидро- α -елемонске и метилног етера α -елемонске киселине. Анализе озонида показале су да се у α -елемонској киселини налази 1 обична и 1 латентна двострука веза, док у дихидро- α -елемонској и метилном етеру α -елемонске киселине има само 1 латентна двострука веза. γ -Елеми киселина показала се као потпуно засићена, јер није давала озонид а ни са тетранитрометаном не даје жуто обојење, те по свој прилици нема ни латентног двоструког веза.

Озонизирани латентни двоструки вез α -елемонске киселине цепа се код каталитичког хидрирања око 15 пута спорије од активног озонизираног двоструког веза.

Од каталички хидрираних озонида α -елемонске, дихидро- α -елемонске, β -елемонске и дихидро- β -елемонске киселине приређени су 2—4-динитрофенилхидразони и чишћени кроматографском анализом. Анализе и кроматограми тих хидразона показују да се молекула α - и β -елемонске киселине није поцепала, те да су према томе двоструке везе у прстеновима.

Цепање озонида α -елемонске киселине са водом и изолација ацеталдехида по пропису Bauer-a и Dimokostoulas-a није успела.

Цепањем озонида ацетил- α -елемонске киселине са CrO_3 и обрађивањем насталог продукта са анхидридом оцтене киселине добијен је кристалиничан спој, чије анализе одговарају пирокетону ацетил- α -елемонске киселине.

Декарбоксилирање α -елемонске киселине није успело. Примећено је међутим да α -елемонска и дихидро- α -елемонска киселина непромењена сублимира код температуре талишта.

Zusammenfassung

Zur Kenntnis der Doppelbindungen in Elemensäuren

von

Miloš Mladenović und Krešimir Balenović

Aus Analysen der Ozonide der α -Elemensäure, Dihydro- α -elemensäure und dem Methyläther der α -Elemensäure wurde auf das Vorhandensein von einer aktiven und einer latenten Doppelbindung bei der α -Elemensäure geschlossen. Die γ -Elemensäure erwies sich gegen Ozon vollkommen gesättigt, und enthält auch keine latente Doppelbindung. Bei der katalytischen Hydrierung wird die ozonisierte latente Doppelbindung etwa 15 mal langsamer gespalten als die ozonisierte aktive Doppelbindung.

Es wurden 2-4-Dinitrophenylhydrazone der katalytisch hydrierten Ozonide der α -Elemensäure, Dihydro- α -Elemensäure, β -Elemensäure und Dihydro- β -elemensäure dargestellt und chromatographisch gereinigt. Die Analysen und die Chromatogramme dieser Hydrazone zeigen daß die Molekel der α - und β -Elemensäure nicht gespalten wurden und die Doppelbindungen höchstwahrscheinlich an dem Ringe sitzen.

Die Spaltung des Ozonids der Acetyl- α -elemolsäure mit Chromsäure und Behandeln des Produktes mit Essigsäureanhydrid lieferte ein kristallinisches Produkt, dessen Analysen auf die Bildung eines Pyroketons der Acetyl- α -elemolsäure schließen lassen.

Die Versuche der Dekarboxylierung der α -Elemensäure und der Dihydro- α -elemensäure schlugen fehl. Beide Produkte sublimierten bei der Schmelztemperatur unzersetzt.

Aus dem chem. Institut der Universität Zagreb.

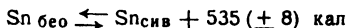
Промене реакционе топлоте енантиоморфне трансформације белог у сиви калај са температуром

ОД
С. Јовановића

У првом издању популарног уџбеника физичке хемије од J. Eggert-a на 275 страни наводи се да је по Brönsted-u на 19° С реакциона топлота



Ово је нетачно. По Brönsted-u¹⁾ је реакциона топлота ове трансформације на преображајној тачки, коју он узима на 19° С, 541 кал, а директно је експериментално одредио на $t=0^\circ$ С и нашао да је 532 кал. Горње тврђење међутим није омашка, већ тачно преписан навод Lange-a²⁾, који се позива на поменути Brönsted-ов рад. Lange није објаснио због чега узима 522,5 кал када се ова вредност уопште не налази у наведеном раду. Свакако је ово и Eggert приметио, јер је у каснијим издањима учињена исправка. Тако се у 6 издању, од 1944 год., налази на стр. 395 да за преображајну температуру, која је блиска собној температури, важи



али нема никаквог објашњења како је нађена ова вредност.

Даље на стр. 396 истог издања стоји да је површина између кривих које претстављају промене атомске топлоте са температуром код белог и сивог калаја и ординате подигнуте за $T=292^\circ$ изражена у калоријама 149. Када се ове криве нацртају и одреди површина, добива се мања вредност. Lange налази да је она 136 кал.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 479 (1914).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 110, 343 (1924).

На истој страни дато је и да је $W_{292} = 525$ кал, а затим

$$W_0 = W_{292} - 149 = 386 \text{ кал}$$

Код *Lange*-а се налази

$$U_0 - U = 136 \text{ кал}$$

а он узима да је $-U = 522$ кал,

Ако је $W_{292} = 525$, а $W_0 = 386$, онда не може горе поменути површина бити 149 кал. Очевидно је овде нека омашка, али се не зна који су подаци тачни, а који погрешни.

Како је „Eggert“ код нас највише употребљавани уџбеник физичке хемије, а ове се грешке провлаче кроз сва издања и нарочито због тога што је преведен и на наш језик (сада се налази у штампи), сматрам да није некорисно да укажем на ове омашке које у великој мери отежавају разумевање овог лепог примера за одређивање зависности реакционе топлоте од температуре, као и за експериментално проверавање III става термодинамике.

Lange је мерио специфичке топлоте обеју модификација калаја до сасвим ниских температура и тиме је створена могућност да се помоћу *Kirchhoff*-љевог става израчуна хипотетична реакциона топлота на апсолутној нули W_0 ове енантиоморфне трансформације, ако нам је позната сем овог још и реакциона топлота W_T за неку коју било температуру.

У таб. 1 дате су све вредности које је *Lange* нашао, сем тога и одговарајуће вредности у сантиметрима, када се за 1 кал $\times$ степен⁻¹ узму 2 см за атомску топлоту, а за температуру за 20° 1,4 см, у којој је размери цртан дијаграм на сл. 1.

На сл. 1 претстављене су промене атомских топлота обеју модификација са температуром. Ординате су атомске топлоте и то, као што је речено, 1 кал $\times$ степен⁻¹ = 2 см, а по апсциси преношена је температура, 20° = 1,4 см.

По *Kirchhoff*-у је температурски коефицијент реакционе топлоте раван разлици специфичких топлота пре и после реакције. Ако означимо специфичке топлоте са C_p и C_k , где индекс p означаје почетак (у овом случају је C_p атомска топлота белог калаја) а k крај реакције (овде је C_k атомска топлота сивог калаја), тада је

$$\frac{dW}{dT} = C_p - C_k$$

Таб. 1

Б е л и к а л а ј				С и в и к а л а ј			
Температура		Атомска топлота		Температура		Атомска топлота	
степ. апс.	у диа-граму см.	кал х степ — 1	у диа-граму см	степ. апс.	у диа-граму см	кал х степ — 1	у диа-граму см
22,4	1,57	1,27	2,54	15,5	1,09	0,599	1,20
26,9	1,88	1,87	3,74	18,2	1,27	0,755	1,51
32,7	2,29	2,48	4,96	22,35	1,56	1,056	2,11
40,9	2,86	3,04	6,08	26,8	1,88	1,375	2,75
42,5	2,98	3,21	6,42	31,5	2,21	1,675	3,35
48,0	3,36	3,53	7,06	37,3	2,61	2,000	4,00
56,7	3,97	4,06	8,12	44,9	3,14	2,36	4,72
92,5	6,48	5,21	10,42	52,3	3,66	2,80	5,60
101,1	7,08	5,40	10,80	59,3	4,15	3,14	6,28
286,3	20,04	6,27	12,54	69,5	4,87	3,67	7,34
9,6	0,67	0,206	0,41	92,5	6,48	4,42	8,84
10,6	0,74	0,266	0,53	102,6	7,18	4,73	9,46
11,72	0,82	0,346	0,69	283,7	19,86	6,13	12,26
12,64	0,89	0,435	0,87				
13,31	0,93	0,477	0,95				

или

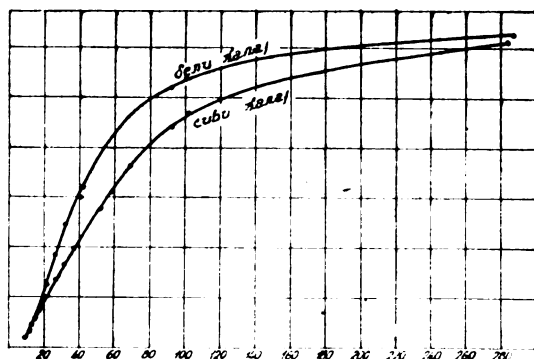
$$W_T - W_0 = \int_0^T (C_p - C_k) dT$$

$(C_p - C_k)dT$ је исечак површине омеђен обема кривим и две-ма бесконачно блиским ординатама, а $\int_0^T (C_p - C_k)dT$ је збир свих бесконачно малих исечака површине од 0 до T , тј. површина омеђена са обе криве, апсолутном нулом и ординатом код T .

Ради лакшег израчунавања ове површине нацртан је дијаграм на сл. 2. Ординате на овом дијаграму су разлике специфичких топлота на истој температури (исечак који дају обе криве на истој ординати), $C_p - C_k$, узетих са сл. 1; само су размере промењене: код ордината је $1 \text{ кал} \times \text{степен}^{-1} = 10 \text{ см}$; температуре су преношене по апсиси и то $20^\circ = 1 \text{ см}$.

Површина омеђена кривом $C_p - C_k$, ординатом температуре T и апсцисом је $\int_0^T (C_p - C_k)dT$ а налази се када се

цела површина подели на већи број трапезоида чије су две стране две ординате, трећа страна крива $C_p - C_k$, а четврта



Сл. 1

страна је апсциса. Површина сваког од ових трапезоида се израчуна, саберу површине свих трапезоида и тако нађена површина у см^2 прерачуна се у калорије.

$$1 \text{ кал} \times \text{степ}^{-1} = 10 \text{ см}; 20^0 = 1 \text{ см}$$

$$1 \text{ кал} \times \text{степ}^{-1} \times 20 \text{ степ} = 20 \text{ кал} = 10 \text{ см} \times 1 \text{ см} = 10 \text{ см}^2$$

$$20 \text{ кал} = 10 \text{ см}^2; 1 \text{ см}^2 = 2 \text{ кал.}$$

Према томе треба површину нађену у см^2 помножити са 2 да би се добила вредност у калоријама.

Таб. 2

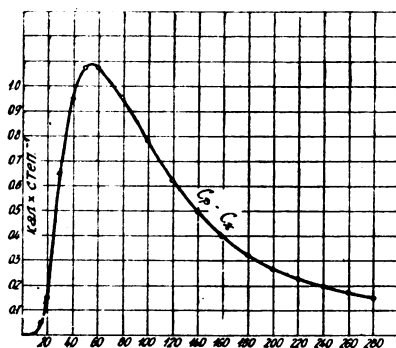
Температура $T_1 - T_2$	$\int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_k) dT$ у см^2	$\int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_k) dT$ у кал	Температура 0—T	$\int_0^T (C_p - C_k) dT$ у кал
1	2	3	4	5
0—20	0,3	0,6	0—20	0,6
20—30	2,2	4,4	0—30	5,0
30—40	4,0	8,0	0—40	13,0
40—50	5,1	10,2	0—50	23
50—60	5,4	10,8	0—60	34
60—80	10,3	20,6	0—80	55
80—100	8,8	17,6	0—100	72

1	2	3	4	5
100—120	7,0	14,0	0—120	86
120—140	5,6	11,2	0—140	97
140—150	2,4	4,8	0—150	102
150—160	2,1	4,2	0—160	106
160—180	3,6	7,2	0—180	114
180—200	3,0	6,0	0—200	120
200—220	2,5	5,0	0—220	125
220—240	2,1	4,2	0—240	129
240—273	3,0	6,0	0—273	135
273—292	1,4	2,8	0—292	138

Диаграм на сл. 2 подељен је на већи број исечака. У таб. 2 дате су површине сваког исечка како у cm^2 , тако и у калоријама. Површина неког исечка је $\int_{T_1}^{T_2} (C_P - C_K) dT$, а њихов збир $\int_0^T (C_P - C_K) dT$.

Из таб. 2 се види да је $\int_0^{292} (C_P - C_K) dT = 138$ кал. Ово је у сагласности с Lаnge-овом вредношћу од 136 кал, те је према томе 149 кал, вредност коју даје Eggert, погрешна.

Lаnge се за израчунавање W_0 служи реакционом топлотом за $T = 292$. Brönsted је директно одредио само реакциону топлоту на 0°C , а ову на 292° израчунао помоћу Kirchhoff-овог става. Она је и ако експериментално, ипак индиректно



Сл. 2

одређена и због тога је мање поуздана. Треба дакле рачунати са $W_{273} = 532$ кал. Са овом вредношћу и $\int_0^{273} (C_P - C_K) dT = 135$ кал по таб. 2 налази се

$$W_o = W_T - \int_0^T (C_p - C_k) dT$$

$$W_o = 532 - 135 = 397 \text{ кал}$$

Према овом је вредност $W_o = 386$ кал коју даје Egge rt погрешна.

Када је познато W_o , може се израчунати W_T за свако T за које је познат $\int_0^T (C_p - C_k) dT$. У таб. 3 израчунато је W_T за разне температуре помоћу обрасца

$$W_T = 379 + \int_0^T (C_p - C_k) dT$$

Вредности за интеграл узете су из таб. 2.

Таб. 3

T	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°	120°
W_T	398	402	410	420	431	452	469	483
T	140°	160°	180°	200°	220°	240°	273°	292°
W_T	494	503	511	517	522	526	532	535

Одавде се види да $W_{292} = 535$ кал није штампарска грешка, већ да је израчунато из Lange-ових мерења. Погрешно је међутим употребити овај податак за израчунавање W_o , јер је он добивен помоћу познате W_o . Податак $W_{292} = 525$ кал је дакле обична омашка.

Овим би овај рад био завршен. Али оба напред поменућа рада извршена су да се експериментално провери III став термодинамике. Lange међутим тврди да је Brönsted дошао до позитивног резултата углавном због сасвим произвољне екстраполације атомских топлота од 80° до апсолутне нуле, јер није могао да ради од те температуре на нижим температурама. Lange је употребио погрешну реакциону топлоту, додуше разлика није велика, она је реда величине обичних отступања при калориметријским одређивањима. Циљ овог рада није исправљање бројних вредности, што већ и због других разлога

не би имало смисла, на шта ћу се још вратити, већ исправљање омашке у једном врло много употребљаваном уџбенику, да би се тиме олакшао рад нашим студентима. Због истог разлога и потпуности ради настављам рачун за експериментално проверавање III става термодинамике.

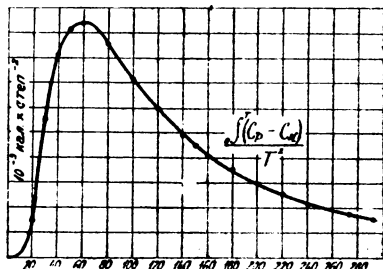
Потребно је одредити вредност $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) dT$ за више температура. Овај се интеграл графички одређује тако што се са $\frac{\int_0^T (C_p - C_k) dT}{T^2}$ као ординатама и одговарајућим температурама, нацрта дијаграм. Вредности овог интеграла за разне температуре дате су у таб. 4. Вредности $\int_0^T (C_p - C_k) dT$ узете су из таб. 2.

На сл. 3 је дијаграм нацртан са ординатама $\frac{\int_0^T (C_p - C_k) dT}{T^2}$

при чему је $1 \times 10^{-3} \text{ кал} \times \text{степ}^{-2} = 1 \text{ см}$. На апсциси је $20^\circ = 1 \text{ см}$; према томе $1 \text{ см}^2 = 1 \times 10^{-3} \text{ кал} \times \text{степ}^{-2} \times 20 \text{ степ} = 2 \times 10^{-2} \text{ кал} \times \text{степ}^{-1} = 2 \times 10^{-2} \text{ Cl (Clausius)}$. Површине су израчунате као горе и дате су у таб. 5.

Сада се може одредити и слободна енергија, тј. афинитет ове реакције, помоћу једначине:

$$A = W_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) dT$$



Сл. 3

У таб. 5 дате су вредности како за $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) dT$ тако и за A добивене из горњег обрасца.

На сл. 4 нацртане су криве са подацима за W из таб. 3 и подацима за A из таб. 5, а претстављају промене реакционе и слободне енергије са температуром.

Преображајна тачка је она температура на којој се реакција не одиграва без довођења или одвођења енергије ни у

Таб. 4

Температура 0—T	$\int_0^T (C_p - C_k) dT$ у кал	$\frac{\int_0^T (C_p - C_k) dT}{T^2}$ у кал х степ ⁻²
0—20	0,6	$1,5 \times 10^{-3}$
0—30	5	$5,55 \times 10^{-3}$
0—40	13	$8,15 \times 10^{-3}$
0—50	23	$9,2 \times 10^{-3}$
0—60	34	$9,45 \times 10^{-3}$
0—80	55	$8,6 \times 10^{-3}$
0—100	72	$7,2 \times 10^{-3}$
0—120	86	6×10^{-3}
0—140	97	$4,95 \times 10^{-3}$
0—150	102	$4,55 \times 10^{-3}$
0—160	106	$4,15 \times 10^{-3}$
0—180	114	$3,6 \times 10^{-3}$
0—200	120	$3,0 \times 10^{-3}$
0—220	125	$2,6 \times 10^{-3}$
0—240	129	$2,2 \times 10^{-3}$
0—273	135	$1,8 \times 10^{-3}$
0—292	138	$1,6 \times 10^{-3}$

једном правцу. Обе се модификације налазе у равнотежи, нема афинитета: $A = O$.

Преображајну тачку одређујемо графичком екстраполациом тако што криву A продужујемо све дотле док не сече апсцису. Ако се овако одређена преображајна температура

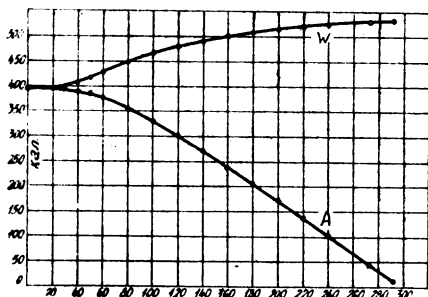
шодудара са експериментално одређеном преображајном тачком, Nernst-ов став је доказан, јер је крива А цртана помоћу обрасца који је изведен употребом овог става.

Тако продужена крива А сече апсцису код $T = 299^{\circ}$.

Када се на сл. 3 продужи крива до $T = 299^{\circ}$ и тако екстраполациом одреди

$$\int_0^{299} \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) = 1,324 \text{ Cl}$$

и ова вредност унесе у горњу једначину за А, добива се за $T = 299^{\circ}$ $A_{299} = 0$.



Сл. 4

Таб. 5

Темпе- ратура од—до	$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) \cdot dT$		Тем- пера- тура од—до	$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) \cdot dT$		Тем- пера- тура	$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_k) \cdot dT$		А у кал
	у см ²	$\begin{matrix} \text{у } 10^{-2} \\ \text{кал х} \\ \text{степ}^{-1} \end{matrix}$		$\begin{matrix} \text{у } 10^{-2} \\ \text{кал х степ}^{-1} \end{matrix}$	у калоријама				
0— 20	0,4	0,8	0— 20	0,8	20	0,16	397		
20— 30	1,7	3,4	0— 30	4,2	30	1,3	396		
30— 40	3,5	7,2	0— 40	11,4	40	5	392		
40— 50	4,4	8,8	0— 50	20,2	50	10	387		
50— 60	4,7	9,4	0— 60	29,6	60	18	379		
60— 80	9,1	18,2	0— 80	47,8	80	38	359		
80—100	7,9	15,8	0—100	63,6	100	64	333		
100—120	6,6	13,2	0—120	76,8	120	92	305		
120—140	5,5	11,0	0—140	87,8	140	123	274		
140—160	4,6	9,2	0—160	97	160	155	242		
160—180	3,8	7,6	0—180	104,6	180	188	209		
180—200	3,3	6,6	0—200	111,2	200	222	175		
200—220	2,8	5,6	0—220	116,8	220	257	140		
220—240	2,4	4,8	0—240	121,6	240	292	105		
240—273	3,3	6,6	0—273	128,2	273	350	47		
273—292	1,6	3,2	0—292	131,4	292	384	13		

Brönsted налази потпуно слагање израчунате преображајне тачке са стварно нађеном (међутим не каже откуда му је тај податак) и то $T = 292^{\circ}$, Lange налази да је $T = 295^{\circ}$, ја са коригованим рачуном налазим још веће отступање од теорије: $T = 299^{\circ}$.

E. Cohen и K. D. Dekker¹⁾ нашли су да је преображајна температура $T = 286^{\circ}$, као и друге атомске топлоте у близини те температуре. Они су мишљења да се може приписати случају ако су отступања мања, јер не постоји никакав критеријум за физичку чистоћу испитиваног материјала. Ја бих овоме додао да разлика од 13° између овде израчунате вредности и оне која је експериментално нађена вероватно потиче отуда што је Lange на обичној температури одредио атомску топлоту метастабилној смеси непознатог састава.

И ако би слагање са експериментално нађеном преображајном тачком требало да буде боље, ипак се сме закључити да је III став термодинамике експериментално и у овом случају потврђен.

Извод

Кроз сва издања уџбеника физичке хемије J. Eggert-а провлаче се неке омашке при израчунавању температурске зависности реакционе топлоте енантиоморфне трансформације белог у сиви калај. Ове омашке у великој мери отежавају рад студената. Оне су овде исправљене.

Нађено је:

1. Да је вредност интеграла $\int_0^{292} (C_k - C_p) dT = 138$ кал у до-
број сагласности са Lange-ом, који налази за овај интеграл 136 кал; према томе је у поменутом уџбенику 149 кал нетачно.
2. Да је $W_{292} = 397$ кал, а не 386 кал, колико дају и Lange и Eggert.
3. Да је од две вредности које наводи Eggert за реакциону топлоту $W_{292} = 535 \pm 8$ кал и $W_{292} = 525$ кал прва вредност тачна и да је израчуната из Lange-ових мерења.
4. Израчуната је из Lange-ових мерења и преображајна тачка и нађено је да је $T = 299^{\circ}$.

Хемијски институт природно математичког факултета Универзитета у Београду.

Примљено 15. 9. 1947.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 127, 178 и 183 (1927).

Summary

On the change of heat of reaction of the enantiomorphic transition of white tin into gray with temperature

by

S. Jovanović

Certain mistakes in the calculation of the change of heat of reaction of the enantiomorphic transitions of white tin into gray with temperature, found in all the editions of the popular textbook of physical chemistry by J. Eggert, are discussed.

It has been found that:

1. The value of the integral $\int_0^{292} (C_p - C_k) dT$ is equal to 138 cal, in good agreement with Lange, who finds for this integral 136 cal; the value of 149 cal given in the mentioned textbook is, therefore, not correct.

2. W_{292} is equal to 397 cal and not 386 cal, as given both by Eggert and Lange.

3. Of the two values for the heat of reaction given by Eggert, $W_{292} = 535 \pm 8$ cal and $W_{292} = 525$ cal, the former is correct and is based on Lange's measurements.

4. From Lange's measurements the transition temperature has been calculated and is found to be 299° K.

РЕФЕРАТИ

Нов индикатор за јодометрију

Сви аналитичари знају да скроб није идеалан индикатор за јод и да његови недостаци не могу да се избегну и ако се употреби такозвани растворни скроб. Главни недостаци скроба су:

1. слаба растворљивост у хладној води,
2. нестабилност његових водених дисперзија — брзо се ствара пахуљаста талог разграђеног скроба,
3. са јодом ствара у води нерастворан комплекс, што искључује његову употребу у почетку титрације,
4. „померање“ прелаза, нарочито изражено при раду са разблаженим растворима.

Peat, Bourne и Thrower (Nature, 159, 810 (1947), су испитали гликолне етре скроба и његових примеса, амилозе и амилопектина. У току тих радова наишли су на дериват који се показао ванредно погодан као индикатор за јодометрију. Тај дериват је натриумова со једне гликолне киселине скроба, са односом:

молекули гликолне киселине : молекулима глукозе = 1 : 10

Овај дериват назван „натријум-гликолат скроба (1:10)“ обоји се од јода скоро исто тако јакو као и сам скроб, а као индикатор за јодометрију не показује ниједан од горе наведених недостатака. То је бели прах који није хигроскопан и лако се раствара у хладној води дајући бистар раствор. Једина особина којом је ограничена његова концентрација његових раствора у хладној води је вискозитет тога раствора. Пошто се супстанца не разграђује, раствори су стабилни и остају бистри. Гликолати не стварају са јодом у води нерастворне комплексе, стога овај индикатор може да се употреби ма у коме стадијуму титрације. Прелаз је врло оштар, са вишком јода боја је зелена, као у почетку титрације са тиосулфатом, а у току титрације — смањењем концентрације јода, боја се постепено мења према чисто плавој, постајући интензивна пред сам прелаз. Овај прелаз може оштро да се репродукује и није опажено никакво померање прелаза, чак ни код јако разблажених раствора.

Као индикатор, натриум-гликолат скроба је погоднији него скроб за све јодометриске титрације, као на пр. при одређивању шећера по Шефер-Хартман-у или Шомођи-у, као и при одређивању бакра односно арсена.

Добијање индикатора. У 160 мл воде размути се 10 грама скроба, помеша се са 30 мл 50%-ног раствора NaOH. При температури од 50°C смеси се полако додаје 5 грама натријум монохлорацетата, раствореног у 20 мл воде. После неутрализовања сирћетном киселином, раствор се диализира 3 дана са текућом водом у кесици од целофана. Затим се натриум-гликолат скроба таложи из раствора додатком алкохола у вишку, а чишћење се заврши екстраховањем воденим алкохолом (10:90 по запремини) у сокслету. Количина гликолне киселине се одреди таложењем као бакрова или сребрна со.

А. Хоровиц

Силика-гел у техници

Силика-гел су као средство за адсорпцију створиле и увеле у широку примену потребе хемиске индустрије најновијег времена. С техничке стране W. A. Patrik је у својој дисертацији¹⁾, из 1914 године, дубоко проучио процесе његова постанка, као и његове особине. Радове из ове области је још више проширио за време прошлог светског рата, тражећи најповољније особине силика-гела за гас маске, када су се оне као акутан проблем онога времена појавиле.

Сув силика-гел је безбојна, провидна стакласта маса. Адсорбујући воду замути се, прелазећи у масу сличну кречу, која даљим примањем воде постаје опет безбојна, слична зрнима кварца. Обезводњавањем гела, пошто је реакција реверсивна, прелазе се исте фазе само обрнутим редом. Стављен на језик, безводни гел се лепи, развијајући доста велику количину адсорпционе топлоте. Потопи ли се у неку течност, нарочито слабо закисељену воду, интензивно је упија, уз јасан шум распадајући се истовремено²⁾.

Технички силика-гел се израђује у зрнима 2—4 мм пречника, која се под притиском лако здробе у прах. Величина поре износи око 10⁻⁷ см. Влажни силика-гел нема адсорпционих способности за гасове и паре. Као и сви други адсорбенси, утолико боље адсорбује уколико је температура рада нижа, чиме се при регенерацији служи, ослобађајући га практично адсорбованих пара и гасова загревањем на температури од 120—400°C. Изнад ове температуре мења се структура гела, при чему се губе његове адсорпционе способности³⁾.

По свом хемиском саставу технички силика-гел је силицијум-диоксид (73,6—95,6% SiO₂) са 2,77—26,5% воде, поред мање количине нечистоће, која се у свим техничким сировинама налази. Три су пута којим се до овог техничког средства за адсорпцију може у индустрији да дође. Први и најзначајнији је процес преко натријум-силиката и минералне киселине, док су преостала два — хидролизом силицијумових једињења, и деловањем киселина на друге растворне и нерастворне силикате који се у природи сусрећу, — много ређи⁴⁾.

Захваљујући горњим поступцима у силика-гелу настају, после пажљивог испирања и сушења, отвори на место молекула и атома који су се у полазној сировини налазили, што чини да се спољна и „унутрашња“ површина енормно повећа, а што је неопходан услов за сваки адсорбент. Тако грам силика-гела има површину према F. Mayer-у⁵⁾ око 450 м², а C. Mantell наводи и 600 м².

Мада површина најбољих активних угљева (за гас маске), може да буде и већа од ове, ипак због својих изузетних особина, силика-гел се све више употребљава у хемиској индустрији. Ове за силика-гел тако значајне предности могу да се сведу на следеће три:

- а) силика-гел је хидрофилан,
- б) силика-гел се не може да оксидише,
- в) нарочите особине силика-гела.

а) Техника се обилно користи особином да силика-гел жудно привлачи воду и да је може да прими око 40%, од своје тежине рачунате на суву супстанцу, као и то да се загревањем лако регенерише. Он се

данас искључиво употребљава за сушење ваздуха и других гасова. Методе за сушење које су се раније употребљавале — јако хлађење или употреба хидроскопних једињења (KOH , CaCl_2 , H_2SO_4) далеко изостаје иза ове, и по свом ефекту, као и по економском моменту, који у техници сушења гасова игра значајну улогу. Док је ваздух, на пример, да би се осушио, потребно хладити на неколико десетина степени испод нуле, на скупоцениј осетљивој температури, дотле је довољно, да би се исти ефекат постигао, кроз колоне у којим се налази у танким слојевима распростра гел, само пропустити струју ваздуха. Јасно је да је сушење гаса смрзавањем или хидроскопним материјама које се тешко или никако не могу регенерисати може да буде до десет пута скупље од сушења гелом.

Већ одавно је познато да принос високих пећи може да варира до 3% само због различите влажности ваздуха који се у њу дува. Ово сезонско колебање приноса, као и колебање квалитета гвожђа, потпуно се избегава и чини продукцију независном од времена инсталацијом за сушење силика-гелом. Висока температура у рударским окнима много се боље подноси у атмосфери са нижом релативном влажношћу, због чега је силика-гел и ту нашао примене. И рудничка возила, као и апарати који раде са компримованим ваздухом, примају га претходно осушеног преко гела, чиме, не само да се водови и алат штите од корозије, него долази и до уштеде, јер се омогућава експанзија и са мањим пуњењима.

Силика-гел се употребљава за сушење у свим гранама индустрије где се мора водити рачуна о влази ваздуха, као у индустрији вештачког ђубрива, животињих намирница, дувана, филмској индустрији итд. Силика-гел данас употребљавају и болнице, како би садржај водене паре у ваздуху болесничких соба могле по вољи регулисати. Најзад, и у овом рату силика-гел је одиграо значајну улогу: док су раније за транспорт преко мора осетљивих апарата и машинских делова, авионских мотора, топова, ови премазивани заштитним уљима, данас се око њих и у њих стављају врећице са гелом за сушење⁶⁾. Тако је отпадао-мучан посао око скидања заштитног слоја, који је за један авионски мотор износио до 100 радних часова.

б) Пошто је силика-гел у ствари силицијум — диоксид, хемиски необично постојано једињење, то овај адсорбент далеко премаша активни угаљ, нарочито када се ради са јаким оксидационим средствима. Гдегод се радило са процентуално малим количинама отпадних нитрозних гасова, као у процесу оловних соба, у производњи динамита, барута, целулоида, азотасте киселине, морао се поступак успоравати како би се што више гаса у процесу задржало а што мање невезаног у атмосферу избацило. Данас међутим, ти се гасови пуштају да одлазе из процеса у већој количини али се хватају гелом, чиме се с једне стране процес убрзава, а с друге хватају и оне количине које су раније сигурно пропадале.

Мада је регенерација силика-гела проста, ипак су се појавиле озбиљне тешкоће при раду са органским парама. Јер, поред ниско молекуларних једињења адсорбују се и високо молекуларна, која се уобичајеном регенерацијом не могу удаљити односно могу, али загревањем преко 600° С што уништава адсорпционе способности гела. Ово деликатно питање је са успехом решено патентом D. R. P. 560.462: Дувајући и преко најзагађенијег силика-гела загрејаног до 400° С хлор са ваздухом

или оксиде азота, сва органска једињења сагоре. Понављањем овога поступка враћа се гелу преко 90% од његове адсорпционе способности. Ради сигурности, при добијању најнижих притисака, при раду са течним ваздухом, не узима се више као адсорбент активан угаљ, него несагорљиви силика-гел.

в) Захваљујући својој великој површини и хемиској постојаности. силика-гел се употребљава као носач за катализаторе: превучен платином — у контактном процесу за добијање сумпорне киселине; превучен никлом — за хидрисуње масти; при добијању 100-октанског бензина; у синтези бутадиена за синтетичку гуму.

Пречишћавање и ослобађање катализаторских отрова из гасова који се употребљавају у каталитичким синтезама, а нарочито гасовитих једињења сумпора не може се данас ни замислити без силика-гела. С друге стране, предузећа која су због малог процента пуштала SO_2 у атмосферу и тровала је, употребом гела могу до те мере да га концентришу, да се из тих концентрација исплати техничка прерада овога гаса.

Силика-гелом се хватају паре растварача органске индустрије, а специјално бензола, угљен-тетрахлорида итд. Пречишћавање сировог бензола у бензол за моторе са унутрашњим сагоревањем омогућено је преко силика-гела, ради његовог селективног адсорпционог дејства на штетне диолефине и сумпорна органска једињења. Рафинација сирове нафте богате сумпорним једињењима била би немогућа да није силика-гела. Издвајање пара лаког бензина из природних гасова лако се постиже силика гелом.

Ево још неких од области у којима се силика-гел корисно употребљава⁷⁾: спрашен, као носилац отровних гасовитих материја и олигодинамичних катјона⁸⁾ за борбу противу штеточина и гамади; за чување експлозивних гасова, пошто минерални зидови овог адсорбенса одузимају велике количине топлоте, спречавајући локална адијабатска загревања која доводе до спонтаних експлозија; као маса за „пушење“ гумене робе; у медицини и косметички за уклањање влаге и мириса; у техници хлађења, за хладњаче са NH_3 и SO_2 ; у лабораторијама, за сушење; у науци, нарочито у биологији за издвајање ензима; за уклањање никотина из дуванског дима при пушењу⁹⁾ итд.

Имајући у виду наведене могућности, као и чињеницу да се овај адсорбент лако и јефтино регенерише: врелим ваздухом, воденом паром, електричним грејачима па чак и отпадним врелим гасовима, којима индустрија обилује, може се лако уочити његово место које у индустрији данас има, као и оно које ће имати у блиској будућности.

Инж. Кончар-Ђурђевић Слободан

ЛИТЕРАТУРА

I F. Krczil: *Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe*, Leipzig 1931. II F. Krczil: *Adsorptionstechnik*, Dresden 1935. III C. L. Mantell: *Adsorption*, New-York 1945.

1) W. A. Patrik: *Diss. Göttingen* 1914. 2) O. Ruff u. P. Mautner: Die aktiven Formen der Kieselsäure (das Silicagel) und deren Adsorptionsvermögen, *Zeit. ang. Chem.* **40**, 428 (1927). 3) Jones C. 1925, I, 2155. 4) F. Krczil: *Kolloidal-Zeit.* **77**, 146-152; **77**, 273-280 (1936). 5) F. Mayer: *Z. angew. Chem* **37**, 35 (1924). 6) R. L. Hockley: *Chem. metallurg. Engin.* **46**, 775-76. 7) O. Hefurth: Über die Verwendungsmöglichkeit von Kieselgel in der Praxis; *Zellwolle, Kunstseide, Seide*, **47**, 67-82 (1942). 8) F. P. 853811. 9) C. Pyriki: *Z. Lebensmittel* **78**, 476.

Из Српског хемиског друштва

Годишњи извештај

На дан 13 маја 1947 године одржана је редовна годишња скупштина Српског хемиског друштва у просторијама Техничког факултета у Београду, са следећим дневним редом:

1. Извештај Управног и Надзорног одбора;
2. Давање разрешнице Управном и Надзорном одбору;
3. Бирање нове Управе;
4. Измена друштвених правила;
5. Смернице будућег рада;
6. Разно.

Скупштини су присуствовали поред чланова изасланик Комитета за научне установе, Универзитет и високе школе, начелник одељења Неда Оклопција, и изасланик Друштва инжењера и техничара Србије, арх. Станко Мандић.

Скупштину је отворио Претседник Друштва др. А. Леко и предложио за претседника скупштине дипл. хем. Светолика Дреновца, за секретара инж. Слободана Радосављевића а за овераче записника дипл. хем. Миољуба Тодоровића и инж. Миру Арсенијевића. Скупштина је усвојила овај предлог.

Претседник је отварајући скупштину поздравио присутне и дао реч инж. Радомиру Вељковићу, секретару, да поднесе извештај о раду Друштва. Инж. Вељковић је у своме извештају саопштио да је Српско хемиско друштво, које је основано новембра 1897 године обуставило рад за време окупације. По Ослобођењу рад је обновљен према одлуци Министарства унутрашњих послова Србије И бр. 15430/45 од 30 XI 1945 године.

Од дана обнављања Управа је предузела кораке на организовању чланова, часописа и одржавању стручних предавања. У току прошле радне године Управа је одржала 9 седница у

заједници са Надзорним одбором и организовала 7 предавања са следећим темама:

1. Др. Алаксандар Дамански: О сумпорним једињењима толуола ксилола, нафталина и др.

2. Проф. Н. А. Пушкин: О границама течног и кристалног стања материје.

3. Др. инж. П. Тутунџић: Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда. I. Бакроносни лимонити источне Србије.

4. Проф. др. Р. Барта: Нови проналасци у индустрији цемента и стакла.

5. Проф. др. Л. Ружичка: О организацији хемиске лабораторије и циришке политехнике.

6. Инж. Д. Мушички: Паучљивост хлеба, узрок и сузбијање.

7. Комеморативна седница поводом стогодишњице рођења пок. др. Симе Лозанића.

У погледу издавања „Гласника Хемиског Друштва“ Управа се обратила и Президијуму Народне скупштине као и свим привредним Министарствима савезног и федералног значаја, да би могла добити субвенције за издавање истог. Пошто по буџету то није предвиђено, то је Технички факултет Универзитета у Београду преузео на себе да субвенционирше издавање „Гласника“.

Извештај о стању благајне поднео је друштвени благајник, инж. Зора Марковић, који гласи:

Примање:

од чланских улога и уписа	дин. 2.990.—
„ продаје часописа, чланских улога и уписа у 1947 „	875.—
Члански улог и упис 1947 год.	130.—
Свега динара	3.995.—

Издавања

Оглас у Службеним новинама о оснивању друштва	дин. 631.—
Разни ситни издатци по признаницама	„ 852.—
Свега динара	1.483.—

Рекапитулација:

Примљено	дин. 3.995.—
Издато	„ 1.483.—
У готову	дин. 2.512.—

У име Надзорног одбора поднео је извештај дипл. хем. Св. Дреновац а у име Редакционог одбора др. Р. Д. Живадиновић. „Гласник“ ће се делити члановима друштва бесплатно, за нечланове износи годишња претплата 120.— динара, а за студенте 80.— дин. годишње, односно 20.— дин. за сваки појединачни број. За иностранство одредиће висину годишње претплате Управни одбор у сагласности са Редакционим одбором.

Скупштина усваја једногласно све извештаје и даје разрешницу старој Управи.

Претседник колега Дреновац предлаже у кандидациони одбор за избор нове Управе друштва: др. Вукића Мићовића, дипл. хем. Светолика Дреновца и инж. Радомира В. Вељковића.

Кандидациони одбор је предложио следећу листу:

Управни одбор:

1. Др. Александар Леко
2. Др. Вукић Мићовић
3. Инж. Зора Марковић
4. Инж. Радомир В. Вељковић
5. Инж. Миро Арсенијевић
6. Инж. Славко Рашајски
7. Инж. Слободан Кончар-Ђурђевић
8. Др. Светозар Јовановић
9. Др. Милош Младеновић
10. Др. Александар Дамански

Надзорни одбор:

1. Дипл. хем. Светолик Дреновац
2. Инж. Данило Николић
3. Инж. Ђорђе Димитријевић
4. Инж. Даринка Николић
5. Инж. Григорије Мундрић

Редакциони одбор:

1. Проф. Никола А. Пушкин
2. Др. инж. Панта Тутунџић
3. Др. Ђорђе Стефановић
4. Др. Радивоје Живадиновић
5. Инж. Ратомир Цветановић

Скупштина је једногласно усвојила предложену листу.

Затим претседавајући колега Дреновац предлага измену и допуну друштвених правила и то:

члану 5 друштвених правила додати под: д) стварањем секција друштва да се по извесним проблемима хемиске струке рад јаче развије; и

у члану 9 допунити: Искључење изриче Скупштина на предлог Управе. До одлуке о искључењу Управа може решити да се члан суспендује.

После дискусије Скупштина је усвојила ову допуну-измену Друштвених правила.

О задацима нове Управе говорио је др. А. Леко и предложио.

1. да се настави са приређивањем предавања, приказима оригиналних радова;

2. да Управа припреми и организује прославу 50-годишњице друштва;

3. да се продужи са издавањем друштвеног часописа „Гласника“. После дискусије примљени су предлози др А. Лека и прихваћена сугестија инж. Вељковића да се на прославу 50-годишњице Друштва позову и представници словенских и суседних земаља.

Инж. Вељковић истиче потребу да се друштво такође ангажује у сарадњи на остварењу 5-годишњег плана. У том циљу требало би успоставити што тешње везе са Друштвом инжињера и техничара Србије и предлага да се делегирају два члана за земаљску upravу Друштва инжињера и техничара Србије као и два за подружницу у Београду.

Арх. Станко Мандић у име земаљске Управе Друштва инжињера и техничара Србије поздравио је годишњу скупштину и позива све чланове на што ужу сарадњу, пошто су циљеви обеју друштава скоро истоветни, те треба да постоји што већа повезаност између друштава да би се могли испунити задаци који пред нама стоје. У ту сврху Хемиско друштво је делегирало по два члана за Земаљску управу и Подружницу ДИТ-а у Београду. Др. А. Леко предлага као делегате за Земаљску управу ДИТ-а дипл. хем. Светолика Дреновца и инж. Радомира В. Вељковића, а као делегате за подружницу ДИТ-а у Београду др. Момчила Мокрањца и инж. Ратимира Цветановића. Скупштина усваја овај предлог.

Пошто је исцрпљен дневни ред председавајући закључује скупштину.

По завршетку скупштине Управа Друштва је конституисана:

Управни одбор

Претседник: др. Александар Леко

Потпретседник: др. Вукић Мишовић

I секретар: инж. Радомир В. Вељковић

II секретар: инж. Слободан Кончар-Ђурђевић

Благајник: инж. Зора Марковић

Чланови управе

Инж. Миро Арсенијевић, инж. Славко Рашајски, др. Милош Младеновић, др. Светозар Јовановић, др. Александар Дамански.

Надзорни одбор

Претседник: дипл. хем. Светолик Дреновац

Чланови: инж. Данило николић, инж. Ђорђе Димитријевић, инж. Даринка Николић, Инж. Григорије Мундрић

Редакциони одбор

Уредник: проф. Н. А. Пушкин

Помоћник уредника: др. Р. Д. Живадиновић

Секретар: инж. Р. Ј. Цветановић

Чланови: др. инж. П. С. Тутунџић, др. Ђ. Стефановић.

Накнадно кооптирани чланови Управе

Члан Управног одбора: др. Александар Хоровиц

Књижничар: инж. др. Милка Радоичић

II благајник: инж. Љубеша Љубичић

Благајник редакције: инж. Владимир Алмажан.

Саопштење

Од стране Интернационалне уније за хемију замољени смо да објавимо следеће:

Друге половине јула одиграла су се три догађаја од нарочитог значаја у Лондону: прослава стогодишњице тамошњег Хемиског друштва. Међународни конгрес теориске и примењене хемије и XIV састанак Интернационалне уније за хемију.

Последњи међународни састанак хемичара одржан је у Риму 1938 године. Прошле године, у ово доба, били су сазвани, такође у Лондону, биро и савет уније на ужи састанак. Одлучили су да се обнови активност у разним правцима а нарочито организовање међународног конгреса и сазивање конференције, предвиђене за 1941., која је силом прилика, услед рата, морала да буде одложена. Стогодишњицу „Chemical Society-а“ требало је такође прославити тачно 1941. Нарочитом пажњом савета ове Уније била је прослављена ова стогодишњица од 14 до 17 јула 1947, пред само отварање састанка и конгреса.

У присуству министра просвете G. Tomlinson-а, 14 јула претседник „Chemical Society-а“, истакнути физико-хемичар C. N. Hinshelwood професор универзитета у Оксфорду, отворио је Изложбу стогодишњице. Изложбу су приредили у „Science Museum-у“ и остаће отворена за јавност до 30 септембра. Замишљена да покаже велики напредак хемије, она обухвата апарате створене у Енглеској од стране људи великог имена у овој науци, уступљене од универзитета, научних друштава и музеја. Отсек за научна и индустриска истраживања опширно је обрадио примену хемије у јавном животу на више подручја: текстил, пољопривреда, транспорт, исхрана, народно здравље итд. . . ., како би се

разумело претварање сировина, које су мање или више познате, у производе општег значаја.

Свечаности следећих дана биле су низ лепих успеха: прва седница Стогодишњице, предаја адреса страних или британских делегата, ручак коме је председавао лорд Morrison, вечера којој је председавао председник владе C. R. Attlee, различни експозици, између којих „Faraday-ево предавање“, које је одржао Robert Robinson, председник „Royal Society-a“ професор универзитета у Оксфорду, пријем на лондонском универзитету, којом приликом су са традиционалним сјајем, професори Hinschelwood, Brönsted, Karrer и Pauling изабрани за почасне докторе.

Од 17 до 24 јула, око 1800 хемичара 29 народности, учествовало је на XI Међународном конгресу теориске и примењене хемије, који је одржан под покровитељством Њ. В. краља Ђорђа VI под председништвом лорда Leverhulme-a, отворен у Central Hall-у.

Шест исцрпних предавања одржали су професори L. Pauling, H. Dale, P. Karrer, A. Tiselius, L. Hackspill, B. C. P. Jansen. Стотине саопштења предато је у 14 отсека. Услед њиховог великог броја и због недостатка времена, није било могуће саслушати их све, него су били присиљени да само прочитају наслове неких од ових, не везавши се за изабране теме. На пр. у отсеку органске хемије, у коме су ипак одржали 5 састанака од по 3 сата, изнето је само 35 саопштења, која су се односила: на општу органску хемију, на хемију антибиотика, хетероцикличких једињења, витамина и сродних супстанци и на теориску органску хемију, али ће извештај Конгреса да објави све који су били предати. Организовано је много посета фабрика и индустријских лабораторијума, да би се задовољило интересовање учесника конгреса за разнолика подручја којима се бави хемија. Забавни програм такође је био јако привлачан: „garden party“ који је приредила влада у красном оквиру St. James Palace-a, пријем у „Guildhall-y“ који је приредио председник општине града Лондона, други приједи које су приредили „Royal Society“, „Royal Institution“, „Royal Institute of Chemistry“ у својим домовима, више ручкова и вечера које су приредила разна хемиска удружења — још једном је председник владе Attlee хтео да ода почаст својим

присутвом на свечаном ручку — излети у Виндзор и на чувене универзитете Оксфорд и Кембриџ.

XIV конференцији Уније претседавао је проф. М. Т. Bogert са Колумбија университета (Њу-јорк). Двадесетину народа било је заступљено да би — по правилима Уније — продужили да „организују сталну сарадњу између хемиских друштава учлањених народа и да саобразе свој начин научног и техничког рада“.

Од административних питања, која су била на дневном реду, најважније се односило на неке измене правила. Од сада поједине земље неће више бити заступљене у Савету Уније по свом броју становништва, него по активности коју буду развила хемиска друштва те земље. Изабран је извршни одбор (*comité exécutif*), нека врста ужег бироа, који ће између састанака водити потребну администрацију. Најзад моћи ће да се одржавају колоквији о актуелним темама или о питањима специјалне природе хемиске науке. Треба да споменемо такође и потписивање споразума између Unesco и Conseil International des Union Scientifiques чији се ефекат врло срећно манифестовао већ од почетка ове конференције: Unesco је примила на себе путне трошкове чланова бироа и комисија.

Конференција је саслушала интересантне извештаје састављене од научних и техничких комисија — има их сада 21 — и савет је затим донео умесне одлуке. Најразличније теме су биле решаване; наведимо само: макромолекуларну хемију, међународну нормализацију чистоће хемијских производа и лабораторијског материјала, индустриску хигијену и испитивање трагова отрова у атмосфери фабрика, деликатни проблеми који се односе на међународне табеле константа, енциклопедије и документацију, питања међународне номенклатуре у разним подручјима хемије, јединствене методе за анализу масних материја. У штампи су опширан извештај ових саопштења и записници седница.

Савет Уније је извео изборе за биро за раздобље 1947-1951; за претседника је био позван проф. Kruyt (Утрехт), шест потпретседника су професори I. Helbron (Велика Британија), P. Jolibois (Француска), P. Karrer (Швајцарска), Nesmeyanov (С. С. С. Р.), W. A. Noyes Jr. (С. А. Д.), Tiselius (Шведска) шест изабраних чланова су професори Berner (Норвешка), Deulofeu (Аргентина), Giordani

(Италија), R. Robinson (Велика Британија), Tomiček (Чехословачка), Stig Veibel (Данска); генерални секретар је проф. R. Delaby (Француска), благајник L. H. Lampitt (Велика Британија).

Извршни одбор, који је даље горе споменут, састављен је од професора Kruyt, I. Helbron, Berner, Delaby и Lampitt-a.

Најзад је било одлучено да ће се XV конференција састати у Амстердаму септембра 1949, а да ће се XVI конференција и XII конгрес одржати у Њу-Јорку и Вашингтону септембра 1951.

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. Пушкин, Бул. Црв. Армије 73, Техн. Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак извод на домаћем језику (око $1\frac{1}{2}$ 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 исвод 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 $1\frac{1}{2}$ табака — 60 дин. до 1 табака — 100 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 160 дин., до 2 табака — 200 дин.

R 65 44

ИЗДАЊЕ ТЕХНИЧКОГ ФАКУЛТЕТА У БЕОГРАДУ

Књига 12

1947

Свеска 2-3

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:

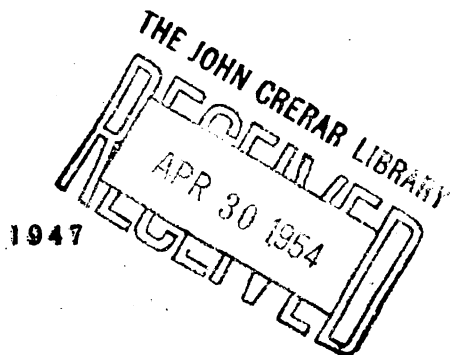
† Prof. N. A. PUSIN.

Rédacteur adjoint:

Dr. R. D. ŽIVADINOVIC.

Rédaction:

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



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

„Гласник“ излази тромесечно.

САДРЖАЈ

	Страна
<i>N. A. Pušin i S. Altarac: Toplota mešanja pikrinske, oksalne i limunske kiseline sa aminima, kamforom i cimetnom kiselinom u acetonskom i vodenom rastvoru</i>	83
<i>N. A. Pušin i S. Altarac: O toploti mešanja sa m-dinitrobenzolom u acetonu</i>	98
<i>N. A. Pušin i P. Kožuhar: Dijagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže pikrinsku kiselinu</i>	101
<i>Б. Л. Бастич и Н. А. Пушин: Дијаграми топљења смеша мравље киселине с аминима</i>	107
<i>I. I. Rikovski: Indeks prelamanja smeša feniltioizocijanata sa trietilaminom</i>	118
<i>С. Д. Радосављевић: Дејство кадмиума на азотну киселину</i>	122
<i>Сл. Кончар—Ђурђевић: Могућност прераде страгарског азбеста на силика-гел</i>	129
<i>С. Љ. Јовановић и сарадници: Лабораториска инсталација за пирогену дестилацију шкриљаца</i>	143

РЕФЕРАТИ:

<i>О природи осмотског притиска и механизма осмозе</i>	161
<i>Пеницилин</i>	175

Summary

<i>N. A. Pushin and S. Altarac: The heat of mixing of picric, oxalic and citric acid with amines, camphor and cinnamic acid in acetone and aqueous solution</i>	96
<i>N. A. Pushin and S. Altarac: The heat of mixing of naphthalene with m-dinitrobenzene in acetone</i>	100
<i>N. A. Pushin and P. Kožuhar: Equilibrium diagrams of binary systems containing picric acid</i>	108
<i>B. L. Bastitch and N. A. Pushin: Binary Systems of Formic Acid with Amines</i>	117
<i>I. I. Rikovski: Refractive indices of mixtures of phenyl-isothiocyanate with triethylamine</i>	121
<i>S. D. Radosavljević: On the action of cadmium upon nitric acid</i>	127
<i>Sl. Končar-Đurđević: Possibilité d'utilisation de l'asbest de Stragari pour la production de silica-gel</i>	141
<i>S. Lj Jovanovitch et collaborateurs: Instalation laboratoire pour la distillation de pyroguen</i>	160

Редакциони одбор:

† Проф. Н. Пушин, проф. А. Леко, проф. П. Тутунџић, проф. Ђ. Стефановић,
др. Р. Д. Живадновић

† ДУШАН С. ТОМИЋ

професор Универзитета у пензији

На дан 4 септембра 1947 године умро је у Београду инж. Душан С. Томић, дугогодишњи професор Техничког факултета београдског универзитета.

Душан С. Томић је рођен 9 маја 1875 године у Београду.



Студије је завршио у Гану у Белгији. Крајем прошлог века а одмах по завршеном школовању отпочео је инжињерску праксу. Прво је био запослен у жељезничкој радионици у Нишу, да ускоро по том пређе за шефа царинско-хемиске лабораторије. То време није посветио само лабораториумском раду, већ је узео активног учешћа у изради прве српске царинске тарифе, чији је он био један од главних твораца. Тај посао је радио са великом љубављу јер је његов значај био нарочит. Ондашња мала

али жилава Србија, и ако слаба, супротстављала се тежњама економског потчињавања онда препотентне Аустро-Угарске. Године 1905 изабран је за доцента, а године 1912 за ванредног професора на Техничком факултету, где је основао Завод за испитивање материјала, који је неуморно проширавао. По завршетку првог Светског рата обнавља и развија Завод, набавља на рачун репарација велики број машина — инсталација и успева

да од доста скромног Завода створи потпуно модерни и добро опремљени институт.

Колико је он интересовања имао за испитивање материјала, ту ужу грану своје активности види се по томе, да је стално учествовао на свим међународним манифестацијама Међународног удружења за испитивање материјала. У Југославији је основао домаће удружење за испитивање материјала и био његов претседник. На његову иницијативу постављен је на Техничком факултету 1908 године наставник за хемију и хемиску технологију.

По завршетку рата Душан С. Томић постављен је за редовног професора 1921 године.

Његова делатност на Техничком факултету у многим правцима је водила побољшању услова за рад. Заједно са проф. Костом Тодоровићем он је организовао Технолошки отсек, једини те врсте у нашој земљи. Исто тако његовим заузимањем створена је могућност да се подигне машинска лабораторија, без које се осећало да се Технички факултет неће моћи правилно развијати.

Његов рад ван школе био је такође врло активан. Био је дугогодишњи експерт Министарства привреде у предкумановској Србији, а доцније експерт Министарства трговине и индустрије и Министарства финансија. У домаћим стручним удружењима сарађивао је такође обилно. Био је претседник Хемиског друштва Кр. Југославије секције Београд. Један од оснивача комитета за национално гориво и његов претседник, један од оснивача комитета за нормализацију. Био је више година претседник главне управе удружења инжињера и архитеката. Један од оснивача друштва Никола Тесла, за помагање науке и технике.

Његова смрт значи велики губитак за Хемиско друштво. Слава му!

Toplota mešanja pikrinske, oksalne i limunske kiseline sa aminima, kamforom i cimetnom kiselinom u acetonskom i vodenom rastvoru

od

N. A. Pušina i S. Altarca

Za rešenje pitanja hemiske prirode tečnih sistema može se primeniti, pored drugih fizičko-hemiskih metoda, određivanje toplotnog efekta mešanja komponenata u čistom stanju ili u nekom rastvaraču. U ovom radu ova metoda je primenjena za rešenje pitanja da li postoji u acetonskom ili vodenom rastvoru jedinjenja između pikrinske, oksalne i limunske kiseline s jedne strane i nekih amina, kamfora i cimetne kiseline s druge — i u pozitivnom slučaju, kakav je sastav ovih jedinjenja.

Kalorimetar upotrebljen za ispitivanja bio je običan, samo su unutrašnja čaša i mešalica bili od tankog stakla. Beckmanov termometar bio je baždaren. Bile su uzete u obzir sve korekcije za delove koji nisu bili u dodiru sa tečnošću. U kalorimetar je sipana uvek ista količina acetona — 560 gr. ili količina vode iste zapremine — 700 gr.

Za određivanje toplotnog efekta mešanja bilo je potrebno da se zna specifična toplota rastvora. Ona je određivana uvođenjem u rastvor koji se nalazio u kalorimetru određene količine žive zagrejane do izvesne temperature. Na isti način određena je specifična toplota čistog acetona, za koju je, kao srednja od nekoliko određivanja, dobijena vrednost na 20° $c_{20} = 0,521$.

Ako se ova vrednost uporedi sa vrednostima koje se nalaze u literaturi a koje su svedene na 20° , dobija se sledeća tabela:

	Regnault ¹⁾	Timofejev ²⁾	Lussana ²⁾	Trehin ⁴⁾	Williams ⁵⁾	Pušin
c_{20}	0,521	0,528	0,520	0,526	0,518	0,521

Iz upoređenja se vidi da se naš broj podudara sa brojem Regnault-a i blizu je brojevima Lussana i Williams-a

Težinska količina obe supstance koje je trebalo ispitati i koje su unošene u tečnost kalorimetra iznosila je, u zavisnosti od očekivanog efekta, 0,5 do 3% od količine rastvarača. Premda su se na taj način ispitivanju podvrgavali dosta razblaženi rastvori, ipak za svaku smešu zasebno određena je specifična toplota rastvora.

Određivanje toplote mešanja izvođeno je na taj način što su izmerene količine materija koje su se ispitivale dugo ostavljane pored kalorimetra, zatim je ubacivana u kalorimetar jedna materija i ponovo određivana promena temperature. Posle toga ubacivana je druga materija i ponovo određivana promena temperature. Odmah posle toga određivana je specifična toplota rastvora, na temperaturi koja je, prema tome, bila blizu temperature na kojoj je određivan toplotni efekt mešanja.

Materije uzete za ispitivanje bile su najčistije koje su se nalazile u trgovini. Pre upotrebe one su podvrgavane novom čišćenju, destilacijom ili prekrystalisavanjem.

U donjim tabelama i na slikama navedeni su dobijeni rezultati.

Pikrinska kiselina — anilin i pikrinska kiselina — piridin

Iz smeša pikrinske kiseline sa anilinom i piridinom davno su već izdvojeni odgovarajući pikrati. I. I. Rikovski⁶⁾ razradio je za ove smeše dijagrame topljenja, iz kojih se vidi da oba amina daju sa pikrinskom kiselinom određena jedinjenja ekvimolekulskog sastava, pri čemu se anilin-pikrat topi na 180° a piridin-pikrat na 164° (prema određivanjima Bell-a⁷⁾ na 167°).

Toplotu stvaranja anilin-pikrata u benzolnom rastvoru određivali su Vignon i Evieux⁸⁾. Prema njihovim određivanjima ona je jednaka 14750 cal. na mol, pri čemu se rastvorljivost anilin-pikrata u benzolu pokazala kao veoma neznatna: 0,078% na 22°.

Prema određivanjima Timofejeva⁹⁾ toplota rastvaranja anilina u acetonu jednaka je 1,30 cal. na mol. Naša određivanja dala su 14,6 cal. na gr. ili 1358 cal. na mol — broj koji se nešto razlikuje od broja Timofejeva.

Piridin, kada se rastvara u acetonu, izdvaja znatno manju količinu toplote nego anilin, i to + 1,25 cal. po gramu ili 99 cal. na mol amina.

Toplota rastvaranja čiste pikrinske kiseline u acetonu pokazala se negativna: — 4,03 cal. na gram ili 993 cal. na mol kiseline. Negativan toplotni efekat rastvaranja pikrinske kiseline

bez sumnje je prouzrokovan njenim kristalnim stanjem na sobnoj temperaturi. Kvantitativno on se mnogo razlikuje od toplote topljenja pikrinske kiseline, koja je, prema Rinkenbach-u i Hall-u¹⁰⁾, jednaka 20,4 cal. na gram.

Tab. I

Toplota mešanja pikrinske kiseline sa anilinom i piridinom u acetonskom rastvoru, u cal./gr.

Mol %	0	25	33,3	50	66,6	75	80	100
Anilin cal/gr	-4,03	+11,9	17,5	29,6	27,0	25,2	24,0	14,65
Piridin cal/gr	-4,03	+ 9,7	—	28,3	23,1	19,7	17,4	1,25

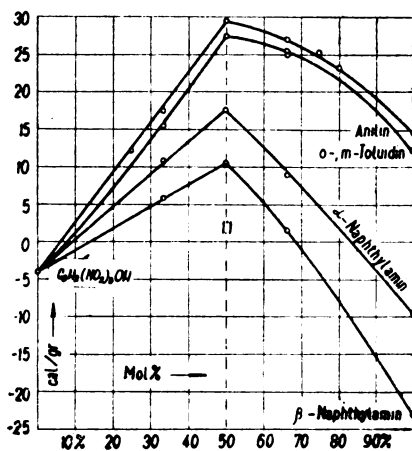
Sve smeše pikrinske kiseline sa anilinom i piridinom koje smo ispitali dale su pozitivan toplotni efekt. Maksimalni efekt mešanja pikrinske kiseline sa anilinom iznosi 29,6 cal a sa piridinom 28,3 cal. po gramu smeše. Ove vrednosti odgovaraju koncentraciji od 50 mol % svakog od amina, iz čega se može zaključiti da ekvimolekulska jedinjenja pikrinske kiseline sa anilinom i piridinom ostaju nerazložena i u razblaženom acetonskom rastvoru.

I pored toga što je toplota rastvaranja pikrinske kiseline u acetonu skoro 14 puta manja od toplote rastvaranja anilina, toplota neutralizacije pikrinske kiseline sa oba amina ili, što je isto, toplote stvaranja oba pikrata u acetonskom rastvoru međusobno su vrlo bliske. I zaista, oduzimajući od toplote mešanja jednog gram-molekula pikrinske kiseline sa anilinom toplotu rastvaranja istih materija, dobićemo za toplotu stvaranja anilin-pikrat:

$29,61 \times (93,06 + 229,05) - (1363 - 923) = 9098 \text{ cal/mol}$
a piridin-pikrata:

$28,27 \times (79,05 + 229,05) - (39 - 923) = 9534 \text{ cal/mol}$

Kako se vidi iz upoređenja, poslednja vrednost je čak nešto veća od prve. Ona je ipak znatno manja, i to za $138,0 - 9534 = -4396 \text{ cal/mol}$, od onoga broja koji su Vanzetti i Gazz-a



Sl. I

bin¹¹) našli za toplotu stvaranja piridin-pikrata u alkoholnom rastvoru. Još veća je razlika između toplote stvaranja anilin-pikrata s jedne strane u acetonskom a s druge u benzolnom rastvoru i to u prvom za 14750 — 9098 = 5652 cal/mol manje nego u drugom. Razlika je prouzrokovana pre svega time što, zbog slabe rastvorljivosti oba pikrata u alkoholu i benzolu, pri određivanju toplote neutralizacije na ovu se adira još i toplota taloženja, koja je za slabo rastvorljive materije obično dosta znatna.

Pikrinska kiselina — o-toluidin, pikrinska kiselina — m-toluidin i pikrinska kiselina — p-toluidin

Dijagrami topljenja pikrinske kiseline sa o- i m-toluidinom dosada nisu ispitivani. Dijagram sa p-toluidinom izradio je I. I. Rikovski. Iz njega se vidi da p-toluidin sa pikrinskom kiselinom stvara ekvimolekulski pikrat, sa temperaturom topljenja 175° (maksimum krive topljenja).

Vignon i Evieux odredili su toplotu stvaranja pikrata o-, m- i p-toluidina u benzolnom rastvoru. Za o-toluidin-pikrat (sel solide) oni daju broj 16450 cal na mol, za m-toluidin-pikrat 15980 cal/mol. za p-toluidin-pikrat 18150 cal/mol.

Naša određivanja toplote rastvaranja čistih o-, m- i p-toluidina u acetonu dala su za o- i m-toluidin, koji su na sobnoj temperaturi tečni, pozitivni toplotni efekt i to za o-toluidin +12,42 cal, za m-toluidin +12,14 cal, a za p-toluidin, koji se topi na +43,7°, negativni toplotni efekt: —27,39 cal na jedan gram amina. Pri preračunavanju na jedan mol dobije se za o-toluidin +1330 cal, za m-toluidin +1299 cal i za p-toluidin —2944 cal.

Tab. 2

Toplota mešanja pikrinske kiseline sa o-, m- i p-toluidinom, α- i β-naftilaminom, difenilaminom, kamforom i cimetnom kiselinom u acetonskom rastvoru, u cal/gr

Mol %	0	33,3	50	66,6	100
o-toluidin	—4,03	+15,5	+27,2	+25,5	+12,4
m-toluidin	—4,03	+15,6	+27,5	+24,9	+12,1
p-toluidin	—4,03	+9,6	+18,4	+9,5	—27,4
α-naftilamin	—4,03	+10,9	+17,7	+9,1	—9,4
β-naftilamin	—4,03	+5,8	+10,6	+1,5	—22,9
difenilamin	—4,03	—6,7	—8,4	—10,0	—15,4
kamfor	—4,03	—5,5	—5,4	—5,6	—7,0
cimetna kis.	—4,03	—	+6,7	—	—19,4

Pri mešanju pikrinske kiseline sa o-, m- i p-toluidinom u proporcijama koje su naznačene u tab. 2 uvek se dobija pozitivni toplotni efekt, koji je najveći pri koncentraciji od 50 mol %, iz čega se može zaključiti da se u acetonском rastvoru stvaraju i u znatnoj meri ostaju nerazloženi pikrati sva tri toluidina.

Maksimalni toplotni efekt mešanja pikrinske kiseline sa o-toluidinom jednak je +27,23 cal, s m-toluidinom dobija se skoro ista vrednost +27,46 cal, s p-toluidinom znatno manja vrednost +18,43 cal na 1 gram pikrata. Za toplote stvaranja 1 gram-molekula pikrata svakog od 3 izomerna toluidina u acetonu dobijaju se sledeće vrednosti:

- za o-toluidin-pikrat +8746 cal,
- za m-toluidin-pikrat bliska vrednost: +8854 cal,
- za p-toluidin-pikrat +10051 cal.

Od interesa je zabeležiti da je p-toluidin, koji daje negativni efekt pri rastvaranju u čistom stanju, dao приметно veći toplotni efekt pri stvaranju pikrata nego njegovi izomeri, koji su na sobnoj temperaturi tečni.

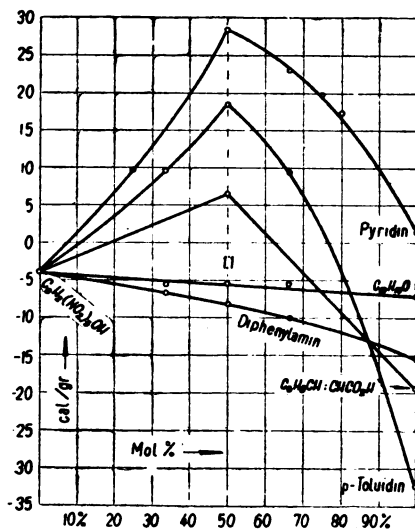
Upoređujući dobivene molekulске toplote za stvaranje pikrata o- i m-toluidina u acetonu sa brojevima koje su dobili Vignon i Evieux radeći sa rastvorima u benzolu, vidimo da su njihovi brojevi znatno veći od naših i to

- za o-toluidin-pikrat za 16450 — 8746 = 7704 cal/mol,
- za m-toluidin-pikrat za 15980 — 8854 = 7126 cal/mol,
- za o-toluidin-pikrat za 18150 — 10051 = 8099 cal/mol.

Razlika je i ovde prouzrokovana pre svega time što se u benzolu na toplotni efekt neutralizacije adira toš i toplotni efekt taloženja pikrata, koji se iz benzolnog rastvora izdvajaju u obliku taloga.

Pikrinska kiselina— α -naftilamin i pikrinska kiselina— β -naftilamin

Dijagrami topljenja smeša pikrinske kiseline sa α - i β -naftilaminom dosada nisu proučeni ali pikrati α - i β -naftilamina do-



Sl. 2

biveni su preparativno kristalizacijom iz benzola, Vignon i Evieux daju za α -naftilamin-pikrat tačku topljenja 183° , za β -naftilamin-pikrat 199° . Prema njihovim određivanjima molekulska toplota rastvaranja α -naftilamina u benzolu jednaka je -4210 cal, a β -naftilamina -5910 cal. Rastvorljivost α -naftilamin-pikrata u benzolu vrlo je mala: $0,15\%$ na 24° a β -naftilamin-pikrata $0,09\%$ na 20° . Toplota stvaranja prvoga je $+14600$ cal a drugoga $+15120$ cal.

Naša određivanja toplote rastvaranja u acetonu bila su za α -naftilamin -9.43 cal, za β -naftilamin $-22,89$ cal po gramu amina. Pri preračunavanju na mol dobija se -1349 cal/mol za α -naftilamin i -3275 cal/mol sa β -naftilamin.

Pada u oči pre svega znatna razlika toplotnog efekta stvaranja oba izomerna amina kako u acetonu tako i u benzolu. I pored toga što ovaj toplotni efekt predstavlja znatnu negativnu vrednost, mešanje oba amina sa pikrinskom kiselinom u acetonskom rastvoru u intervalu od $10-80$ mol % α -naftilamina i $20-70$ mol % β -naftilamina daje pozitivan toplotni efekt s maksimumom pri 50 mol % svake komponente. Prema tome pikrati i ova dva amina ostaju u acetonskom rastvoru nerazloženi.

Toplota mešanja ekvimolekulskih količina pikrinske kiseline sa α -naftilaminom u acetonu jednaka je $=17,73$ cal, sa β -naftilaminom $+10,58$ cal po gramu smeše. I pored ove znatne razlike, toplota stvaranja jednog mola pikrata u acetonskom rastvoru dosta je međusobno bliska za oba amina i to za α -naftilamin-pikrat $+8870$ cal, za β -naftilamin-pikrat $+8135$ cal na mol. Znatna razlika između naših rezultata i gore navedenih brojeva Vignon-a i Evieux-a objašnjava se kao i u ranije navedenim slučajevima slabom rastvorljivošću oba pikrata u benzolu.

Sem toga i red veličina u acetonu je drukčiji nego u benzolu: u acetonu je toplota stvaranja α -pikrata veća nego β -pikrata, dok je u benzolu, sudeći prema određivanjima Vignon-a i Evieux-a, red veličina obratna.

Veći toplotni efekt stvaranja α -naftilamin-pikrata u poređenju sa β -naftilamin-pikratom koji smo našli stoji u potpunom podudaranju sa ispitivanjima N. Pušina i D. Basara¹²⁾ i N. Pušina i M. Martinčića¹³⁾. Prvi su na osnovu proučavanja dijagrama topljenja α - i β -naftilamina sa krezolima a drugi na osnovu određivanja toplote sagorevanja krezolata α - i β -naftilamina došli do zaključka da α -naftilamin predstavlja jaču bazu nego β -naftilamin.

Zato je veća vrednost za toplotu stvaranja α -naftilamin-pikrata u acetonu nego za β -naftilamin-pikrat potpuno normalna.

Pikrinska kiselina — cimetna kiselina

Na temelju dijagrama topljenja smeša pikrinske kiseline sa cimetnom, koji su isradili Kremann, Zechner i Dražil¹⁴⁾ i potvrdili N. Pušin i G. Beli¹⁵⁾, može se smatrati dokazanim da ove kiseline u kristalnoj fazi stvaraju ekvimolekulsko jedinjenje. Cimetna kiselina je kristalna materija koja se topi na 133°. Prirodno je da je toplota njenog rastvaranja u acetonu negativna. Naša određivanja dala su — 19,37 cal na gram ili — 2869 cal na mol. I pored toga što je toplota rastvaranja pikrinske kiseline isto negativna, mešanje ekvimolekulskih količina obe kiseline u acetonu dalo je prilično znatan toplotni efekt, + 6,71 cal na gr smeše ili 6321 cal na mol ekvimolekulskog jedinjenja. Znatni toplotni efekt mešanja dokazuje postojanje jedinjenja između pikrinske i cimetne kiseline ne samo u kristalnom stanju već i u acetonskom rastvoru.

Pikrinska kiselina — difenilamin i pikrinska kiselina — kamfor

Dijagram topljenja smeše pikrinske kiseline sa difenilaminom razradili su Kremann i Schadinger¹⁶⁾ i istovremeno Giua i Cherchi¹⁷⁾. I jedni i drugi su našli da difenilamin sa pikrinskom kiselinom stvara ekvimolekulsko jedinjenje.

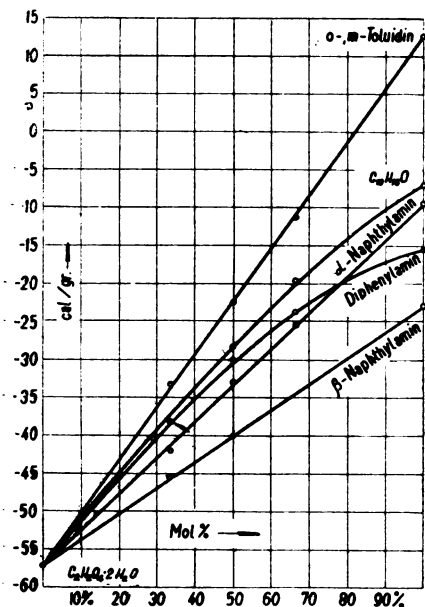
Difenilamin je jedna slaba baza i zato je a priori teško očekivati od njegovog jedinjenja sa pikrinskom kiselinom iole znatniji toplotni efekt. Ogled je potvrdio očekivanja. Difenilamin se rastvara u acetonu uz apsorpciju toplote: naša određivanja dala su — 15,42 cal na gram ili — 2597 cal na mol. Kriva koja karakteriše toplotni efekt mešanja pikrinske kiseline sa difenilaminom u zavisnosti od koncentracije sastoji se od jedne linije slabo ugnute prema osi koncentracije. Ona ne daje indikacije za postojanje jedinjenja između pikrinske kiseline i difenilamina u acetonskom rastvoru. U svakom slučaju toplota stvaranja takvog jedinjenja, ako ono u acetonskom rastvoru postoji ne nadmašuje — $8,39 \times (229,05 + 169,10) + (923 + 2597) = + 180$ cal na mol jedinjenja.

Sa kamforom pikrinska kiselina, prema dijagramu topljenja Efremov-a¹⁸⁾ a zatim Kremann-a i Odelg-a¹⁹⁾, ne stvara jedinjenje već daje samo eutetičku smešu.

Toplota rastvaranja kamfora u acetonu, kao što se i moglo očekivati, pokazala se negativna i ravna —6,98 cal na gram ili 1062 cal na mol. U sistemu pikrinska kiselina — kamfor intermedijarne tačke na dijagramu toplote rastvaranja smeša leže na pravoj koja spaja tačke koje odgovaraju toploti rastvaranja čistih komponenata. Odavde se može stvoriti zaključak da u acetonskom rastvoru pikrinska kiselina i kamfor nisu međusobno vezani, jer prisutnost jedne materije nimalo ne utiče na toplotni efekt rastvaranja druge.

Oksalna kiselina o- i m-toluidin, oksalna kiselina α - i β -naftilamin, oksalna kiselina-difenilamin, oksalna kiselina-kamfor

Prema Anselminu iz vodenih, alkoholnih i etarskih rastvora oksalne kiseline i različitih amina, kao što je anilin, metilanilin, dimetanilin, o- i p-toluidin, piridin i hinolin, izdvajaju



Sl. 3

se kiseline i neutralne soli ovih amina. Anselmino²⁰⁾ je odredio sastav i temperature topljenja svake od ovih soli. Prema našim opažanjima, ove soli takođe se izdvajaju iz rastvora u acetonu. Naročito se teško rastvaraju u acetonu anilin, p-toluidin i piridin-oksalati, tako da u acetonskom rastvoru svaki od ovih amina može da služi kao reagens na oksalnu kiselinu isto tako kao i oksalna kiselina na pomenuta tri amina.

Zbog teške rastvorljivosti oksalata mi smo odustali od određivanja toplote neutralizacije oksalne kiseline anilinom, p-toluidinom i piridinom

i ograničili smo se na mešanje ove kiseline sa o- i m-toluidinom, α - i β -naftilaminom i kamforom.

Rastvaranje kristalohidrata oksalne kiseline $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ u acetonu praćeno je negativnim toplotnim efektom od —57,18 cal na gram ili —7204 cal na mol.

Tab. 3

Toplota mešanja kristalohidrata oksalne kiseline s aminima i kamforom u acetonском rastvoru, u cal/gr

Mol	0	33,3	50	66,6	100
o-toluidin	—57,2	—33,1	—22,5	—11,2	+12,4
m-toluidin	—57,2	—33,3	—22,4	—11,3	+12,1
α -naftilamin	—57,2	—42,0	—33,1	—25,5	—9,4
β -naftilamin	—57,2	—45,4	—40,1	—33,5	—22,9
difenilamin	—57,2	—38,2	—30,1	—24,1	—15,4
kamfor	—57,2	—33,7	—28,2	—19,6	—7,0

Dijagrami toplote mešanja oksalne kiseline sa o- i m-toluidinom i α - i β -naftilaminom predstavljaju u granicama eksperimentalnih grešaka prave linije koje spajaju tačke koje odgovaraju toploti rastvaranja komponenata svakog sistema, tako da se toplota mešanja svake koncentracije ova četiri amina i oksalne kiseline može izračunati po pravilu mešanja.

Stvaranje kiselih i neutralnih soli u acetonu ne odražava se nikakvom naročitom tačkom na dijagramu.

Dijagrami toplote mešanja oksalne kiseline s difenilaminom i kamforom predstavljaju krive linije malo ugnute prema osi koncentracija. Na njima se ne primećuju nikakve naročite tačke. Ako bi bilo dokazano da je oksalna kiselina sposobna da stvara jedinjenja sa difenilaminom i kamforom, onda u razblaženom acetonском rastvoru ta jedinjenja, sudeći po toploti mešanja, treba da se nalaze u vrlo disosovanom stanju.

Limunska kiselina — anilin, limunska kiselina — o-, m- i p-toluidin, limunska kiselina — α - i β -naftilamin, limunska kiselina — difenilamin, limunska kiselina — kamfor

Prema Anselminu²¹ limunska kiselina, i pored toga što je trobazna, stvara sa anilinom, p-toluidinom i piridinom soli koje su sastavljene po tipu 1 mol kiseline + 1 mol amina, na primer $C_6H_4(OH)(COOH)_3 \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Ovaj sastav ostaje stalan nezavisno od toga da li su amini mešani sa kiselinom neposredno, bez rastvarača, ili u nekom rastvoru, na sobnoj temperaturi ili na 100°. On je odredio i temperature topljenja dobivenih soli.

U acetonu piridin-citrat je malo rastvorljiv. Zbog toga smo sistem limunska kiselina — piridin ispitali u vodenom rastvoru, ostale sisteme u acetonu.

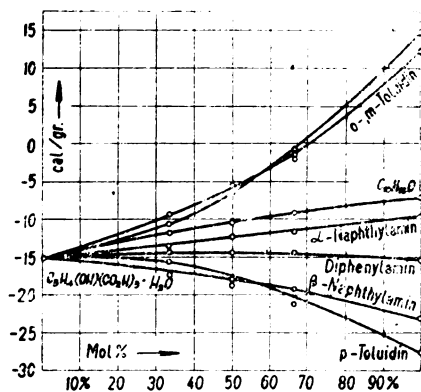
Tab. 4

Toplota mešanja kristalohidrata limunske kiseline s aminima i kamforom u acetonskom rastvoru, u cal/gr

Mol %	0	33.3	50	66.6	100
anilin	—15,2	—10,7	— 5,4	— 1,9	+14,7
o-toluidin	—15,2	— 9,4	— 6,4	— 1,6	+12,4
m-toluidin	—15,2	— 9,3	— 6,3	— 0,65	+12,1
p-toluidin	—15,2	—15,4	—18,0	—21,2	—27,4
α -naftilamin	—15,2	—13,5	—12,3	—11,8	— 9,4
β -naftilamin	—15,2	—17,2	—18,6	—19,3	—22,9
difenilamin	—15,2	—14,4	—14,4	—14,5	—15,4
kamfor	—15,2	—11,7	—10,6	— 9,3	— 7,0

Toplota rastvaranja kristalohidrata limunske kiseline $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ u acetonu prema našim određivanjima je jednaka $-15,19$ cal/gr ili -3191 cal/mol kiseline.

Dijagrami koji karakterišu toplotu mešanja limunske kiseline sa različitim ispitivanim aminima ne sadrže neke naročite tačke po kojima bi se mogao stvoriti određeni zaključak o prirodi rastvora. Dijagrami sistema limunska kiselina — α -naftilamin i limunska kiselina — kamfor predstavljaju prave linije, koje spajaju tačke koja odgovaraju toplotnom efektu rastvaranja čistih komponenata. U sistemima limunska kiselina — o- i m-toluidin dijagrami predstavljaju



Sl. 4.

krive slabo ispupčene a u sistemima limunska kiselina — p-toluidin, limunska kiselina — β -naftilamin i limunska kiselina — difenilamin slabo ugnute prema osi koncentracija.

Tab. 5

Toplota rastvaranja piridina i kristalohidrata oksalne i limunske kiseline u vodi, u cal

	na 1 gr	na 1 mol
Piridin	+32,08	+2536
Oksalna kiselina ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	—67,62	—8519
Limunska kiselina ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	—33,53	—7044

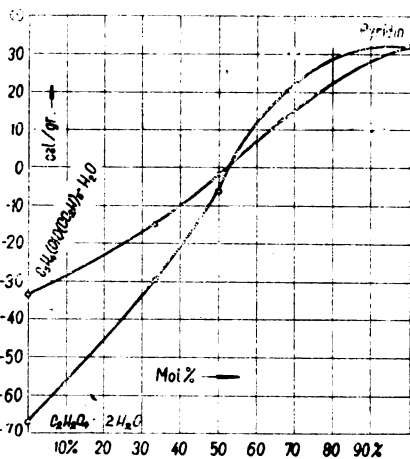
Tab. 6

Toplota mešanja piridina s kristalohidratima oksalne i limunske kiseline u vodenom rastvoru, u cal/gr

Mol %	100	66,6	50	33,3	0
oksalna kiselina ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	—67,6	—29,5	—5,6	+21,3	+32,1
limunska kiselina ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	—33,5	—15,0	—2,3	+12,3	+32,1

Oksalna i limunska kiselina, kao što je već gore spomenuto, stvaraju s piridinom kisele soli ekvimolekulskog sastava i to $C_2H_2O_4 \cdot C_5H_5N$, s temperaturom topljenja 153° , i $C_6H_8O_7 \cdot C_5H_5N$, s temperaturom topljenja 123° . Obe soli su slabo rastvorljive u acetonu ali su rastvorljive u vodi. Zato smo toplotu mešanja obe kiseline sa piridinom odredili u vodenom rastvoru.

Naša određivanja dala su za toplotu rastvaranja piridina u vodi 32,08 cal na gram ili 2536 cal na mol — vrednost koja dvadesetpet puta nadmašuje toplotni efekt rastvaranja piridina u acetonu. Za oksalnu kiselinu $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ toplota rastvaranja u vodi jednaka je —67,62 cal na gram ili —8519 cal na mol. Jorissen²²⁾ daje za toplotu rastvaranja hidrata oksalne kiseline —66,3 cal na gram. Za limunsku kiselinu $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ toplota rastvaranja jednaka je —33,53 cal na gram ili —7044 cal na mol. Za obe kiseline toplote rastvaranja u vodi takođe se znatno razlikuju od toplota rastvaranja u acetonu.



Sl. 5.

Krive koje karakterišu toplotu mešanja oksalne i limunske kiseline s piridinom u vodenom rastvoru ugnute su prema osi koncentracija ali nemaju na sebi nikakve naročite tačke, kao što je slučaj i kod acetonskih rastvora istih kiselina s drugim aminima.

Tab. 7

Toplota rastvaranja u acetonu (u cal)

	na gram	na mol		na gram	na mol
piridin	+ 1,25	+ 99	m-toluidin	+12,13	+1299
anilin	+14,65	+1363	p-toluidin	—27,39	—2944
o-toluidin	+12,42	+1330	α-naftilamin	— 9,43	—1349

	na gram	na mol		na gram	na mol
β -naftilamin	—22,89	—3275	oksal. kis. ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	—57,18	—7204
difenilamin	—15,42	—2597	ilmunska kis. ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	—15,19	—3191
kamfor	— 6,98	—1062	naftalin	—33,21	—4253
pikrinska kiselina	— 4,05	— 923	m-dinitrobenzol	—21,16	—3555
cimetna kiselina	—19,37	—2869			

Tab. 8

*Toplota stvaranja ekvimolekulskih pikrata u acetonском rastvoru,
u cal na 1 mol pikrata*

anilin-pikrat	9097	p-toluidin-pikrat	10060
piridin-pikrat	9534	α -naftilamin-pikrat	8870
o-toluidin-pikrat	8745	β -naftilamin-pikrat	8135
m-toluidin-pikrat	8852	1 mol cimetne kiseline:	
		1 mol pikrinske kiseline	6322

U tab. 7 navedene su vrednosti toplote rastvaranja u acetonu koje smo dobili za različite materije, a u tab. 8 toplote stvaranja u acetonu ekvimolekulskih pikrata. Iz tab. 8 se vidi da toplote neutralizacije pikrinske kiseline različitim aminima: piridinom, anilinom, o-, m- i p- toluidinom, α - i β -naftilaminom, ako se preračunaju na gram-molekul variraju od 8000 do 10000 cal. Najveći toplotni efekt odgovara stvaranju p-toluidin-pikrata (+ 10060 cal), najmanji β -naftilamin-pikrata (+ 8135 cal). Od izomernih toluidina najveći toplotni efekt pri neutralizaciji pikrinske kiseline daje para izomer, najmanji orto izomer. Od izomernih naftilamina α izomer daje veći toplotni efekt od β izomera.

Red $p > m > o > \alpha > \beta$ potpuno se podudara sa redom koji su N. Pušin i M. Martinčić našli pri određivanju toplote sagorevanja izomernih toluidina i naftilamina u kalorimetrijskoj bombi: tamo je najveću toplotu sagorevanja dao p-toluidin, najmanju o-toluidin, i α -naftilamin veću od β -naftilamina.

Kod jedinjenja sa krezolima i sa dioksibenzolima p-toluidin je izdvojio najveću, o-izomer najmanju količinu toplote, i α -naftilamin veću količinu toplote od β -izomera. Na osnovu određivanja toplote sagorevanja različitih izomera i njihovih jedinjenja N. Pušin i M. Martinčić došli su do zaključka da od izomera toluidina p-izomer ima najveću, o-izomer najmanju količinu unutarnje energije, i α -naftilamin veću od β -izomera. Time se objašnjava i činjenica da se isti red zadržao i pri neutralizaciji pikrinske kiseline pomenutim aminima u acetonu.

Tome se može dodati da i vrednosti konstanti jonizacije idu istim redom*: najveća je kod p-toluidina, najmanja kod orto izomera:

	K
p-toluidin	2×10^{-9}
m-toluidin	5×10^{-10}
o-toluidin	3.3×10^{-10}

Pri mešanju o- i m-toluidina sa pikrinskom, oksalnom i limunskom kiselinom izdvajaju se toliko bliske količine toplote da obe krive na svakom od tri dijagrama kongluiraju.

Tab. 9

	Toplota rastvaranja u acetonu cal/gr	Toplota topljenja cal/gr
pikrinska kiselina	— 4,03	20,40
p-toluidin	— 27,39	35,79
α -naftilamin	— 9,43	19,70 — 25,59
difenilamin	— 15,42	21,30; 23,97
cimetna kiselina	— 19,37	36,50
kamfor	— 6,98	8,39

U tab. 9 navedena je toplota rastvaranja 1 gr kristalne materije u acetonu koju smo našli i, radi poređenja, specifična toplota topljenja uzeta iz tabela Landolt-Börnstein-a. Iz tab. 9 se vidi da su samo za jednu materiju, i to za kamfor, obe vrednosti dovoljno bliske. Za sve ostale materije razlika je znatna i pri tome je za rastvaranje u acetonu potrebno potrošiti znatno manju količinu toplote nego na rastapanje iste količine materije. Za pikrinsku kiselinu razlika je naročito znatna: toplota topljenja 20,4 cal/gra toplota rastvaranja u acetonu svega 4,03 cal/gr, prema tome pet puta manje. Odavde se može zaključiti da rastvaranje ovih materija u acetonu nije samo njihov prevod iz kristalnog stanja u tečno, već da uporedno s ovim osnovnim procesom teče još i drugi — uzajamno dejstvo rastvorene materije i acetona. Ovaj sporedni proces nesumnjivo utiče na vrednost toplotnog efekta mešanja pikrinske i dve druge kiseline sa ostalim materijama.

* Ю. Ю. Лурье, Расчетные таблицы (1947), 193.

Izvod

Određena je toplota mešanja pikrinske, oksalne i limunove kiseline sa aminima, kamforom i cimetnom kiselinom u aceton-skom i vodenom rastvoru.

Dokazano je da:

1) Pikrinska kiselina sa anilinom, o-, m- i p-toluidinom, α - i β -naftilaminom, a isto tako i sa cimetnom kiselinom, stvara u aceton-skom rastvoru jedinjenja ekvimolekularnog sastava, koja čak i u razblaženom rastvoru ostaju nerazložena. Ovim jedinjenjima na dijagramima toplotnog efekta mešanja odgovaraju maksimumi.

2) Toplota neutralizacije pikrinske kiseline sa gore navedenim aminima u acetonu varira između 8135 kalorija (β -naftilamin) i 10060 kalorija (p-toluidin) po molu.

3) Krive dobivene za toplotu mešanja pikrinske kiseline sa difenilaminom i kamforom, kao i za smeše oksalne i limunove kiseline sa svima gore navedenim supstancama ne daju indikacije o postojanju određenih kompleksa u razblaženom aceton-skom rastvoru.

4) Oksalati anilina, p-toluidina i piridina, kao i citrat piridina, vrlo slabo se rastvaraju u acetonu. Zbog toga oksalna kiselina u aceton-skom rastvoru može da služi kao reagens na sva tri amina kao i obratno sva tri amina na oksalnu kiselinu. Isto tako limunova kiselina i piridin mogu da služe uzajamno kao reagensi jedno na drugo u aceton-skom rastvoru.

Summary

The heat of mixing of picric, oxalic and citric acid with amines, camphor and cinnamic acid in acetone and aqueous solution

by

N. A. Puchin and S. Altarac

The heat of mixing of picric, oxalic and citric acid with amines, camphor and cinnamic acid in acetone and aqueous solution has been determined.

It has been proved that:

1) Picric acid in an acetone solution forms with aniline, o-, m- and p-toluidine, α - and β -naphthylamine as well as with

cinnamic acid compounds of aequimolecular composition, which remain undissociated even in a dilute solution. The maxima on the diagrams of the heat effect of mixing correspond to the these compounds.

2) The heat of neutralisation of picric acid with the above mentioned amines in acetone varies from 8135 calories (β naphthylamine) to 10.060 calories (p-toluidine) per gram-molecule.

3) The curves obtained for the heat of mixing of picric acid with diphenylamine and camphor, as well as for mixtures of oxalic and citric acid with all the above mentioned substances, give no indication of existence of definite complexes in dilute acetone solution.

4) Oxalates of aniline, p-toluidine and pyridine, as well as the citrate of pyridine, are very slightly soluble in acetone. Therefore, the oxalic acid in an acetone solution can be used as a reagent for the three amines and, conversely, the three amines for oxalic acid. Picric acid and pyridine can also be used in an acetone solution as mutual reagents.

L I T E R A T U R A

1) Regnault, Mem. Acad. Sc. Inst. Eran., 26, 262 (1862); I. C. T. 5. 2) W. Timofejev, Izv. Kijev. Polit. Inst., 1905, 1, 340; Z. B. 1905. II, 429. 3) Lussana, Nuovo Cimento, 4, 207 (1912). 4) Trehin, Annales de physique, 15, 246 (1921). 5) J. W. Williams a. F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 47, 1490 (1925). 6) I. Rikovski, rad u štampi. 7) F. Bell. Journ. Chem. Soc. Lond. 1931, 613. 8) L. Vignon et Evieux, C. R., 147, 67 (1908). 9) V. F. Timofejev, loc. cit.

10) V. H. Rinkenbach u R. E. Hall, J. Am. Chem. Soc., 46, 2637 (1924); Z. B. 1925, I 2060. 11) B. L. Vanzetti u V. Gazzabin, Gazz. Chim. Ital., 46, 145 (1916). 12) N. Pušin i D. Basara, Monatsh., 48, 51 (1927). 13) N. Pušin i M. Martinčić. rad pripremljen za štampu. 14) R. Kremann, K. Zechner i H. Dražil, Monatsh., 45, 367 (1924). 15) N. Pušin i G. Beli, rad pripremljen za štampu. 16) R. Kremann i R. Schadinger, Monatsh., 40, 35 (1919). 17) M. Giua i E. Cherchi, Gazz. chim. ital., 49, II, 264 (1919). 18) N. N. Efremov, Z. B. 1925, II, 523. 19) R. Kremann u. F. Odelga, Monatsh. 42, 154.

20) O. Anselmino, Ber. Deutsch. Pharm. Ges., 13, 494 (1903); Z. 1904, I, 505. 21) O. Anselmino, Ber. Deutsch. Pharm. Ges., 13, 151, (1903); Z. 1903, II, 565. 22) Jorissen. Journ. f. pract. Chem., 51, 102 (1894).

O toploti mešanja naftalina sa m-dinitrobenzolom u acetonu

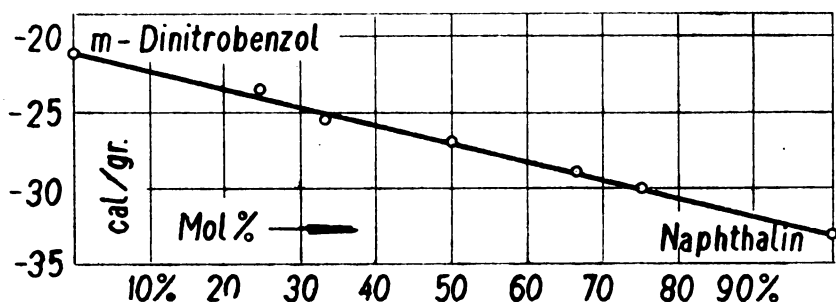
od

N. A. Pušina i S. Altaraca

Naftalin sa m-dinitrobenzolom stvara ekvimolekulsko jedinjenje, čija je egzistencija dokazana kako preparativnim putem tako i metodom termijske analize. Ovo jedinjenje ipak je nestabilno i pri topljenju skoro potpuno disocira. Ono se raspada na komponente i pri rastvaranju u benzolu. Tako je N. Nagornov pri određivanju molekulske težine ovog jedinjenja u benzolu dobio, umesto broja 296 očekivanog za jedinjenje, dvaputa manju vrednost, 148,5, što pokazuje potpunu disocijaciju jedinjenja. Određujući toplotu rastvaranja ovog jedinjenja u benzolu Nagornov je dobio broj koji se razlikuje svega za 2 % od broja koji odgovara rastvaranju mehaničke smeše naftalina i dinitrobenzola. Pušina i Martinčić dobili su za toplotu sagorevanja ovog jedinjenja 6519 cal na gram, dok bi 1 gram ekvimolekulske mehaničke smeše naftalina i m-dinitrobenzola morao dati 6522 cal — razlika je jednaka 0,18%, tj. leži u granicama eksperimentalne greške.

U vezi sa pitanjem egzistencije ovoga jedinjenja odredili smo toplotu mešanja različitih koncentracija naftalina sa m-dinitrobenzolom u acetonu. Metoda rada bila je ista kao i u našem prethodnom radu. Zbog toga se ovde ne zadržavamo na detaljima.

I naftalin i m-dinitrobenzol se rastvaraju u acetonu sa negativnim toplotnim efektom. Pri rastvaranju 1 gr naftalina apsorbuje se 33,21 cal, a 1 gr m-dinitrobenzola 21,16 cal. Ovo daje za molekulsku toplotu rastvaranja naftalina —4253 cal, za m-dinitrobenzol —3555 cal. U donjoj tabeli naveden je toplotni efekt rastvaranja različitih smeša naftalina i m-dinitrobenzola u acetonu, a na sl. 1 on je prikazan grafički.



Sl. 1.

Tab. 1.

Mol % m-dinitrobenzola	0	25	33,3	50	66,6	75	100
cal/gr	-21,16	-23,58	-25,50	-27,02	-28,90	-29,86	-33,21

Kao što se vidi iz sl. 1, dijagram toplote mešanja naftalina sa m-dinitrobenzonom predstavlja u granicama eksperimentalnih grešaka pravu liniju, tako da toplotni efekt mešanja može biti izračunat po pravilu mešanja. Ovo znači da u acetonskom rastvoru naftalin i m-dinitrobenzol nisu sjedinjeni ili da je toplotni efekt njihovog sjedinjavanja toliko neznatan da eksperimentalno ne može biti određen.

Od interesa je zabeležiti da su toplotni efekti rastvaranja u acetonu čistog naftalina i m-dinitrobenzola, naročito pak ekvimolekulske smeše ovih materija, bliski vrednostima dobivenim pri rastvaranju u benzolu, kao što se vidi iz upoređenja naših brojeva sa brojevima Nagornova.

Tab. 2

	Toplota rastvaranja u cal/gr		
	Naftalin	m-dinitrobenzol	Ekvimolekulska smeša
u benzolu (Nagornov)	-32,73	-22,88	-27,13
u acetonu (Pušini Altarac)	-33,21	-21,16	-27,02
Toplota topljenja u cal/gr	35,62	29,00	

U tab. 2 uporedno sa toplotnim efektom rastvaranja navedena je i toplota topljenja naftalina i m-dinitrobenzola. Za naftalin obe vrednosti dovoljno su bliske jedna drugoj. Za m-dinitrobenzol one se приметно razlikuju. Očividno je da rastvaranje m-dinitrobenzola u acetonu i benzolu nije jednostavno akt prelaza iz kristalnog stanja u tečno nego je vezano za izvesno međusobno dejstvo između rastvarača i rastvorene materije.

Izvod

Određivanje toplote rastvaranja različitih smeša naftalina sa m-dinitrobenzolom u acetonu dovodi do zaključka da je ekvimolekulsko jedinjenje naftalina sa m-dinitrobenzolom u acetonskom rastvoru potpuno disosovano na komponente.

Summary

The heat of mixing of naphthalene with m-dinitrobenzene in acetone

by

N. A. Pushin and S. Altarac

The heat of mixing of different mixtures of naphthalene with m-dinitrobenzene in acetone has been determined and it has been proved that the equimolecular compound, formed by these two components in the crystalline state, is in a diluted solution in acetone completely dissociated.

LITERATURA

1) Hepp, Lieb. Ann., **215**, 379. 2) R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, **25**, 1283 (1904). — N. Puschin u. I. Rikovski, Z. ph. Ch. (A), **151**, 264 (1930). 3) R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh., **37**, 761 (1916). 4) N. N. Nagornov, Berl. inst. phys. — chem. Anal. Petrograd, **1**, 308 (1921). 5) Pickering, Proceed. Roy. Soc. Lond., **49**, 18 (1890/91). 6) Robertson, Land. — Börnst. (1923) 1472-4; Proceed. Chem. Soc., **18**, 131 (1903).

Dijagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže pikrinsku kiselinu

od

N. A. Pušina i P. Kožuhara

Tri nitrogrupe koje ulaze u sastav molekule pikrinske kiseline čine ovu kiselinu sposobnom da reaguje ne samo kao fenol sa bazama, nego, slično jakim kiselinama, da se jedini i s aldehidima¹⁾, fenolima²⁾, slabim kiselinama³⁾, i čak sa ugljovodoncima.⁴⁾

U ovom radu izneti su dijagrami stanja 10 binarnih sistema, koji se sastoje s jedne strane iz pikrinske kiseline i s druge iz: α -pikolina, hinolina, α , α_1 -lutidina, acetamida, ctiluretana, cimetne kiseline, α -nitronaftalina, p-nitrotoluidina, tetrakis-nitro-pentaeritrita i benzofenona.

Dijagrami stanja su razrađeni metodom termiske analize, pri čemu su, za većinu smeša, ispitane cele krive hlađenja, vreme trajanja završne kristalizacije i, radi kontrole, gde je to bilo moguće, temperature potpunog topljenja.

U navedenim tabelama znače:

- ϑ — temperaturu potpunog rastapanja kristalizovane smeše,
- t_1 — temperaturu izdvajanja prvih kristala pri hlađenju rastopljene smeše,
- t_2 — temperaturu potpunog iskristalisavanja (eutektičku ili prelaznu),
- z — trajanje završne ili prelazne kristalizacije, izražene u minutima na 1 gr smeše.

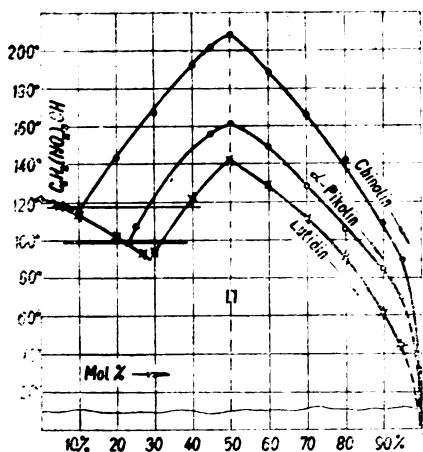
¹⁾ R. Kremann u. E. Zechner. Monatsh. 46, 177 (1925).

²⁾ J. C. Philpa, S. H. Smith, Trans. Sec. Lond. 87, 1735 (1905). — J. Kendall, J. Am. Chem. Soc. 38, 1309 (1916).

³⁾ R. Kremann, K. Zechner u. H. Dražil. Monatsh. 45, 367 (1924).

⁴⁾ A. V. Sapožnikov u. W. Rduťovski, Z. ph. Ch. 49, 688 (1904). — H. Rheinboldt, J. pr. Ch. 111, 242 (1925). — R. Kremann, Monatsh. 32, 609 (1911).

**Pikrinska kiselina — hinolin, pikrinska kiselina — α -pikolin
i pikrinska kiselina — α,α_1 -lutidin**



Sl. 1.

Binarni sistemi koji se sastoje od pikrinske kiseline i hinolina, α -pikolina i α,α_1 -lutidina međusobno su slični i karakterišu se jako izraženim maksimumom, koji odgovara koncentraciji od 50 mol % svake od komponenata. Ovo ukazuje na stvaranje ekvimolekulskih jedinjenja između pikrinske kiseline i svakog od pomenutih amina. Temperatura topljenja jedinjenja znatno je veća nego pikrinske kiseline, kao što se vidi iz donje tabele:

Temperatura topljenja

Pikrinska kiselina	122°
Pikrat — α,α_1 -lutidina	141°
Pikrat — α -pikolina	158°
Pikrat — hinolina	206°

Rastvorljivost različitih pikrata u pikrinskoj kiselini različita je. Eutektika između pikrinske kiseline i pikrata leže

u sistemu pikrinska kiselina — hinolin pri 7 mol % hinolina i 117°,

u sistemu pikrinska kiselina — α -pikolin pri 23 mol % α -pikolina i 97°,

u sistemu pikrinska kiselina — α,α_1 -lutidin pri 29 mol % lutidina i 87°.

Rastvorljivost pikrinske kiseline u hinolinu, α -pikolinu i α,α_1 -lutidinu, ukoliko uopšte postoji, neznatna je, pošto se odgovarajuća grana na dijagramu topljenja čistih supstanci naglo penje naviše.

Pikrinska kiselina — α -pikolin

Mol % α -pikolina	0	5	10	20	23	25	35	45
t_1	122	118	114	102	99	107	131	156
t_2	—	—	91	98	99	98	92	—
z			0.6	1.0	1.3	1.0	0.5	—

Mol % α -pikolna	50	60	70	80	90	95
t_1	161	149	128	105	85	70

Pikrinska kiselina — hinolin

Mol % hinolina	0	3,5	5	7	20	30	40	45
t_1	122	120	119	118	143	167	193	202
t_2	—	—	—	—	118	115	—	—

Mol % hinolina	50	60	70	80	90	95	100
t_1	209	189	166	142	110	90	—15,6

Pikrinska kiselina — α , α -lutidin

Mol. % lutidina	0	5	10	20	23	27	30	40
ϑ	122	118	113,5	102	98	93	93	121
Mol. % lutidina	50	60	70	80	90	95		
ϑ	141	128	111	90	61	45		

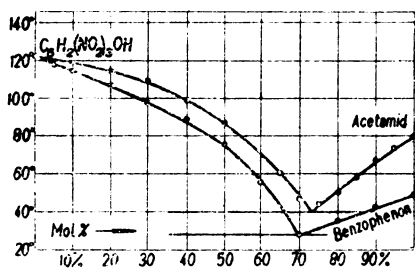
Vanzetti i Gazzabin¹⁾ su svojevremeno dobili preparativnim putem ekvimolekulsko jedinjenje pikrinske kiseline sa hinolinom i odredili su toplotu njegovog stvaranja u alkoholnom rastvoru, našavši 13,2 Cal., i temperaturu topljenja, 204° C, koja se skoro poklapa sa našim podatkom.

Pikrinska kiselina — acetamid i pikrinska kiselina — etiluretan

Acetamid i etiluretan, kao amidi kiseline, imaju bazne osobine, te sa jakim kiselinama, kao na pr. sa trihlorsirćetnom, etiluretan stvara stabilno jedinjenje. Isto takvo jedinjenje on stvara sa dihlorsirćetnom kiselinom, pa čak i sa monohlorsirćetnom kiselinom²⁾.

Međutim, za stvaranje jedinjenja sa pikrinskom kiselinom bazne osobine oba ova amida nisu dovoljno jake.

Dijagram topljenja oba sistema sastoji se od po dve



Sl. 2.

¹⁾ Vanzetti e Gazzabin, Gazz Chim. Ital. **46**, I, 145 (1916). ²⁾ N. Pušin i I. Rikovski, Monatsh. **60**, 438 (1932).

grane, koje se ukrštaju u eutektikumu, kome odgovaraju sledeće koordinate:

u sistemu pikrinska kiselina — acetamid 73 mol % acetamida i 40° C,

u sistemu pikrinska kiselina — etiluretan 90 mol % etiluretana i 44° C. Sl. 3.

Pikrinska kiselina — acetamid

Mol. % acetamida	0	20	30	40	50	65	70
t_1	122	115	109	99	87	60	47
t_2	—	—	—	40	38	35	38
Mol % acetamida	75	80	85	90	95	100	
t_1	43.5	50	58.5	67	74	80	
t_2	40	40	37	—	—	—	

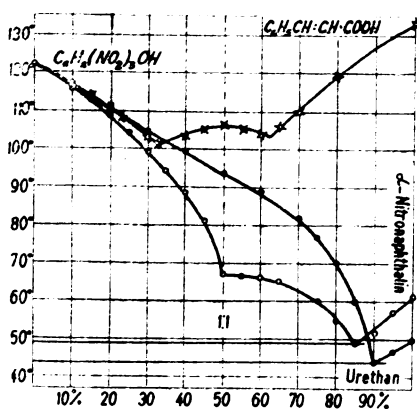
Pikrinska kiselina — etiluretan

Mol. % uretana	0	10	20	30	40	50	60
t_1	122	116	110	104.5	99	93.5	89
t_2	—	36	—	39	41	43	43
Mol. % uretana	70	75	80	85	90	95	100
t_1	82	77	70	60	44	47	50
t_2	43.5	43	43	43	44	—	—

Iz dijagrama se vidi da i acetamid i etiluretan u kristalnoj fazi daju sa pikrinskom kiselinom samo eutektičke smeše.

Pikrinska kiselina — cimetna kiselina

Kremann¹⁾ je sa svojim saradnicima svojevremeno razradio dijagram topljenja sistema pikrinska kiselina — cimetna kiselina i došao do zaključka



Sl. 3

da obe kiseline u kristalnoj fazi stvaraju jedinjenje ekvimolekulskog sastava. Mi smo ponovo ispitali ovaj binarni sistem i dobili dijagram sličan dijagramu Kremann-a. On se sastoji od 3 grane. Na srednjoj se nalazi jasno izraženi maksimum pri 50 mol % svaka od kiseline, što pokazuje da se stvara ekvimolekulsko jedinjenje. Ono se topi na temperaturi od 106°.

Od bočnih grana odvaja se srednja grana eutektičkim tačkama, od kojih jedna leži na 33 mol % cimetne kiseline i 101°, a

¹⁾ R. Kremann, K. Zechner i H. Dražil, loc. cit.

druga na 62,5 mol % cimetne kiseline i 103,5°. Srednja grana je blago ispupčena.

Zaključak K r e m a n n-a da pikrinska i cimetna kiselina daju jedinjenje ekvimolekulskog sastava na taj način se potvrđuje. Drugu potvrdu dali su N. Pušin i S. Altarac¹⁾, koji su odredili toplotu mešanja pikrinske kiseline sa cimetnom u aceton-skom rastvoru. Na sobnoj temperaturi obe ove kiseline su kristalne materije. Prirodno je da se one rastvaraju u acetonu uz apsorpciju toplote. Ustanovljeno je da toplota rastvaranja pikrinske kiseline iznosi — 4,03 cal., a cimetne — 19,37 cal. na 1 gr kiseline. Međutim, mešanje obe ove kiseline u acetonu i to u ekvimolekulskim količinama prati pozitivan toplotni efekat od + 6,71 cal. na 1 gr smeše obe kiseline. Ovo bez sumnje govori u prilog tome da obe ove kiseline stupaju u međusobno hemijsko jedinjenje, i da je jedinjenje koje se stvara stabilno ne samo u kristalnoj fazi, već i u aceton-skom rastvoru.

Pikrinska kiselina — cimetna kiselina

(u saradnji sa G. Belim)

Mol % cimetne kis.	0	15	20	23	30	33	40	45
t_1	122	114	110,5	108	103	101	103	105
Mol % cimetne kis.	50	55	60	65	70	80	100	
t_1	106	105	104	106	110	119	133	

Pikrinska kiselina — α -nitronaftalin

Kao što je poznato, naftalin stvara sa trinitroderivatima aromatičnih ugljovodonika i fenola stabilna jedinjenja, koja se tope bez razlaganja. Takva su jedinjenja naftalina sa trinitrobenzonom, trinitrotoluolom²⁾, trinitrofenolom i trinitrokrezolom³⁾.

Iz dijagrama se vidi da α -nitronaftalin takođe stupa u jedinjenje sa pikrinskom kiselinom. Međutim prisustvo nitrogrupe u nitronaftalinu smanjuje stabilnost stvorenog jedinjenja. Ovo se vidi iz toga što je α -nitronaftalin-pikrat stabilan samo u kristalnom obliku, dok se pri topljenju raspada.

Pikrinska kiselina — α -nitronaftalin

Mol % nitronaftal.	0	10	15	20	25	30	35	40	45
t_1	122	117	112	109	104	99	94	88,5	81
t_2	—	52	55	56	58	61	65	65	66
z	—	—	—	—	—	—	0,7	0,8	1,0

¹⁾ N. Pušin i S. Altarac, rad pripremljen za štampu. ²⁾ K. Kremann, Monatsh. 25, 1271 (1904). ³⁾ A. V. Sapožnikov i W. Rduktovski, loc. cit. — R. Rudolphi Z. ph. Ch. 66, 722 (1909). H. Rheinboldt, loc. cit.

Mol. % nitronaft.	50	55	60	65	75	80	85	90	95	100
t_1	67	66,5	66	65	60	55	49	52	57	61
t_2	67	—	42	43	46	48	49	—	—	—
z	1,2	—	—	1,0	1,6	2,4	3,5	—	—	—

Dijagram se sastoji od tri grane Sl. 3. Srednja grana se karakteriše prisustvom prelazne tačke pri koncentraciji od 50 mol % i temperaturi od 66°. Da bi se odredio sastav jedinjenja koje odgovara srednjoj grani, određeno je vreme trajanja kristalizacije na prelaznoj temperaturi (66°). Maksimum trajanja dobijen je pri 50 mol % α -nitronaftalina. Iz ovoga se može izvesti zaključak da komponente u kristalnom stanju stvaraju ekvimolekularsko jedinjenje, koje se raspada pri topljenju. Eutektička tačka između α -nitronaftalina i srednje grane leži pri koncentraciji od 85 mol % α -nitronaftalina i 47°.

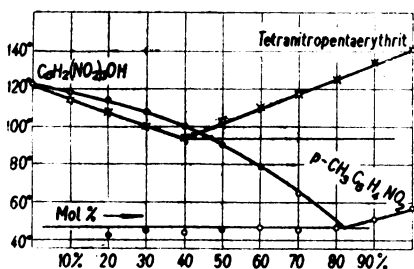
Dijagram koji smo razradili sličan je dijagramu Efre-mov-a¹⁾. Primetna razlika od oko 12°, opaža se samo u temperaturama eutektičke i prelazne kristalizacije, koje su kod Efre-mov-a znatno niže, naime 34,6° i 54,7°, dok, međutim, one kod nas iznose 47° i 66°.

Pikrinska kiselina — p-nitrotoluol i pikrinska kiselina tetra-nitro-pentaeritrit

U oba sistema dijagrami topljenja se sastoje od po dve grane, koje se seku u eutektičkim tačkama kojima odgovaraju sledeće koordinate:

u sistemu pikrinska kiselina — p-nitrotoluol 82 mol % p-nitrotoluola i 46°,
u sistemu pikrinska kiselina — tetra-nitro-pentaeritrit 40 mol % tetra-nitro-pentaeritrita i 94°.

Eutektička kristalizacija je opažena u skoro svima proučenim smešama.



Sl. 4

Pikrinska kiselina — p-nitrotoluol (u saradnji s I. Bajalovićem)

Mol. % nitrotoluola	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	122	118	113,5	107,5	99,5	90	79	64	—	51	57
t_2	—	—	42	43,5	43	44,5	46	45	46	—	—

¹⁾ N. N. Efremov, Izvest. Inst. fiziko-hem. analize, Petrograd, 1, 111 (1919).

Pikrinska kiselina — tetra-nitro-pentaeritrit

(u saradnji s B. Budisavljevićem †)

Tež. % TNPE	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	122	114	108	100	94	103	110	117	125	134	141
t_2	—	—	—	—	94	91	88	82	84	80	—

Pikrinska kiselina — benzofenon

Dijagram topljenja sistema pikrinska kiselina — benzo-fenon je već dvaput ispitan: najpre od strane Kremann-a i Marktl¹⁾, a zatim od strane Pušina i Rikovskog²⁾. Kremann i Marktl pronašli su na srednjem delu dijagrama horizontalan deo u intervalu 29—37,5 tež % pikrinske kiseline i iz ovoga su izveli zaključak o postojanju jedinjenja između pikrinske kiseline i benzofenona, sastava 1:1 ili 1:2. Međutim, Pušin i Rikovski tvrde da na srednjem delu dijagrama horizontalni deo ne postoji, već da pikrinska kiselina i benzofenon daju jedino mehaničke smeše.

Mi smo ponovo proverili dijagram topljenja ovog sistema. Kao što se vidi iz tab. i sl. 2, u svemu se potvrđuju rezultati koje su dobili Pušin i Rikovski.

Dijagram se sastoji od dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački, a ova leži pri 70 mol % benzofenona i 28°.

Benzofenon— pikrinska kiselina

Mol. % Benzofenona	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	122	118,5	115	107	98	89	76	56	28	35	41,5	48
t_2	—	—	—	—	—	23	25	27	28	27	26	—

Izvod

Metodom termiske analize ispitani su dijagrami topljenja 10 binarnih sistema pikrinske kiseline sa α -pikolinom, hinolinom, α , α_1 -lutidinom, acetamidom, etiluretanom, cimetnom kiselinom, α -nitronaftalinom, p-nitrotoluolom, tetra-nitro-pentaeritritom i benzofenonom.

Dokazano je da

1) hinolin, α -pikolin, α , α_1 -lutidin, kao i cimetna kiselina stvaraju sa pikrinskom kiselinom stabilna jedinjenja ekvimolekulskog sastava.

¹⁾ R. Kremann i H. Marktl, Monatsh, 41, 43 (1920).

²⁾ N. Pušin i Rikovski, Z. ph Ch. (A) 151, 257 (1930).

2) α -nitronaftalin stvara pikrat ekvimolekulskog sastava, koji se raspada pri topljenju na svoje komponente.

3) Acetamid, etiluretan, benzofenon, p-nitrotoluol i tetra-nitro-pentaeritrit stvaraju sa pikrinskom kiselinom u kristalnoj fazi samo mehaničke smeše.

Zavod za Fizičku hemiju i Elektrohemiju Tehničkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Summary

Equilibrium diagrams of binary systems containing picric acid

by

N. A. Pushin and P. Kožuhar

By the method of thermal analysis an investigation has been made of equilibrium diagrams of 10 binary systems of picric acid with α -picoline, quinoline, α, α_1 -lutidine, acetamide, ethylurethan, cinnamic acid, α -nitronaphtalene, p-nitrotoluene, tetra-nitro-pentaerythrite, and benzophenone.

It has been proved that

1) quinoline, α -picoline, α, α_1 -lutidine, as well as cinnamic acid, form with picric acid stable compounds of aequimolecular composition.

2) α -nitronaphtalene forms a picrate of aequimolecular composition, which decomposes into its components on heating.

3) Acetamide, ethylurethan, benzophenone, p-nitrotoluene and tetranitro-pentaerythrite form with picric acid in crystalline phase only mechanical mixtures.

The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Technical Faculty — University of Belgrade.

Дијаграми топљења смеша мравље киселине с аминима

О Д

Б. Л. Бастића и Н. А. Пушина

Као што је познато мравља киселина је најјача једнобазна алифатична киселина. Њена константа јонизације једнака је $1,76 \cdot 10^{-4}$ ¹⁾. Судећи по томе, могло би се очекивати да је она способна да ствара карактеристична, мање више стабилна једињења с аминима, солима сличног карактера. С друге стране, пак познато је да се мравља киселина лако разлаже уз издвајање водоника, угљен-диоксида и воде. Због тога ни она сама, ни њена једињења нису стабилна.

Мравља киселина се топи на 8° , а кључа на $100,8^{\circ}$, али разлагање њених једињења се збива на температурама које леже не само изнад, него и знатно испод њене температуре кључања. У то смо се уверили при изради дијаграма топљења бинарних система мравље киселине с анилином, о- и р-толуидином и дибензиламином.

На дијаграмима ових бинарних система опажа се максимум који показује стварање одређених једињења између мравље киселине и сваког од амина. Али одредити тачно температуру топљења и састав ових једињења било је тешко, јер се због разлагања створених формијата температура топљења непрекидно мењала (смањивала) и поред тога, што су се топљења збивала на температурама знатно нижим од температуре кључања мравље киселине (у границама од $35-95^{\circ}$). Разлажу се не само смеше еквимолекулског састава него и других концентрација мравље киселине и наведених амина.

Ипак нама је успело да разрадимо дијаграме топљења бинарних система мравље киселине с фенилхидрацином, α - и β -нафтиламином, бензидином, бензиламином и дифениламином.

¹⁾ Charles D. Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics (1945).

Изrada ових дијаграма наишла је на извесне тешкоће. Смеше мравље киселине са наведеним аминима су се лако прехлађивале, изазивање кристализације било је отежано и поред пелцовања са одговарајућим кристалима, смеше су споро кристалисале, мравља киселина је на вишим температурама испаравала и мењао се састав смеше итд.

Због послератних прилика, засада нисмо располагали са средствима за произвођење ниских температура и зато нисмо могли да постигнемо кристализацију оних смеша, чије су тачке очвршћавања лежале испод -18° .

Супстанце које смо употребили за рад биле су најчистије које су се могле добити у трговини (puriss., für wiss. Zwecke), а неке од њих су још и предестиловане ради веће чистоће.

Резултати одређивања наведени су у следећим табелама. У табелама значи:

t_1 — температура излучивања првих кристала из растопљене смеше,

t_2 — температура еугектичке кристализације,

ϑ — температура топљења последњих кристала при загревању искристалисане смеше,

t_3 — температура стварања два слоја.

Мравља киселина — фенилхидрацин

Таб. 1

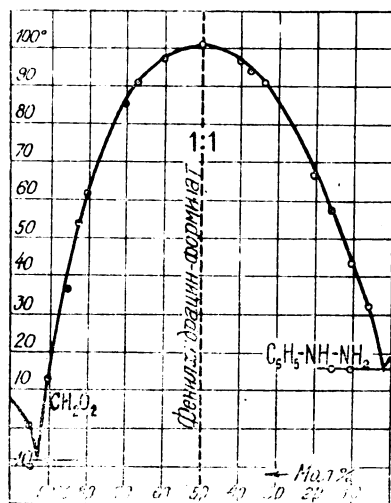
Мравља киселина — фенилхидрацин							
мол. % мравље киселине	t_1	ϑ	t_2	мол. % мравље киселине	t_1	ϑ	t_2
100	—	7,7	—	40	96,5	—	—
95	—1	0,5	—10	37	94	—	—
90	—10	13	—8,5	33,3	91	—	—
85	—	36,8	—9	30	82,5	—	—
82	54,2	—	—	20	67	—	—
80	62	—	—	15	57,8	—	16
70	86	—	—	10	44	—	16,2
66,7	91	—	—	5	32,8	—	—
60	97	—	—	0	19	—	—
50	100,2	101	—				

Дијаграм топљења мравље киселине и фенилхидрацина се састоји од три гране. На средњој се опажа максимум, који лежи на температури 101° , и при концентрацији 50 мол % сваке компоненте. Бочне гране се одвајају еугектикама од којих:

једна лежи на температури $-8,5^{\circ}$ и при концентрацији око 93 мол % мравље киселине, а

друга на температури $16,2^{\circ}$ и око 2 мол % мравље киселине.

Овај дијаграм врло је сличан дијаграму топљења смеша сирћетне киселине са фенилхидрацином који су израдили Трифонов и Шербов²⁾, а сем тога Пушин и Риковски³⁾. Само, на овом дијаграму максимум лежи на температури од 65° . Интересантно је приметити да, иако је температура топљења мравље киселине нижа од температуре топљења сирћетне киселине, ипак температура топљења фенилхидрацин-формијата више од 30° надмашује температуру топљења фенилхидрацин-ацетата. Из овога се може извести закључак да је мравља киселина јача од сирћетне, што се уосталом и потврђује другим њеним особинама.



Сл. 1

Мравља киселина — α -нафтиламин и мравља киселина — β -нафтиламин

Таб. 2

Мравља киселина — α -нафтиламин

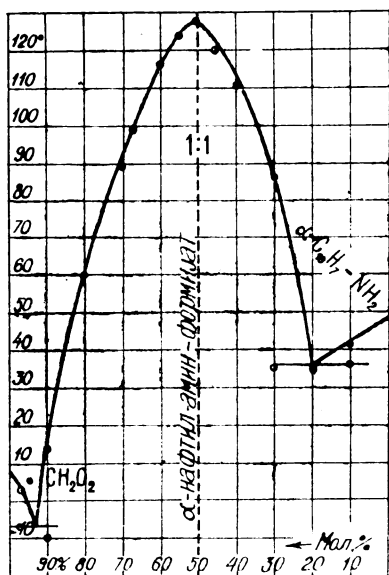
мол. % мравље киселине	t_1	ϑ	t_2	мол. % мравље киселине	t_1	ϑ	t_2
100	—	7,7	—	50	126,5	127	—
97	—	3	$-6,5$	45	119,5	120	—
90	9	14	-10	40	110,5	—	—
80	58,5	60	—	30	86,5	—	35,2
70	88	89	—	20	34,9	—	34,9
66,7	96,2	98,5	—	10	41,5	—	36,2
60	114	116	—	0	48,5	—	—
55	123	124	—				

²⁾ Трифонов и Шербов, Известия Пермского биологич. иссл. Института 6, 313 (1929); Chem. Zentr. 1284, II, (1929). ³⁾ Пушин и Риковски Гласник Хем. др. Кр. Југ. 3, 178 (1932).

Таб. 3.
Мравља киселина — β -нафтиламин

мол % мравље киселине	t_1	ϑ	t_2	мол % мравље киселине	t_1	ϑ	t_2
100	—	7,7	—	45	—	111	—
90	—	-8,5	-14	40	100,8	101	—
80	—	3,5	-10	33,3	73	—	—
66,7	—	83	—	30	70	—	67,5
60	—	105	—	20	87	—	—
55	—	113	—	10	100	—	64,5
50	113,5	115	—	0	110	—	—

Оба дијаграма топљења мравље киселине, с α - и β -нафтиламином, састоје се као и претходни дијаграм, од по три гране.



Сл. 2

На средњој грани у оба система опажа се максимум, који одговара 50 мол % сваке компоненте, из чега се види да мравља киселина и с α - и β -нафтиламином ствара по једно еквимолекулско једињење и то α -нафтиламин - формијат, који се топи на 127° и β -нафтиламин-формијат који се топи на 115°. Еутектичке тачке, које одвајају бочне гране од средње, леже у систему мравља киселина — α -нафтиламин једна на —6,5° и око 93 мол % мравље киселине и друга на 36,2° и на 20 мол % мравље киселине.

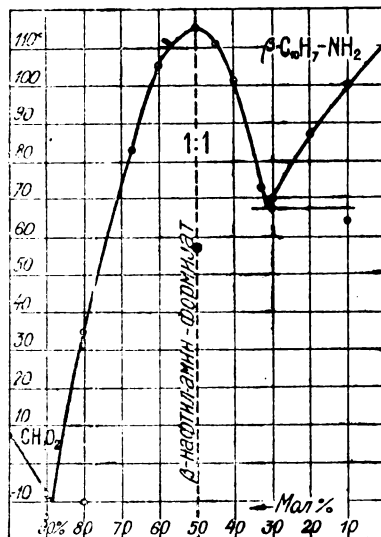
У систему мравља киселина — β -нафтиламин еутектике леже: једна на —10° и око 88 мол % мравље киселина и друга на 67° и око 32 мол % мравље киселине.

Ако упоредимо дијаграме топљења које смо добили за системе мравље киселине са α - и β -нафтиламином са дијаграмима које оба ова амина дају са сирћетном киселином, а β -нафтиламин и са пропионском, а које су израдили R. Kremann, G. Weber и K. Zechner⁴⁾, видимо да оба амина ни са сирћетном ни са пропионском киселином не дају никаква једињења, него само еутектичке смеше док са мрављом киселином, као што смо видели, дају врло изразита, солима слична једи-

⁴⁾ Kremann, Weber u. Zechner, Monatsh. 46, 193 (1955).

њ на, која се топе на температурама које леже изнад температура топљења теже топивих компонената (аминa).

Друго што пада у очи, јесте знатно виша температура топљења α -нафтиламин-формијата од β -нафтиламин-формијата. Иако се α -нафтиламин топи за $61,5^\circ$ ниже од β -нафтиламина, његово једињење са мрављом киселином се топи на температури која је за 12° виша од температуре топљења β -нафтиламин-формијата. Из овога се може извести вероватан закључак, да је α -нафтиламин јача база од β -нафтиламина. Тај би се закључак подударао са закључком до



Сл. 2

кога су дошли Пушин и Басара⁵⁾ на основу проучавања дијаграма топљења α - и β -нафтиламина са крезолима, где су једињења са α -нафтиламином била стабилног, а са β -нафтиламином нестабилног карактера. Пушин и Алтарац⁶⁾, који су одређивали топлоту мешања α - и β -нафтиламина са пикринском киселином у ацетону показали су да смеше α -нафтиламина са пикринском киселином издвајају већу количину топлоте, него смеше β -нафтиламина са истом киселином. Исто тако су показали Пушин и Мартинчић⁷⁾, при одређивању топлоте сагоревања смеша α - и β -нафтиламина са различитим изомерима крезолa и диоксибензола, да смеше са α -нафтиламином дају већи топлотни ефекат од β -изомера.

Мравља киселина — бензидин

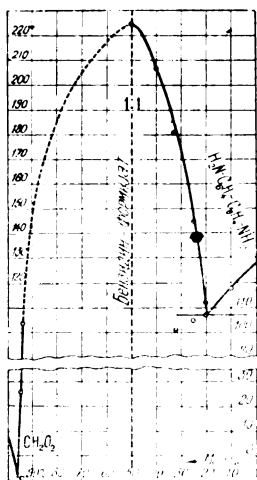
Таб. 4

Мравља киселина — бензидин

мол % мравље киселине				мол % мравље киселине			
	t_1	ϑ	t_2		t_1	ϑ	t_2
100	—	7,7	—	33,3	—	181	101
95	5	25,5	—9	25	—	145	105
94	—	104	—	20	—	113	107
50	223	225	—	10	118	118,5	—
45	201	207	—	0	128	—	—

⁵⁾ Puschin u. Basara, Monatsh. 48, 51 (1927). ⁶⁾ Види исту свеску Гласника хем. друштва. ⁷⁾ Рад је припремљен за штампу.

Дијаграм топљења мравља киселина — бензидин израђен је само делимично и то: од 0—50 мол % и од 94—100 мол % мравље киселине. И на овом дијаграму се опажа изразити максимум при концентрацији 50 мол %, из кога се може закључити да мравља киселина ствара са бензидином формијат, који се топи на 225°. Еутектичка тачка која одваја грану бензидин-формијата од чистог бензидина лежи на 100,7° и 19 мол % мравље киселине.



Сл. 4

У смешама концентрација између 50 и 94 мол % мравље киселине, дакле са леве стране дијаграма, нисмо могли одредити температуре кристализације ни температуре топљења, јер је мравља киселина одпаравала при загревању и већ на 130° је потпуно испарила.

Док из смеша са бензидином, које одговарају десном делу дијаграма, мравља киселина која иначе кључа на 100,8° није се издвајала чак ни на 225°, тј. на температури топљења бензидин-формијата. Ако се дакле упореде смеше које леже с леве и десне стране дијаграма, види се разлика у природи бензидин-формијата и његових смеша с бензидином с друге стране.

Ако се пак узме у обзир температура топљења обе компоненте (мравља киселина на 8° и бензидин на 128°), може се доћи до вероватног закључка, да је бензидин-формијат хетерополарно једињење слично солима и да би било од интереса да се подвргне електролизи — пут којим би се ова претпоставка могла контролисати.

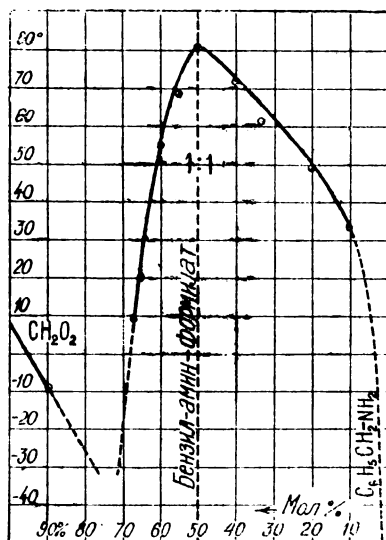
Мравља киселина — бензиламин

Таб. 5

Мравља киселина — бензиламин

мол. % мравље киселине				мол. % мравље киселине			
	t_1	ϑ	t_2		t_1	ϑ	t_2
100	—	7,7	—	40	71,5	—	—
90	—	—9	—	33,3	60	61,5	—
66,7	—	9	—	20	49	50	—
65	—	20	—	10	33,2	—	—
60	—	55	—	5	—	—	—
55	—	68,5	—	0	—	—	—
50	80,5	81	—				

Смеше бензиламина са мрављом киселином исто су дале врло изразити максимум на средњем делу дијаграма при концентрацији од 50 мол $\%$. Бензиламин-формијат се топи на температури од 81° . Због тога што смеше које су близу чистом бензиламину и еутектичкој тачки бензиламин-формијат — мравља киселина, леже на ниским температурама, нисмо били у стању да одредимо ни температуру, ни концентрацију еутектичких тачака.

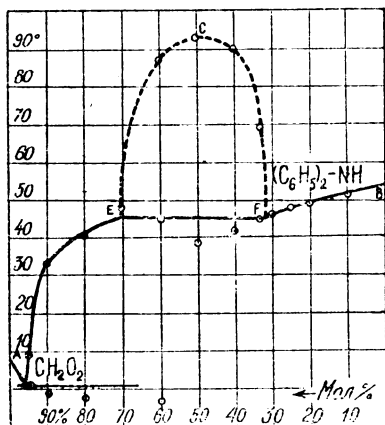


Sl. 5

Мравља киселина — дифениламин

Таб. 6

Мравља киселина — дифениламин



Сл. 6.

мол $\%$ мравље

киселине	t_1	ϑ	t_2	t_3
100	—	7,7	—	—
95	0	9	1,2	—
90	33,5	35	—	—
80	—	41,5	—	—
70	45	—	—	48
60	44	—	—	87
50	39	—	—	93
40	42	—	—	90
33,3	45	—	—	69
30	47	47	—	—
25	48	—	—	—
20	49,2	—	—	—
10	51,5	52	—	—
0	54	—	—	—

Дијаграм топљења овог система битно се разликује од свих претходних. Смеше састављене од 71—32 мол $\%$ мравље киселине, у течном стању дају два слоја која се не мешају. Ми смо одредили границе у којима коегзистирају ова два слоја (на дијаграму унутар области ECF). Горња критичка тачка С, изнад које оба слоја прелазе у један и где имамо хомогену течну фазу,

лежи на температури од 93° . Доња еутектичка тачка између мравље киселине и дифениламина лежи на $1,2^{\circ}$ и око 96 мол % мравље киселине.

Мравља киселина — анилин; мравља киселина — о- и п-толуидин и мравља киселина — дибензиламин

Kremann, Weber и Zechner⁸⁾ су испитивали смешу сирћетне киселине с анилином и п-толуидином. Њима није успело да изазову кристализацију читавог низа смеша и зато нису могли да израде дијаграме топљења ових система.

О' Соппог⁹⁾ је израдио дијаграм топљења сирћетне киселине с анилином и тврди да компоненте дају ова једињења: 2 мола сирћетне киселине + 1 мол анилина и друго једињење 1 мол сирћетне киселине + 2 мола анилина. Пушин и Риковски¹⁰⁾ су исто тако израдили дијаграм топљења система сирћетна киселина — анилин и нашли су да прво једињење које је навео О' Соппог у овом систему не постоји, док друго заиста постоји.

Што се тиче мравље киселине нисмо успели као што је горе наведено да одредимо тачке топљења свих смеша мравље киселине с анилином због разлагања истих. Међутим успели смо да утврдимо да мравља киселина ствара с анилином једињење које се топи знатно изнад температуре топљења обе компоненте, око 51° , састава: 1 мол мравље киселине + 2 мола анилина. Детаљнији дијаграм биће дат касније.

Што се тиче система мравље киселине са о- и п-толуидином и мравље киселине са дибензиламином може се засада рећи само толико да мравља киселина даје са сваки од ова три амина једињење, које се топи на температури која знатно надмашује температуру топљења обе компоненте. Тачни дијаграми ових система биће дати касније.

Извод

Испитани су методом термиске анализе дијаграми стања шест бинарних система, који су састављени с једне стране од мравље киселине, а с друге од амина и то: α - и β -нафтиламина, бензидина, бензиламина и дифениламина.

Доказано је да мравља киселина са првих пет амина ствара у кристалном стању само еквимолекулска једињења, а са по-

⁸⁾ loc. cit. ⁹⁾ O' Connor, Journ. Chem. Soc. London **119**, 400 (1921). ¹⁰⁾ loc. cit.

следњим, односно дифениламиноом гради два слоја у течном стању, која се не мешају у границама од 32—71 мол % мравље киселине.

Надаље је утврђено да мравља киселина с анилином гради једињење састава: 1 мол мравље киселине + 2 мол анилина, а са о- и п-толуидином и дибензиламиноом гради једињења која се топе на температури, која знатно надмашује температуру топљења обе компоненте.

Завод за Физичку хемију и Електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено
8 септембра 1947 год.

Summary

Binary Systems of Formic Acid with Amines

by

B. L. Bastitch and N. A. Pushin

Six binary systems, containing formic acid and one of the following compounds: phenylhydrazine, α - and β -naphthylamine, benzidine, benzylamine and diphenylamine, have been investigated by the method of thermal analysis.

It has been shown that formic acid forms aequimolecular compounds with the first five amines, and with diphenylamine it forms two layer in the liquid state, which do not mix between 32—71 mol % formic acid.

It has also been shown that formic acid forms a compound with anilin, 1 mol % formic acid + 2 mol % aniline. It also forms compounds with o- and p-toluidine and dibenzylamine, which melt at higher temperatures than are the melting points of both constituents.

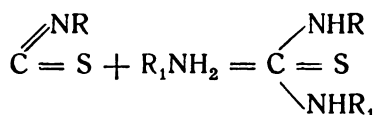
The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Technical Faculty — University of Belgrade.

Indeks prelamanja smeša feniltioizocijanata sa trietilaminom

od

I. I. Rikovskog

Primarni i sekundarni amini, analogno amonijaku, stupaju u reakciju adicije s esterima tioizocijanske kiseline ili t. zv. slačičnim uljima i pretvaraju ih u alkilirane derivate tiokarbamida. Na pr.:



O tome možemo da se uverimo ako ispitujemo smeše primarnih i sekundarnih amina sa slačičnim uljima ne samo hemiskim putem, već i ispitivanjem njihovih fizičkih svojstava. Fizička svojstva takvih smeša trpe znatne promene u poređenju sa svojstvima komponenata, n. pr. jako se povećava njihova specifična težina, viskoznost, indeks prelamanja, tačka topljenja itd. Sa tercijarnim aminima ova reakcija adicije ne ide, i fizička svojstva smeša tercijarnih amina sa slačičnim uljima obično se neznatno razlikuju od srednje aritmetičke veličine svojstava komponenata, kako to traži pravilo mešanja. O tome se može uveriti pored drugog i ispitivanjem indeksa prelamanja smeša trietilamina sa feniltioizocijanatom.

Merenja su obavljena pomoću Abbé-ovog refraktometra. Za sastavljanje smeša upotrebljene su najčistije supstance koje su se mogle nabaviti („pro analysi“ odnosno „für wissenschaftliche Zwecke“). Sem toga supstance su se pre upotrebe prečišćavale pomoću destilacije u vakuumu sve dotle, dok nisu pokazivale konstantan indeks prelamanja.

Preparat trietilamina posle višestrukog destilisanja u vakuumu dao je sledeće vrednosti indeksa prelamanja:

t°	20	25	40	50
n _D	1,4004	1,3980	1,3898	1,3841

U temperaturnom intervalu od 20° do 50° temperaturni koeficijent indeksa prelamanja čistog trietilamina iznosio je: $dn/dt = -0,000553$.

Brühl¹⁾ daje za indeks prelamanja trietilamina vrednost za 20° $n_D^{20} = 1,40032$. Naš broj je vrlo blizu vrednosti koju daje Brühl.

Preparat feniltioizocijanata isto tako je prečišćavan pomoću višestrukog destilisanja u vakuumu, i dao je sledeće vrednosti indeksa prelamanja:

t°	20	25	50	60
n_D	1,6502	1,6473	1,6332	1,6278

U intervalu od 20° do 60° temperaturni koeficijent indeksa prelamanja fenilslačičinog ulja iznosi: $dn/dt = -0,000560$.

Berliner²⁾ daje za indeks prelamanja fenilslačičinog ulja na 20° $n_D^{20} = 1,65088$, a Nasini³⁾ na $23,4^{\circ}$ $n_D^{28,4} = 1,6511$. Ako preračunamo ovaj broj na 20° dobićemo vrednost $n_D^{20} = 1,6411$. Uporedimo li naš broj sa brojevima Berliner-a i Nasini-a, dobićemo:

	²	Berliner	Nasini	Rikovski
n_D		1,65088	1,6483	1,6502

Naš broj je bliži vrednosti koju daje Berliner, nego Nasini-jevom broju. Indeks prelamanja smeša trietilamina sa feniltioizocijanatom ispitan je na dve temperature — na 25° i 50° . Rezultati ispitivanja navedeni su u tab. 1 i grafički predstavljeni

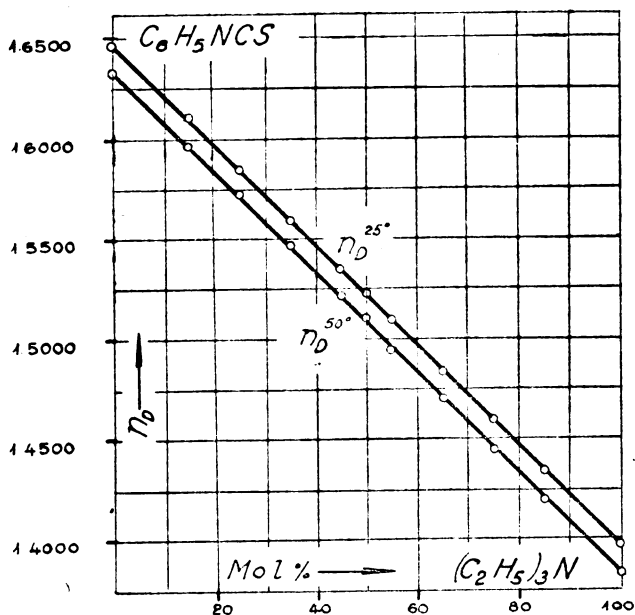
Tab. 1.

Mol. % trietil- amina	n_D^{25} eksperi- mental.	n_D^{25} srednje- aritet.	Δn_D^{25}	n_D^{50} eksperi- mental.	n_D^{50} srednje- aritet.	Δn_D^{50}	$dn/dt \times 10^5$ u intervalu 25° — 50°
0	1,6473	—	—	1,6332	—	—	56
15	1,6118	1,6099	+19	1,5982	1,5958	+24	54
25,1	1,5855	1,5850	+5	1,5728	1,5709	+18	54
35,1	1,5610	1,5601	+9	1,5472	1,5460	+12	55
45	1,5366	1,5349	+17	1,5220	1,5211	+9	58
50	1,5235	1,5227	+8	1,5090	1,5087	+3	59
55,2	1,5102	1,5104	—2	1,4950	1,4962	—12	60
65	1,4850	1,4852	—2	1,4711	1,4713	—2	55
75,1	1,4600	1,4603	—3	1,4458	1,4464	—6	56
85	1,4360	1,4354	+4	1,4210	1,4215	—5	60
100	1,3980	—	—	1,3841	—	—	55

¹⁾ E. W. Brühl Z. ph. Ch. 16, 193 (1895). ²⁾ Berliner, Diss. Breslau (1886); Landolt—Börnstein, Phys. — chem. Tab. V (1923). ³⁾ R. Nasini, Ber 15, 2878 (1882); Rend. Linc. (4) 1, 76 (1885).

na sl. 1. U tab. 1 koncentracije komponenata izražene su u molekulskim %, n_D^t znači indeks prelamanja na temperaturi t (25° odnosno 50°), Δn_D^t označava razliku između vrednosti indeksa prelamanja određene eksperimentalno i izračunate po pravilu mešanja, a dn/dt označava temperaturni koeficijent indeksa prelamanja.

Kao što se vidi iz sl. 1, dijagram indeksa prelamanja smeša trietilamina sa fenilslačičnim uljem karakteriše se linijom koja je vrlo blizu pravoj liniji i to kako na 25° tako i na 50° . Na osnovu karaktera dijagrama, a u saglasnosti sa razlaganjima koje smo napred naveli, možemo sa velikom verovatnoćom zaključiti da u tečnoj fazi trietilamin ne daje sa feniltioizocijanatom nikakvo jedinjenje. Temperaturni koeficijent smeša vrlo je blizu ovome za čiste komponente.



Sl. 1.

Izvod

Proučen je indeks prelamanja smeša trietilamina sa feniltioizocijanatom na temperaturama od 25° i 50° . Na osnovu karaktera dijagrama indeksa prelamanja nameće se zaključak da u

tečnoj fazi komponente međusobno ne stvaraju nikakvo određeno hemisko jedinjenje.

Zavod za hemiju Poljoprivredno-šumarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Summary

Refractive indices of mixtures of phenyl-isothiocyanate with triethylamine

by

I. I. Rikovski

An investigation has been made of refractive indices of mixtures of triethylamine with phenyl-isothiocyanate at the temperature of 25° and 50°. The character of the refractive index diagrams obtained indicates that in the liquid phase the components do not form between themselves any defined chemical compound.

The Chemical Institute of the Faculty of Agriculture and Forestry — University of Belgrade.

Дејство кадмијума на азотну киселину

од

С. Д. Радосављевића

Леко и Радосављевић¹⁾ показали су да се при дејству цинка на разблажену азотну киселину у додиру с компактном платином издваја већа количина слободног водоника. Дејство других метала на азотну киселину, под условима које су дали поменути аутори, исто тако није испитано и ми смо као први следећи метал изабрали кадмијум, који припада истој групи с цинком, увек је двовалентан као и цинк, само што је његов електролитички потенцијал знатно мањи од потенцијала цинка ($Zn - 0,77\text{ V}$; $Cd - 0,42\text{ V}$). Ми смо хтели да утврдимо да ли ће и кадмијум у додиру с компактном платином издвојити слободан водоник при редукцији разблажене азотне киселине и, уопште, какав ће бити однос осталих продуката редукције.

Дејство кадмијума на азотну киселину у отсуству платине испитивао је нешто детаљније Montemartini²⁾. Он је одређивао количине амонијака створеног при редукцији 1,95%, 27,50% и 47% азотне киселине као и остале продукте (HNO_2 , NO , N_2O и N_2) код 27,5% киселине. Сваки поједини производ је одређивао у засебном огледу. Ми смо све продукте одређивали у једном огледу, радећи упоредо са и без платине, на собној температури и температури мржњења одговарајуће азотне киселине (2%, 5% и 10%). Одређивали смо следеће продукте: HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 и H_2 и њихову количину срачунавали на одговарајућу количину кадмијума на начин како је то изложено у раду горе поменутих аутора, у коме су дате и методе одређи-

¹⁾ А. М. Леко и С. Д. Радосављевић: „О дејству цинка на азотну киселину“ — претходно саопштење, Гл. Хем. др. 12, 32 (1947).

²⁾ Cl. Montemartini: Gazz. 22, 250 (1872).

вања појединих продуката. При извођењу огледа трудили смо се да услови рада буду што је могуће исти за исту врсту огледа. Добијени резултати сређени су у таб. 1.

Таб. 1.

Оглед	1	2	3	4	5	6
Конц. HNO_3 у %	2 без Pt	2 без Pt	2 са Pt	2 са Pt	2 са Pt	2 са Pt
Темп. реакц. у $^{\circ}\text{C}$	22	22	22	22	—1	—1
$\text{Cd}(\text{H}_2)$	—	—	0,60	1,47	0,63	0,59
$\text{Cd}(\text{HNO}_2)$	49,24	48,75	24,43	24,22	38,16	39,32
$\text{Cd}(\text{NO})$	30,30	32,10	8,46	8,13	5,00	3,42
$\text{Cd}(\text{N}_2\text{O})$	8,97	8,14	36,39	36,92	34,38	34,22
$\text{Cd}(\text{N}_2)$	3,36	2,26	9,09	7,38	11,14	18,01
$\text{Cd}(\text{NH}_3)$	8,74	9,23	21,20	22,07	11,53	10,84

Оглед	7	8	9	10	11	12
Конц. HNO_3 у %	5 без Pt	5 без Pt	5 са Pt	5 са Pt	5 са Pt	5 са Pt
Темп. реакц. у $^{\circ}\text{C}$	22	22	22	22	—4	—4
$\text{Cd}(\text{H}_2)$	—	—	6,20	2,26	0,57	0,44
$\text{Cd}(\text{HNO}_2)$	45,13	44,24	10,54	12,25	39,01	29,34
$\text{Cd}(\text{NO})$	31,34	32,63	9,82	8,36	1,50	1,51
$\text{Cd}(\text{N}_2\text{O})$	11,92	12,59	37,22	42,12	36,22	42,36
$\text{Cd}(\text{N}_2)$	2,98	2,09	7,75	9,92	10,12	12,14
$\text{Cd}(\text{NH}_3)$	9,02	9,34	25,94	23,81	12,97	13,80

Оглед	13	14	15	16	17	18
Конц. HNO_3 у %	10 без Pt	10 без Pt	10 са Pt	10 са Pt	10 са Pt	10 са Pt
Темп. реакц. у $^{\circ}\text{C}$	22	24	25	24	—8	—8
$\text{Cd}(\text{H}_2)$	—	—	—	—	—	—
$\text{Cd}(\text{HNO}_2)$	34,80	36,71	14,21	13,01	36,45	36,80
$\text{Cd}(\text{NO})$	30,73	29,52	11,43	12,15	3,30	2,90
$\text{Cd}(\text{N}_2\text{O})$	22,48	22,53	48,62	47,78	28,34	29,70
$\text{Cd}(\text{N}_2)$	2,44	2,34	7,24	8,33	14,66	13,10
$\text{Cd}(\text{NH}_3)$	9,22	9,67	18,88	19,20	17,75	18,02

Ако се добијени резултати упореде са оним који се добију при дејству цинка на азотну киселину одговарајуће концентрације, онда као општу чињеницу запажамо да кадмијум издваја једва приметне количине водоника у додиру с компактном платином, што би одговарало мањем електролитичком потенцијалу кадмијума. Количине амонијака ма да су приличне ипак су знатно мање него са цинком. Тако проценат водоника и амонијака, срачунат на количину цинка утрошеног за њихово добијање, износи до 60%, док је код кадмијума највише 30%. Обрнуто, док су количине азотасте киселине и азотмооксида у случају с цинком мале и износе, (за 5% HNO_3 са платином на 25%), око

6%, дотле са кадмијумом та количина иде, (за исти случај 5% HNO_3), до 20%. Количине N_2O код кадмијума су знатно веће; разблажене азотне киселине (2%, 5% и 10%) са цинком дају највише до 30% азотсубоксида, са кадмијумом, међутим, постиже се и 50%. Ово је сасвим разумљиво ако се претпостави да је N_2O производ међусобног дејства NH_2OH и HNO_2 , наиме, уколико има више створене азотасте киселине, утолико је и већа могућност оксидације NH_2OH па према томе и већа могућност стварања N_2O . — Количине азота су мање код случаја са кадмијумом него при дејству цинка на разблажене азотне киселине.

Упоређење резултата добијених при дејству кадмијума на азотну киселину у додиру с платином и у отсуству платине показује нам пре свега да се, при контакту с платином, ипак издвајају минималне количине водоника и да се скоро три пута повећава количина амонијака (за исту температуру 22° C). Несумњиво да је и примарно стварање NH_2OH знатно повећано јер се количина N_2O повећава, просечно узето, од 10% на 40%. У истом смислу повећава се и количина азота. Обрнуто, количине HNO_2 и NO су у отсуству платине знатно веће и износе

Таб 2

Оглед	1	2	3	4	5	6	7
Концентрација HNO_3 у %	2 без Pt	2 без Pt	2 са Pt	2 са Pt	2 са Pt	2 са Pt	5 без Pt
Температура реакције у °C	22	22	22	22	—1	—1	22
Количина Cd у гр.	0,2005	0,1985	0,1495	0,1210	0,1404	0,1522	0,2242
Утрошено 0,1n HCl у мл.	0,39	0,40	0,70	0,59	0,36	0,36	0,45
Утрошено 0,1n KMnO_4 у мл.	17,57	17,21	6,50	5,21	9,53	10,63	18,00
Утрош. 0,1n KBrO_3 у мл.	12,97	12,60	2,70	2,10	1,50	1,10	15,00
Добијена кол. гаса у мл.	1,30	1,10	3,80	3,30	3,60	3,90	1,80
После апсорпције у алкох.	0,30	0,20	0,80	0,80	0,90	1,00	0,30
Додат ваздух до	—	—	13,60	14,30	12,40	12,60	—
После експлозије	—	—	13,30	13,70	12,10	12,40	—
Барометарско стање	755,5	753,0	753,0	754,0	752,5	754,0	753,0
Температура ваздуха у °C	23	23	24	24	24	23	24,5

од 70—80% док се у додиру с платином те количине смањују на 20—30%. Треба запазити још и то да је слагање појединих проба, које су рађене под истим условима, у отсуству платине знатно боље, него у контакту с платином. Ово је свакако последица немогућности да се увек постигне исти контакт.

Резултати добијени на различитим температурама показују нам пре свега да се са повећањем температуре реакције повећава количина амонијака. Насупрот овоме, нижа температура условљава повећану количину слободне, неутрошене азотасте киселине а упадљиво смањење количине NO. Ово нам указује на већ познату чињеницу да је азотмоноксид производ распадања HNO_2 и да је азотаста киселина знатно постојанија на нижим температурама. Још један податак говори у прилог овоме, наиме, ако се HNO_2 одређује одмах по завршеном експерименту онда су количине HNO_2 велике а NO знатно мање и, обрнуто, ако се пропуштање CO_2 по завршеном експерименту настави дуже време, онда се нагло, смањује количина азотасте киселине а повећава се количина NO.

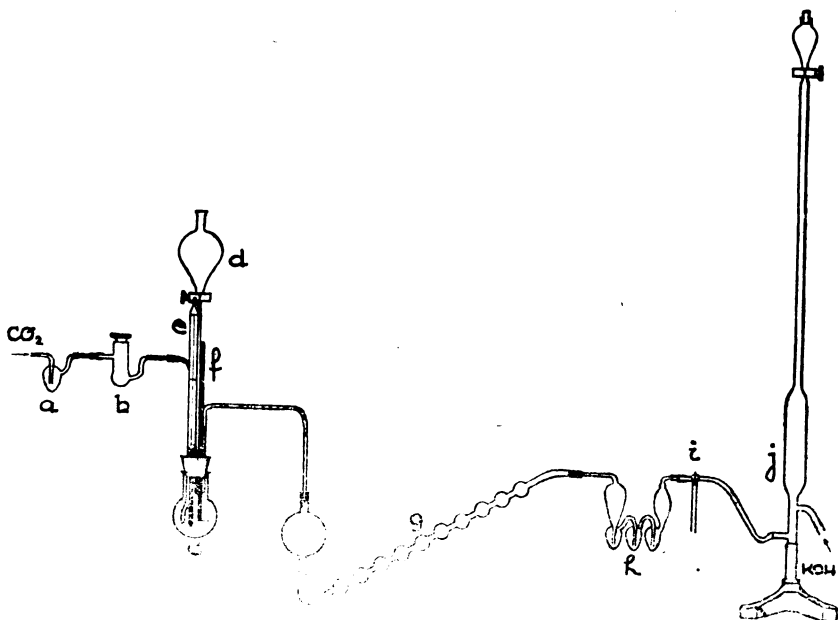
Таб. 2.

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5 без Pt	5 са Pt	5 са Pt	5 са Pt	5 са Pt	10 без Pt	10 без Pt	10 са Pt	10 са Pt	10 са Pt	10 са Pt
22	22	22	—4	—4	22 — 24		22 — 24		—8	—8
0,2136	0,1144	0,1624	0,1560	0,2015	0,1850	0,1910	0,1536	0,1608	0,1064	0,1023
0,44	0,60	0,84	0,43	0,61	0,37	0,41	0,64	0,86	0,42	0,41
16,81	2,07	3,53	10,82	10,53	11,32	12,46	3,88	3,72	6,90	6,69
14,90	2,40	2,90	0,50	0,65	12,00	11,75	3,75	3,72	0,75	0,63
1,70	4,40	5,30	4,05	6,10	2,50	2,60	4,70	4,90	2,40	2,30
0,20	2,00	1,50	0,90	1,30	0,20	0,20	0,50	0,60	0,70	0,70
—	13,50	18,40	10,50	13,40	—	—	—	—	—	—
—	11,10	17,20	10,20	13,10	—	—	—	—	—	—
753,0	745,2	749,0	746,5	743,5	750,0	753,0	751,0	754,0	750,5	750,0
23	23	21	21	21	23,5	23	24	24	24,5	23,5

Експериментални део

Апаратура је била иста као у огледима с цинком. Њен шематички изглед дат је на сл. 1.

На сл. 1 је са **a** означена испираница са водом, **b** је суд са ватом (за задржавање грубље влаге), са **c** је обележен суд у коме је вршено растварање метала, **d** је левак за одвајање у



Сл. 1.

који се ставља киселина пре почетка реакције, **e** је термометар а **f** стаклени штапић са платинским чунком; са **g** је означен апсорпциони суд са KBrO_3 , **h** је трострука испираница са K_2CO_3 , **i** је трострука славина а **j** азотометар.

Истеривање ваздуха из апаратуре и одношење гасова створених при реакцији вршено је са CO_2 . Комадићи кадмијума били су у облику плочица дебљине просечно 0,1 mm и величине 8×15 mm, што се поклапало са величином платинског чунка; код експеримената у отсуству платине оваква плочица је окачена на поврнути стаклени штапић и у одређеном тренутку, по истеривању ваздуха из апаратуре, замакана у азотну киселину. Количина киселине увек је била око 20 пута већа него што би то одговарало количини кадмијума.

У таб. 2 сложени су сви подаци потребни за израчунавање резултата датих у претходној табели.

Извод

Испитано је дејство кадмијума на разблажене азотне киселине, (2%, 5% и 10%), у отсуству и при додиру с компактном платином на начин који су дали Леко и Радосављевић.

Ако се упореди дејство кадмијума на азотну киселину са дејством цинка под истим условима, (у додиру с компактном платином), онда запажамо да кадмијум издваја минималне количине водоника што одговара његовом мањем електролитичком потенцијалу. Знатно су мање и количине амонијака, (са цинком до 50%, са кадмијумом до 25%). На супрот овоме, јако су повећане количине HNO_2 , NO и N_2O .

Упоређење резултата који се добију кад кадмијум редукује азотну киселину у додиру и у отсуству платине, показује нам да контакт са компактном платином изазива појаву малих количина водоника, повећава количину амонијака и азотсубоксида и, насупрот овоме, умањује количину HNO_2 и NO . Резултати добијени на различитим температурама, (собна температура и температура мржњења одговарајуће киселине), показују нам пре свега да повишена температура утиче на повећање количине амонијака.

Желим и овом приликом да се захвалим господину проф. др. Александру Леку на сталном интересовању и саветима, које ми је пружио у току овог рада

Хемиско - технички завод Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено 12 октобра 1947 год.

Summary

On the action of cadmium upon nitric acid

by

S. D. Radosavljević

The reaction of cadmium on diluted nitric acid (2%, 5%, 10%), without or in contact with compact platinum, has been investigated in the way given by Lecco and Radosavljević.

If the reaction of cadmium is compared with the reaction of zinc under the same conditions (in contact with compact platinum) it is evident that cadmium liberates minimum quantities

of hydrogen which is in agreement with its lower potential in the electrochemical series. There is a rather greater decrease in the amount of ammonia (with zinc up to 50%, with cadmium up to 25%). On the contrary, the increase of nitric acid, nitric oxide and nitrous oxide is in great amounts.

The comparison of the results obtained when cadmium reduces nitric acid without and in contact with platinum shows, that the presence of compact platinum increases the amount of ammonia and nitrous oxide, and, on the contrary, decreases the quantities of nitrous acid and nitric oxide. The results obtained at different temperatures (room temperature and the freezing points of the corresponding acids) shows that increased temperatures influence the formation greater amounts of ammonia.

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

Received on 18. 10. 1947.

Могућност прераде страгарског азбеста на силика-гел

од

Слободана Кончара-Ђурђевића

Питање прераде силиката нерастворних у води, помоћу минералних киселина у силика-гел, колико смо могли у литератури којом располажемо да нађемо, третирано је у следећим радовима: дејством хлороводоничне киселине на „нерастворне силикате“⁽¹⁾; из песка од шљаке^(2) 3); из нерастворних зеолита⁴; из природних и вештачких зеолита⁵⁾; из силиката алуминиума⁶⁾; из нефелина^{7) 12) 13)}; из диатомејске земље; натриум силиката и креча⁸⁾; из алуминиумових минерала⁹⁾; из ле, цита¹⁰⁾; глине¹¹⁾; из свих вештачких силиката¹⁴⁾ и из серпентинских стена добивених као нузпродукт азбестне индустрије¹⁵⁾.

Дејством киселина на азбест ($H_4Mg_3Si_2O_9$) треба да се добије со одговарајуће киселине и хидратисани силицијум диоксид, који сушењем прелази у силика-гел добрих адсорптивних особина.

Овим радом испитали смо особине таквог „гела“ као адсорбенса добивеног из млевеног страгарског азбеста број 2*) помоћу јаких киселина.

Како силика-гел налази широку примену у првом реду у индустрији, где се у огромним количинама употребљава, то је овај рад урађен с обзиром на ову чињеницу. Киселине којима је азбест разлаган биле су техничка хлороводонична и техничка сумпорна киселина, а као полазна сировина за гел служио је „млевени“ страгарски азбест број 2. Њега чине неправилни кожасте комадићи или чврсто сплетена и изукрштана влаканца, слична крпицама до 0,5 mm дебели, до 2 mm широки и до 4 mm дугачки, с понеким слободним кончићем.

*) По класификацији страгарског рудника.

Страгарски азбест спада у групу серпентинских хризотилских азбеста**). Хемиски састав узетог узорка из гомиле од 600 кг., начином што је могуће ближим прописима узимања средње пробе, а добивен уобичајеним методама хемиске анализе, следећи је:

Влага (на 105°)	2,18%	MgO	40,21%
SiO ₂	39,88%	K ₂ O + Na ₂ O .	0,45%
FeO	5,08%	H ₂ O	11,60%
NiO	0,14%	CO ₂ испод . .	0,01%
CaO	0,46%	S'' у траговима	

Сејањем овог материјала добијају се ове фракције:

Кроз сито са отворима од 5 mm Ø пролази сав материјал.

На ситу са отворима од 2 mm Ø остаје 26,0%.

На ситу са отворима од 1 mm Ø остаје 60,0%.

На ситу са отворима 0,75 mm Ø остаје 0,6%.

На ситу са 144 отвора на cm² остаје 0,4%.

На ситу са 420 отвори на cm² остаје 7,0%.

Кроз сито са 420 отвора на cm² пролази 6,0%.

Свега 100,0%

Разлози који су нас руководили да узмемо азбест ове класе били су следећи:

1) Комадићи азбеста бр. 2 углавном су оне величине (1—5 mm) која је, као што је познато, најповољнија за адсорпцију пара и гасова у индустрији.

2) Ситњени азбест је проласком кроз дезинтегратор и сита великим делом ослобођен прашине и серпентина који се понегде учаурен у њему налази.

Експериментални рад

а) Добијање „силика-гела“

Разлагање киселинама вршено је на следећи начин: По 20 гр. страгарског азбеста бр. 2 претходно припремљеног у већој количини, да би сви опити могли да се изведу са истим једноличним полазним материјалом, лужено је са 250 ml разблажене сумпорне или техничке хлороводоничне киселине, различитих концентрација на собној температури (око 27°), или на повишеној, на 95°—100°. Разблажене 2%-не сумпорне киселине додали

**) Према усменом саопштењу др. Стојана Павловића.

смо толико да је буде за 20% виже од еквивалентне количине. Пробе су током лужења интензивно мућкане.

Као критеријум степена разлагања азбеста служила је прозирност већих комадића силика-гела. Азбест је у комадима наведених величина непровидан. Уколико се пак дуже излаже дејству киселина, утолико постаје прозирнији, што значи да га има све мање на рачун потпуно провидног гела. Када су комадићи полазног материјала постали потпуно провидни, сматрано је да је сав азбест разложен и да је лужење завршено. Овај се критериум показао као тачан, јер су само потпуно провидни узорци гела давали најмањи остатак оксида, неисправљив са HF.

Као целина гледан из даљине, овај раствор са насталим гелом даје утисак бледо-сиве, прозирне желатинозне материје, изнад које се налази зелено-плави кисели раствор.

Пошто је разлагање завршено и силика-гел на нучу одвојен од киселог раствора, испиран је дестилисаном водом до нестанка SO_4 односно Cl^- . На самом нучу, грубо је сушен црпљењем ваздуха, а затим је стављан у сушницу загрејану на 200° где је сушен до константне тежине. Принос у гелу добивеном оваким поступком, износи око 40% од узете количине азбеста.

Време трајања лужења зависило је како од концентрације киселине тако и од температуре на којој је разлагање вршено, као што се види из таб. 1., 2. и 3.:

Таб. 1.

Разлагање сумпорном киселином на собној температури (24—30°)

Садржај киселине у теж. %	Време до потпуног разлагања у данима	Примедба
2,0	Није разложен ни после 40 дана	ознака 1
9,84	" " " " " "	" 2
19,42	после 25 дана разложен	" 3
30,50	" 16 " "	" 4
39,80	" 7 " "	" 5
49,79	" 4 " "	" 6
60,03	није разложен ни после 40 дана	" 7
69,51	" " " " " "	" 8
81,70	" " " " " "	" 9
91,10	" " " " " "	" 10

Таб. 2.

Разлагање сумпорном киселином на 95—100°

Садржај киселине у теж. %	Време до потпуног разлагања у сатима	Примедба
9,84	Није разложен ни после 50 h	ознака 2'
19,42	разложен после 50 h	„ 3'
40,0	„ „ 8 h	„ 5'
49,79	„ „ 6 h	„ 6'

Таб. 3.

Разлагање у хлороводоничној киселини на 24—30°

Садржај киселине у теж. %	Време до потпуног разлагања у данима	Примедба
10,5	Није разложен ни после 40 дана	ознака 11
20,4	разложен после 20 дана	„ 12
30,1	„ „ 12 „	„ 13
35,2	„ „ 5 „	„ 14

(Сваки од ових препарата носиће кроз цео рад ознаку којом је обележен у примедби).

Из наведених података види се да брзина лужења расте са концентрацијом киселине и температуром. Код сумпорне киселине ова правилност важи само донекле, јер после максимума који се појављује око 50%-не сумпорне киселине нема поступног опадања пошто већ у 60%-ној киселини комади азбеста остају и после 40 дана лужења замућени. Овај нагао прекид очекиваног континуитета може се тумачити вероватним постанком врло компактног слоја гела по површини азбеста, који својим присуством отежава разлагање. Заиста, азбест у 60%-ној и 70%-ној H_2SO_4 превучен је белом превлаком с понеким белим зрном. Прерађивани материјал у 80%-ној и 90%-ној киселини је тамно сиве боје и нема такве превлаке.

Продукат који се добија после сушења разложеног азбеста потпуно је бео, на изглед сличан безводном калцијум хлориду, а чине га комади и зрна исте величине, као код полазне сировине. Под прстима лако се дроби; спрашен у порцеланском авану прелази у необично фини прах позитивно наелектрисан. Стављен на језик лепи се и развија топлоту. Убачен у воду, отпушта знатну количину гаса, уз пискаво прштање.

Специфична тежина овога гела¹⁶⁾, одређена пикнометром од 25 ml на 20° помоћу етра¹⁷⁾, блиска је средњој специфичној тежини од 2,3 коју наводи Koetschau¹⁸⁾, јер за препарате 6' и 3, добивене под екстремним условима у сумпорној киселини, постигнуте су вредности 2,55 и 2,18.

Привидна специфична тежина трговачких продуката према истом аутору износи око 0,4 кг/лит, а према Mantell-у 0,7 кг/лит. Ми смо одредили привидну специфичну тежину слика гела бр. 5 за разне полупречнике зрна. Оне се виде из приложене таблице.

Пречник зрна	2—5 mm	1—2 mm	Кроз сито од 420 отв./cm ²
Прив. спец. теж.	0,198	0,199	0,247

Ове су вредности добивене тако, што су испитивани узорци стављани у мензур у од 100 ml, с пречником од 20 mm и учестаним ударима о подлогу набијани до константне запремине.

Специфична топлота одређена у сребрном калориметру од 400 ml воде, не разликује се много од оних које литература наводи, и износи око 0,25 cal/gr и мање.

Топлота квашења водом, одређена у истом калориметру са 10 gr. гела, пречника зрна од око 1 mm, за узете угледе већа је од просечне 19,7 cal/gr, и износи за силика-гел 6' 21,67 cal/gr, односно 20,68 cal/gr за узорак 3'.

Анализа гела, узорка 6' на пример даје ове резултате:

Губитак жарењем (H ₂ O)	7,97%
SiO ₂ (са HF)	91,04%
Неиспарљиви оксиди са HF	1,00%
	100,01%

б) Адсорптивне особине гела

Како у литератури, којом располажемо, нисмо наишли на, конвенцијом установљене, стандардне методе овога испитивања, одлучили смо да се служимо онима које смо нашим сретствима могли да изведемо, али ипак таквим из чијих се података може добити заокружена слика о овом гелу као адсорбенсу. Одлучили смо зато да испитамо адсорптивне особине наших препа-

рата на адсорпцију водене паре, паре угљентетрахлорида и на адсорпцију метиленског плавог из водених раствора. Трудили смо се ипак да и у томе варирамо, те смо зато за одређивање адсорбације пара, за водену пару применили статичку методу, а за паре угљентетрахлорида динамичку.

Адсорпција водене паре

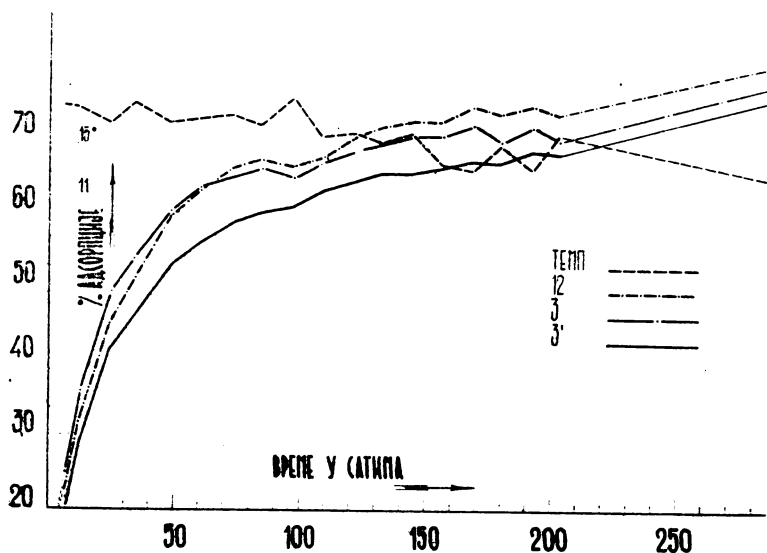
Овом статичком методом служио се још J. M. B a m e l l e n¹⁹⁾, као и B a c h m a n n²⁰⁾ одређујући тачке изотерме напона водене паре изнад силика-гела. I. O g a w a²¹⁾ служи се такође овом методом да би одредио количину водене паре коју може активни угаљ да прими. Одређену количину угља суши у стаклу за мерење на 120° до константне тежине, а затим га у затвореном ексикатору, који при дну садржи воду, држи до константне тежине. И ми смо се држали овога начина рада, само с извесном исправком утолико што смо гел сушили на 200° до константне тежине.

Ексикатори с уграђеним термометрима стајали су у потпуно затвореним капелама и садржали су око 0,5 лит. дастилисане воде. Мерење затворених посудица са гелом вршено је сваких 12 часова. После сваког мерења гел је добро измешан окретањем затворене посуднице. Да се не би адсорбенс као и посудица оросиле при уношењу у ексикаторе, када је то било потребно, претходно су пажљиво загревани за 1—2° изнад температуре атмосфере у ексикатору.

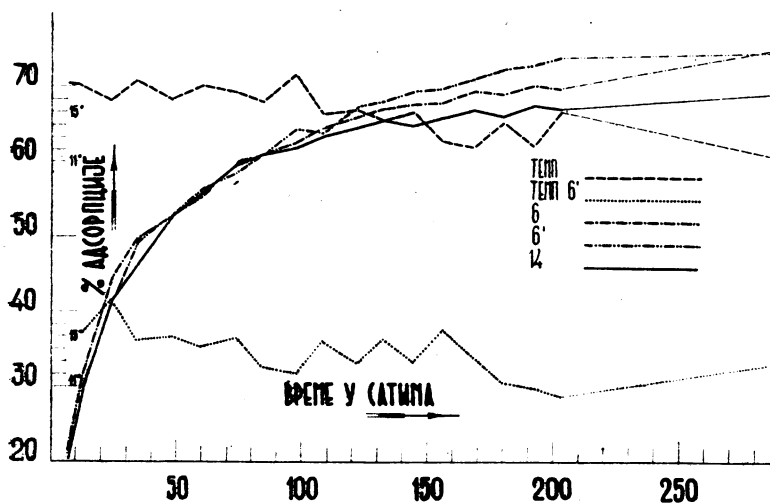
Како брзина адсорпције зависи и од величине зрна адсорбенса, то смо, да би је могли међусобно упоређивати, претходно просејали кроз сито од 135 отвора cm^2 и узимали фракцију која остаје на сити од 420 отвора cm^2 . Потом су пробе сушене на 200° до константне тежине, мерене и уношене у ексикаторе. Количина узорка (око 0,6 gr) била је тако изабрана да покрива дно стакла за мерење слојем од 2—3 mm. Избором оволике количине гела и редовним мешањем после сваког мерења освежавани су горњи засићени слојеви који долазе први у додир са паром, те је тако умањивана неизбежна грешка споре дифузије у доње слојеве. Поређења ради узет је још један плави гел за ексикаторе немачког порекла. Он је обележен ознаком X. И он је третиран исто тако као и сви остали, уситњен, просејан, а затим сушен. Мерећи време и количину адсорбоване паре мерили смо и брзину адсорпције а престајали смо, чим је после наглог успона почела да се асимптотски приближава својој максималној

вредности. Њу нисмо могли да постигнемо због сталног колебања, углавном, опадања температуре. Из приложених сл 1, 2, 3 и кривих у функцији времена (апциса, у сатима) и процентуалне количине адсорбоване воде, срачунате на суву супстанцу, као ординате, види се брзина којом је адсорпција вршена.

Криве изотерме које би одговарале овим геловима имале би у почетку нагао, а затим сталан благ успон. Криве које од-

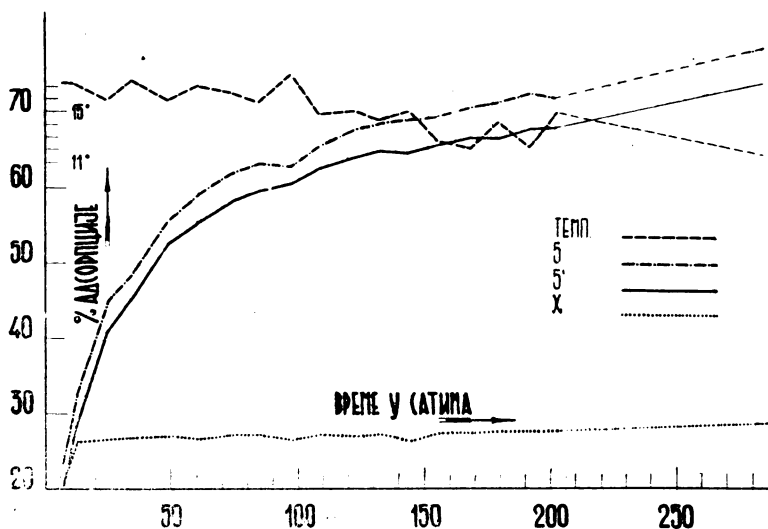


Сл. 1



Сл. 2

говарају стварном стању не поклапају се са овима, њихове тачке падају испод или изнад идеалних. Ово отступање може се објаснити тиме, што се при раду, због техничких потешкоћа, није постигла потпуна изотермност. Промена температуре се одржавала и у облику криве. Уколико је температура виша, утолико је адсорптивна способност адсорбенса мања, што недвосмислено излази из таласања кривих, нарочито у гранама у којима се при-



Сл. 3

ближују хоризонталним положајима, дакле у области засићености. Да би се ово боље уочило, у систем је уцртана и промена температуре. Нарочито јасно се испољавају пролазни минимуми у 34-ом, 97-ом и 179-ом часу, који одговарају температурним максимумима, и максимуми адсорпције у 132-ом, 168-ом и 191-ом часу одговарају минимумима температуре.

Силика-гел 6' испитиван је под другим условима и зато је промена температуре за време његове адсорпције уцртана у засебном систему.

После 285 часова адсорпције пошто се температура спустила до 11,3° проценат адсорбоване воде кретао се између 70 и 78%. Ове вредности добро се слажу са максималним вредностима које наводе други аутори. Тако Е. Берл и Урбан²² наводе 83,0% адсорбоване воде на 20° за препарат бр. 1 добивен врло обазривим сушењем на 25° изнад P_2O_5 у вакуму, док други, сушен загревањем на 300° прима само 55,6%. Узор за поређење силика-гела X већ после 34 часа достиже своју вред-

ност од нешто изнад 27% , у којој се колеба у зависности од температуре. После 285 часова на $11,3^\circ$ достиже вредност од $28,63\%$.

Да се не би провукла могућа грешка, коју би проузроковала кондензована вода по посудици за мерење, после завршене адсорпције, гел је квантитативно из посуднице извађен, а посуднице су свака за себе мерене. Грешке које произилазе због ове промене тежине посуднице пре и после адсорпције у погледу на укупну тежину релативно су мале, док су у односу на сам гел знатне и треба их узети у обзир. Таб. 4 даје преглед ових грешака.

Таб. 4.

Посудице гелова	6	3	5	6'	3'	5'	12	14	X
Разлика у 1/10 mgr	+46	+31	+5	-8	-49	+23	+12	+10	+5
С обзиром на гел и по- судицу у %	+0,013	0,008	0,001	0,004	0,014	0,007	0,003	0,004	0,001
С обзиром на гел у %	-0,73	-0,48	-0,08	+0,13	+0,77	-0,35	-0,19	-0,16	-0,07

Десорпција

Пошто смо завршили са испитивањем даље адсорпције, после мерења посудница, угледи су сушени 6 часова у сушници на 200° . Мерењем овако осушених угледи, из смањене тежине у погледу на тежину посуднице и гела пре почетка адсорпције, излази да је после наведеног времена сва вода отпуштена.

Посматрајући горње криве опажа се тенденција да силика-гел добивен из азбеста деловањем киселина на хладно брже адсорбује водену пару од оних који су добивени на топло.

Адсорпција угљентетрахлорида

Овим опитом хтели смо да одредимо максималну количину коју може да прими наш силика-гел у струји ваздуха засићеног парама CCl_4 на 0° . Метода којом смо се служили била је динамичка. Њоме се служе Berli и Ubran, а нешто модифицираном у сличном циљу и Mantell, поред многих других.

Угљентетрахлорид којим смо се при адсорпцији служили пре употребе је предестилисан и узете су фракције између 76° и 78° .

Силика-гел је просејан и за испитивање је узета она величина зрна која пролази кроз 135 отвора cm^2 а задржава се на ситиу од 420 отвора cm^2 .

Кроз сумпорну киселину у испиралици као и кроз две U-цеви напуњене калцијум хлоридом проводили смо ваздух ради сушења. У трећој U-цеви налазио се КОН у зрнима ради адсорпције угљен-диоксида. Тако сушен и пречишћен ваздух увођен је фином стакленом фритом у угљентетрахлорид расхлађен на 0° . Овим хлађењем избегава се кондензација која би могла да наступи температурним падом у преосталом делу апаратуре.

Засићен парама CCl_4 ваздух је у спиралном хладњаку кроз који је протицала вода загреван до собне температуре, која је читана на термометру са поделом од $0,1^\circ$, одакле је улазио у адсорбациону U-цев с гелом. Из ње кроз U-цев с калцијум хлоридом, кроз хидраулични манометар провођена је кроз гасни сат одакле је Бунзеновом вакум-пумпом евакуисана.

Висина стуба CCl_4 изнад хоризонталне површине фрите износила је 3 cm. Разлика притисака у хидрауличном манометру износила је око 7 cm воденог стуба, а брзина протока ваздушне струје била је око 1,0 lit/min.

U-цеви у којима су стајали угледи гела при адсорпцији имале су пречник од 8 mm. Пре него што ће се проба сипати у цев за адсорпцију кроз ову је пропуштана струја гасне смеше до константне тежине, да би се адсорпцијом заситила стаклена вуна и зидови посуде, и тек тада је додаван сушени гел и мерена тежина. Количина гела кретала се између 0,15 и 0,22 gr. Он се налазио у вертикалном делу цеви, у оном у који паре прво улазе, у слоју дебелом око 15 mm. Гел се у вертикалном делу цеви налазио изнад стаклене вуне. Кроз сваку пробу је провођено 30 литара смеше, под условима које смо малочас навели, мада је количина гаса од 10 литара била довољна, јер је већ при проласку три литара гасне смеше гел адсорбовао CCl_4 углавном у количини изнад које се мало мењао.

Резултати које смо тако добили изложени су у таб. 5.

Таб. 5.

Ознака узорка	3	3'	4	5	5'	6	6'	12	14	X
Темп. у $^\circ\text{C}$	12,2	11,8	11,7	13,0	11,2	12,2	11,8	11,4	9,7	9,8
Отежање гела у %	35,2	25,6	36,5	33,2	32,7	35,2	38,8	42,4	38,5	33,7

Десорпција

Десорпција је вршена такође динамичким путем. Апаратура у којој је она вршена слична је оној коју смо описали за адсорпцију, с том разликом што је уместо посуде са CCl_4 стављена месингана цев загревана тако да је термометар постављен иза ње, а испред *U*-цеви са угледом показивао 102—105°. Сама *U*-цев са свеже адсорбованим угљентетрахлоридом налазила се у пешчаном купатилу претходно загрејаном на 105°.

На десорпцију су испитани гелови 6' 5' и 4. Узорци су претходно исто тако третирани као и они при испитивању адсорпције. Количине испитиваног гела су наведене у таб. 6. Тако припремљене узорке излагали смо адсорпцији, пропуштањем 20 литара сушеног ваздуха засићеног угљентетрахлоридом на 0°. Из разлике тежина *U*-цеви с гелом пре и после адсорпције добили смо вредности прве адсорпције. Тада смо излагали *U*-цеви с геловима динамичкој десорпцији под поменутим условима пропуштањем сушеног загрејаног ваздуха, у склопу апаратуре коју смо описали, до константне тежине узорака. Показала се као довољна, количина од 6 литара смеше при приближној брзини ваздуха од 1 лит./мин. Овако измерене пробе (прва тежина сушења у таблицама) укључивали смо поново у апаратуру за адсорпцију и прекидали је по проласку 10 литара гаса, одакле смо с обзиром на првобитну тежину узорка и цеви срачунали вредност друге адсорпције. Поновном динамичком десорпцијом до константне тежине добили смо вредности друге динамичке десорпције. Из разлике прве и друге динамичке десорпције срачунали смо преосталу количину адсорбованог гаса. Она је дата у процентима од првобитне количине гела.

Таб. 6.

Ознака гела	тежина гела	принос адсорпције		динамич. десорпција		разлика
		прва	друга	прва	друга	
5'	0,2760	34,5%	33,5%	19,8350	19,8380	+1,09%
6'	0,1442	38,4%	37,3%	19,8860	19,8869	+0,65%
4	0,1530	34,4%	33,4%	19,1368	19,1380	+0,78%

Адсорпција метиленског плавог

Ову смо адсорпцију вршили по угледу на S. Birutovitsch-a²⁸⁾, с том разликом што смо пробе са раствором бојене

материје мућкали два часа а не двадесет минута као што то поменути аутор чини. Дужи временски интервал мућкања био нам је потребан с два разлога: силика-гел је као адсорпционо сретство за метиленско плаво слабије од активног угља за које је горња метода углавном подесна. Сем тога ради техничких потешкоћа центрифугирање је вршено десетину минута касније, те смо тако смањили релативну грешку проузроковану овим неизбежним фактором повећаном дужином мућкања.

Просејане пробе сушили смо три часа у сушници на 200° што је увек доводило до константне тежине. Као раствор бојене материје узимали смо $0,01\%$ и $0,1\%$ метиленског плавог према Rud. Siebert-у. По 0,5 одн 1 gr осушеног гела стављали смо у посуде за мућкање и додавали 50 ml одговарајућег раствора. Мућкање је трајало 2 часа. Дванаест минута касније пробе су у центрифугама одвајане од гела. По 5 ml од издвојене течности стављене су у балон за мерење и овај је допуњаван до 500 ml. Dubosq-овим колориметром одређивана је концентрација упоређивањем са 5 ml $0,1\%$ односно $0,01\%$ -ним на исти начин разблаженим почетним раствором. Проценти и испитивања које смо добили дају део метиленског плавог који је адсорбован и срачунат на првобитни раствор.

Конц. метил. плавог у %	Колич. гела у gr	3	3'	4	5	5'	6	6'	12	14
0,01	0,5	90%	80%	—	100%	70%	100%	92%	76%	100%
0,1	0,5	40%	16%	—	53%	23%	42%	43%	—	64%
0.1	1,0	47,5%	25,6%	—	73%	32%	61%	58%	—	70%

Упоређивањем изнетих резултата осећа се тенденција да гелови који су на хладно поступани адсорбују боље метиленско плаво од оних који су лужени на топло. Узорци из концентрисанијих раствора киселина у овом случају дају боље резултате од оних из разблажених. Ово важи како за сумпорну киселину тако и за хлороводоничну.

Особине овако добивених гелова, у погледу на адсорптивне способности, крећу се у границама добрих гелова. Међутим, мала тврдоћа као и мала привидна специфична тежина ових продуката ограничавала би њихову ширу примену, и сводила би је на адсорпцију без регенерације углавном из раствора.

Извод

Испитана је могућност прераде страгарског азбеста бр. 2 на силика-гел помоћу техничке сумпорне и техничке хлороводоничне киселине. Добивени препарати испитани су на адсорпцију водене паре, паре угљентетрахлорида и на адсорпцију метиленског плавог. Особине које су тако произишле различите су, како за гелове према њиховом постанку, тако и за један исти препарат према врсти адсорпције на коју је испитиван. Углавном се код адсорпције водене паре испољила тенденција да азбести с киселинама на хладно поступани дају гелове бољих особина од оних који су на топло добивени. Угљентетрахлорид адсорбују добро гелови из азбеста и хлороводоничне киселине добивени на хладно. Метиленско плаво боље адсорбују гелови добивени на хладно из јаче концентроване, како сумпорне тако и хлороводоничне киселине. Уопште узев, најбоље особине има гел добивен на хладно помоћу 35%-не хлороводоничне киселине.

Хемиско-технички завод. Технички факултет, Универзитета у Београду.

Примљено 10. XII. 1947.

Résumé

Possibilité d'utilisation de l'asbest de Stragari pour la production de silica-gel

par

Sl. Končar-Djurdjević

On a étudié les possibilités de la production de Silica-gel de l'asbest de Stragari par traitement avec de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique de qualité technique. Les produits obtenus ont été examinés à l'adsorption de la vapeur d'eau, des vapeurs de tetrachlorure de carbone et du bleu de méthylène. Les résultats différents selon le mode de production du gel et, pour le même gel, selon l'espèce d'adsorption qu'on a examiné. En somme, il s'est montré pour l'adsorption de la vapeur d'eau que des gels obtenus par traitement à froid avait de meilleures qualités adsorptives que ceux obtenus par traitement à chaud. Le tetrachlorure de carbone est bien adsorbé par des gels obtenus par traitement de l'asbest froid avec de l'acide chlorhydrique. Le bleu de méthylène est mieux adsorbé par des gels obtenus à froid avec des acides plus, concentrés soit sulfurique, soit chlorhydrique. En général les meilleures qualités adsorptives, dans

les limites de bons gels, montrait le gel obtenu par traitement à froid avec de l'acide chlorhydrique de 35%.

Faculté technique de L' Université Belgrad, Institut de chimie appliquée.

10-XII-1947.

L I T E R A T U R A

- 1) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer C. II, 2077, (1924); F. P. 572 959.
- 2,3) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer C. I, 508, (1924); I, 274, (1925).
- 4) I. G. Farbenindustrie A. G. C. I, 2937, (1927); E. P. 266 133.
- 5) A. Rosenheim C. II, 480, (1928).
- 6) Johannes Rolie C., II, 1895, (1931); D. R. P. 530 027, 7) P. A. Wolkow C. II, 651 (1934); C I 3760 (1933).
- 8) Charles Howe: C II, 3289, (1934).
- 9) F. N. Strokow: C II, 3689, (1935); SSSR P 42066.
- 10) A. Blanc: C I, 837, (1936).
- 11) Herbert Wollner: C. II, 1985, (1936); A. P. 2, 044.341.
- 12) M. Charmandarian i N. Troitskaja cit. Жур. прикл. хим. 9, 298, (1936).
- 13) A. Stepanow: C, II, 572, (1938); SSSR P 51043 (1936).
- 14) Fr. P 828.342 cit. iz C, I, 493, (1939).
- 15) C. L. Mantell: Adsorption, 173, New-York (1945).
- 16) F. Krczil: Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, Leipzig (1931).
- 17) E. Berl und W. Urban: Z. ang. Ch. 36, 57, (1923).
- 18) R. Koetschau: Z. angew. Ch. 39, 210, (1926).
- 19) J. M. Bamellen: Z. anorg. Chem. 13, 232, (1897); 18, 14, 98, (1898).
- 20) W. Bachmann: Z. anorg. Chem. 100, 6, (1917).
- 21) F. Krczil: loc. cit. 260.
- 22) E. Berl i Urban: loc. cit.
- 23) F. Krczil: loc. cit. 219.

Лабораториска инсталација за пирогену дестилацију шкриљаца

од

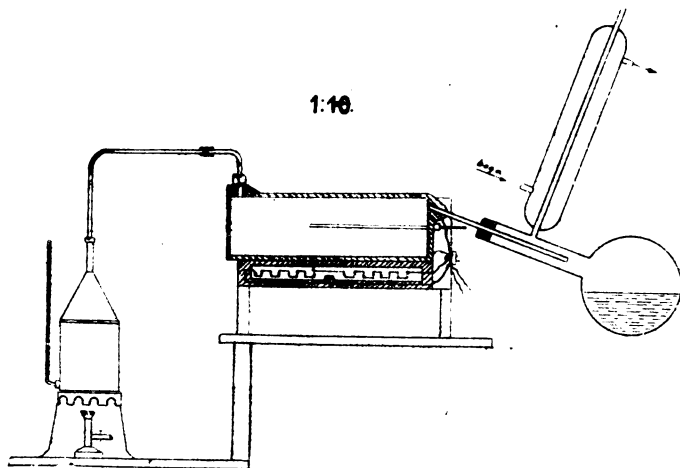
С. Љ. Јовановића и сарадника

Прва испитивања наших шкриљаца извршио је С. М. Лезанић још 1878. Касније су наше шкриљце детаљније испитивали Н. Поповић¹⁾ и В. Митровић²⁾ са сарадницима. О овим радовима говорићемо у једном нашем раду који ћемо ускоро објавити. Сада ћемо само описати инсталацију којом смо дестиловали шкриљац и резултате које смо при томе постигли.

У лабораторијама се најчешће ради са ретортом од алуминиума по Фишеру када се жели да одреди само принос катрана. Ове се реторте израђују у величинама за прераду од 20—200 гр. шкриљаца. Код њих је искључено свако нежељено прегревање, због тога су ови апарати постали стандардни апарати. Помоћу њих лако је радити на потпуно исти начин и тиме постићи то да се резултати могу упоређивати. Данас се резултати постигнути у великим индустријским пећима обично дају у приносу рачуном на принос добивен у Фишеровој реторти а узима се да је принос у овој реторти 100%. Количина катрана која се у овим апаратима добива и сувише је мала да би се катран могао испитивати. Веће количине катрана добивају се у великој Фишеровој ротационој пећи, која може да прими до 20 кгр. шкриљаца. Незгодна страна ове реторте је: што се услед ротирања пећи шкриљац дроби, ствара се прашина коју собом односе уведена водена пара и гасови који постају при пироге-

¹⁾ Н. Поповић „Металургија“ 9, 12 (1938). ²⁾ В. Митровић, Гласник Хем. друштва 4, 212 (1933)

нацији, те тако ова прашина доспева у дестилат т. ј. у катран чија је прерада тиме јако отежана а по каткад и немогућа.



Сл. 1

Ми смо рад почели с ретортом по Вајделу. Ово је реторта од алуминиума дебелих зидова, да би се избегло прегревање, а загрева се струјом. Ова реторта може да прими до 5 кгр. шкриљаца. Рад са овом ретортом је, по спису, сасвим прост. На одводну цев за паре ставља се већи дестилациони балон који се хлади водом. На бочну цев за паре ставља се већи дестилациони балон који се хлади водом. На бочну цев балона може се ставити кондензаторски омотач кроз који треба проводити хладну воду да се искондензују још и остаци неискондензованог катрана који је доспео у бочну цев балона. Већ први огледи су показали да је овај начин хлађења недовољан. Катран је градио чврсту емулзију која је обложила балон и тиме онемогућила хлађење. Изменом начина хлађења постигли смо и то да је гас расхлађен до 10^0 али је био још увек мрк од катрана који је са собом носио као маглу. Овако добивен катран бесциљно је испитивати јер се не зна колико се и какви састојци губе. Магла се у индустрији отстрањује врло просто помоћу подесних апарата. Таквих апарата за лабораторијску употребу нема. После извесног низа огледа у стакленим апаратима, приступили смо изради металне инсталације с циљем да се што је више могуће приближимо индустријском начину рада.

Проблем се састојао у овоме: а) Добити потпуну кондензацију; б) хватати т. зв. гасни бензин, т. ј. бензин који се из

таса обичним хлађењем не кондензује; в) кондензацију тако извести да се вода добије са фракцијом која је на обичној температури течна тако да се може лако одвојити у левку за одвајање, јер је врло тешко одвајати воду од катрана на начин који се може у индустрији применити; г) у индустрији се тежи за тим да се фракцијом кондензацијом добије фракција у којој се налазе сви делови што прелазе до 200° са што је могуће мање оних делова који кључају на температурама изнад 200° и најзад фракција која не садржи бензина т. ј. не садржи делове који прелазе до 200° . Сматра се да резултат задовољава ако се добије фракција са 50% бензина, у пркос томе што се са Хекмановом колоном постизавају и знатно бољи резултати. Ово смо желели и ми да постигнемо.

Претходним огледима је утврђено да кондензација треба да је постепена и да се магле сфикасно отстрањују пропирањем гаса самим катраном. Имајући све ово у виду решили смо да кондензацију изводимо тако да добијемо четири фракције. Први кондензатор треба да из паре искондензује највише фракције које не треба да буду дуго времена изложене вишој температури. Како се дестилација врши у присуству великих количина водене паре и како водена пара знатно смањује тачке кључања, сматрали смо да у првом кондензатору не треба да се паре охладе испод 180° — 200° . Због тога смо у омотач овог кондензатора ставили петролеум, од кога смо пре тога отерали фракцију која кључа испод 180° , и загревали га до кључања тако да је цео омотач био испуњен паром петролеума. Овим је постигнуто да су паре из овог кондензатора одлазиле са температуром од око 180° .

У II кондензатору желели смо да се кондензује што је више могуће од фракције која кључа изнад 200° , али тако да практички не садржи воде, као ни делове који прелазе до 200° ; сем тога, да би се магла отстранила, потребно је још некондензоване паре пропирати већ изкондензованим катраном. Јасно је да у овом случају паре не треба да се у овом кондензатору охладе знатно испод 100° , највише до 90° , али не треба да буду ни много топлије, ако не желимо да сувише много остане неискондензовано од оног дела који кључа изнад 200° . Да би се постигло пропирање за овај кондензатор изабрали смо колону звонастих данаца каква се употребљавају у фабрикама шпирит-

туса, с том разликом што смо ради бољег и сигурнијег фракционисања предвидели да у најнижем прстену одржавамо, помоћу спољњег загревања, температуру од изнад 250° . Овим смо хтели постићи да ова фракција не садржи, по могућству, бензина т. ј. делове који прелазе испод 200° . Да хлађење не буде сувише велико, јер је површина доста велика, колону смо обмотали азбестним картоном.

У III кондензатору треба да се кондензују главне количине воде, сем тога, треба што боље пропирати гас што одлази с катраном који се у овом кондензатору издваја, да би се и последњи остаци магле отстранили. Да би се ово могло постићи потребно је: да хлађење буде споро, да површина катрана буде велика а брзина гаса мала. За споро хлађење, у индустрији се употребљавају ваздушни кондензатори, а за пропирање гасова Рашигови прстенови. Ми смо се решили да узмемо ваздушни кондензатор испуњен порцеланским лоптицама, пречника око 2 см., јер су нам оне стајале на расположењу.

У IV кондензатору треба гас, што долази, расхладити од 60° — 80° , до обичне температуре. Овде ће се кондензовати последњи остаци бензина који се могу обичним хлађењем издвојити из гаса.

За хватање гасног бензина узето је пет Вулфових боца које су спојене једна за другом а за његово абсорбовање употребили смо течан парафин.

Дестилације су вршене у серијама. После сваке дестилације прва Вулфова боца је искључивана тако да је друга постала прва, а као пета би се стављала нова са свежим парафинским уљем.

Како је реторта од алуминиума прегорела замењена је ретортом од гвозденог лима, чији су облик и димензије били као реторте од алуминиума.

Прерађено је 100 кгр. шкриљаца, који су стајали у магазину Управе држ. монопола четири године, у шаржама од по 10 кгр., истуцаних у комаде величине ораха. Од сваке шарже узимана је просечна проба за лабораториско-аналитичко испитивање у Фишеровој реторти и та средња проба самлевена је у млину. Добивени су ови резултати:

Таб. 1

Узета количина шкриљаца кгр.	Дестилати изражени у грамовима						Полу- кокс гр.	Вода гр.	Принос према Фи- шеровој реторти. %
	Конден. са петрол.	Колона	Стуб са лопти- цама.	Конден. са водом.	Укупно	Укупно са гасним бензи- ном			
10	72.—	371.5	168.8	148.5	760.8	888.8	6630.—	1565.5	61.—
10	71.—	481.5	168.—	56.—	776.5	891.—	6627.—	1349.—	60.25
10	43.5	615.5	180.5	47.—	886.5	986.—	6852.—	1254.—	74.41
10	64.5	399.5	172.5	46.5	683.—	768.1	6710.—	1339.—	58.88
10	66.—	420.5	202.5	26.—	715.—	778.3	6930.—	1724.5	57.62
10	31.5	523.—	176.5	59.—	790.—	863.2	6371.—	1778.—	53.93
10	78.5	363.5	176.2	40.7	658.9	734.1	6298.—	1380.—	45.87
10	34.5	476.5	178.—	90.3	779.3	831.1	6895.—	1574.—	54.90
10	27.—	649.—	298.—	30.—	1004.—	1069.5	6770.—	1156.5	80.67
10	92.—	699.3	190.3	32.3	1013.9	1025.4	6670.—	1228.—	56.94
Средња вредност	58.05	499.98	191.13	57.63	806.8	8835.5	6665.4	1434.9	60.45

Таб. 2

Гасни бензин — Вулфове боце (прираштај у тежини)

1 гр.	2 гр.	3 гр.	4 гр.	Укупно гр.
74.—	24.—	17.—	13 —	128.—
56.—	22.—	22.—	14.5	114.5
28.—	25.—	24.—	22.5	99.5
39.—	19.6	17.—	9.5	85.1
17.8	10.5	8.—	27.—	63.3
43.2	16.5	6.—	7.5	73.2
24.—	7.5	3.7	40.—	75.2
19.—	11.—	5.8	16.—	51.8
34.5	13.—	6.—	12.—	65.5
—	4.5	3.—	4.—	11.5
				767.6

Гасни бензин претеран је из течног парафина прегрејаном воденом паром а затим ректификован. Добивено је 685 гр. = 0.69% бензина који прелази од 38° до 167° С.

Таб. III

Рад у Фишеровој реторти										Анализа шкриљаца								
Ред. бр.	Узета количина шкриљаца гр.	Добивено										Сушено		Награђене воде у	Испарљивих материја	С. финс.	Кокс	Пепео у елек. пени
		Полу-кокса		Укупно дестилата		Катрана		Воде		Гаса								
		гр.	о/о	гр.	о/о	гр.	о/о	гр.	о/о	гр.	о/о							
1	200	135.—	67.5	54.5	27.2	26.5	13.25	28.—	14.—	10.5	15.25	3.1	4.8	6.1	35.2	8.2	64.8	56.6
2	200	124.5	62.25	55.5	27.7	29.5	14.75	26.—	13.—	20.—	10.—	8.3	5.—	4.7	37.6	8.8	62.4	53.6
3	200	134.—	67.—	50.—	25.—	26.5	13.25	23.5	11.75	16.—	8.—	2.7	33.—	5.7	35.6	8.3	64.4	56.1
4	200	132.5	66.25	56.—	28.—	27.—	13.5	29.—	14.5	11.5	5.75	4.—	3.5	7.—	33.8	8.3	66.2	57.9
5	200	132.—	66.—	57.5	28.7	27.—	13.5	30.5	15.25	10.5	5.25	3.8	3.8	7.7	35.—	9.—	65.—	56.—
6	200	120.5	60.25	64.—	32.—	32.—	16.—	32.—	16.—	15.5	7.75	5.5	3.9	6.6	40.6	11.5	59.4	47.9
7	200	123.—	61.5	54.—	27.—	32.—	16.—	22.—	14.—	23.—	11.5	3.8	3.3	3.9	39.2	9.9	60.8	50.9
8	200	132.—	66.—	59.5	29.7	31.—	15.5	28.5	14.25	8.5	4.25	2.9	3.—	8.3	36.4	8.8	68.6	54.8
9	200	134.5	67.25	49.—	24.5	26.5	13.25	22.5	11.25	16.5	8.25	2.4	3.1	5.7	38.1	7.6	61.9	54.3
10	200	132.5	66.25	56.—	28.—	36.—	18.—	20.—	10.—	11.5	5.75	3.7	3.2	3.1	38.9	9.2	61.1	51.9
Средња вредност		130.05	65.02	55.6	27.8	29.4	14.7	26.2	13.1	14.35	7.18	3.52	3.7	5.9	37.—	9.—	62.9	54.—

Таб. IV

	Анализа полу-кокса из пећи			
	Испарљиве материје	С-фикс	Кокс	Пепео
	%	%	%	%
	9.9	17.9	90.1	72.2
	7.5	16.9	92.5	75.6
	6.3	17.5	93.7	76.2
	5.—	16.4	95.—	78.6
	5.7	18.7	94.3	75.6
	7.2	23.2	92.8	69.6
	6.7	19.8	93.3	73.5
	6.4	18.4	93.7	75.2
	6.6	17.—	93.4	76.4
	6.9	19.6	93.1	73.5
Средња вредност	6.8	18.6	93.2	74.6

Анализе шкриљаца и полу-кокса извршио је г. М. Марић, хемичар Управе државних монопола. Ми му и овом приликом најтоплије захваљујемо.

Из горњих података види се да сув шкрилац садржи просечно пепела 54⁰/₁₀₀; карбоната овај шкрилац нема. Према томе органске супстанце садржи 46⁰/₁₀₀. Из горњих, просечних података излази да сув шкрилац у малој Фишеровој реторти даје просечно:

	на шкрилац	на органске материје
Уља	15.8 ⁰ / ₁₀₀	34.40 ⁰ / ₁₀₀
Воде која постаје при пиро- ном разлагању	6.4 ⁰ / ₁₀₀	13.80 ⁰ / ₁₀₀
Гаса (из разлике)	7.8 ⁰ / ₁₀₀	16.90 ⁰ / ₁₀₀
Кокса	70.0 ⁰ / ₁₀₀	—

Просечни, естонски, сув шкрилац са 42⁰/₁₀₀ органске материје даје:

	на шкрилац	на органске материје
Уља	26 ⁰ / ₁₀₀	61.90 ⁰ / ₁₀₀
Воде	3 ⁰ / ₁₀₀	7.40 ⁰ / ₁₀₀
Гаса	4 ⁰ / ₁₀₀	9.50 ⁰ / ₁₀₀
Кокса	66 ⁰ / ₁₀₀	{ пепела 58 ⁰ / ₁₀₀ угљеника 8 ⁰ / ₁₀₀

Приноси уља на органску супстанцу знатно су мањи а количина гаса већа, већ и у малој реторти, него што је код естонских шкриљаца,

По приносу уља, рачунато на органску материју, у апарату од алуминијума, види се да је шкриљац у великој мери распаднут, ако се може овакав закључак извести на основу аналогije. Да би се ово проверило набављен је свеж шкриљац из дубљих слојева.

Ако се упореде резултати добивени у великој пећи с резултатима у Фишеровој реторти, види се да је просечна количина уља добивена у великој пећи само 60% од приноса у Фишеровој реторти. Овакав однос постоји у приносу између неких великих, индустријских пећи и мале реторте, али у нашем случају он је неповољан. Количина гаса је просечно у великој пећи 10,10% а у малој 7,4%. Гаса постаје више када је разлагање деструктивније. Оно је веће када су паре, добивене пирогеним разлагањем, дуже времена у додиру с прегрејаним зидовима у пећи и прегрејаним коксом самих шкриљаца, а познато је да се усијани полукокс употребљава као катализатор за краковање, стога смо покушали да прегрејаном воденом паром потискујемо нагрђене паре уља, али без успеха због неподесне конструкције пећи.

Добивени катран је прерађен: узето је свега 7.656 кгp.

Из IV кондензатора до 200° прешло је 437 гр. остатак је 106 гр.

Из III кондензатора до 200° прешло је 907 гр. остатак је 861 гр.

1344 „ остатак 967 гр.

Према томе у ова два кондензатора успели смо да добијемо лако уље које садржи близу 60% бензина.

Дестилати добивени из кондензата другог и првог кондензатора садржавали су незнатну количину фракције, испод 200°. Дакле апаратура за кондензацију успела је потпуно. Ми смо били приморани да катран из првог и другог кондензатора помешамо због тога што је наша гвоздена реторта сувише велика за прерађивање количина у каквим смо ми катран из I кондензатора имали. Очекујемо знатно лакши рад и мање губитака при одвојеној преради. Петролеумска фракција хватана је све док се једна кап није стегла на леду, а дестилација је вршена са прегрејаном воденом паром (преко 300°) из гвоздене реторте у којој је температура била, при крају дестилације, 330°.

Добивено је свега:	гр.	%
До 200°	1344	17.6
Петролеума	2193	28.6
Парафинске масе	3666	47.9
Остатак (чврст, сјајан, крт)	180	2.4
Губитак из разлике	273	3.6
	7656	100.1

Сматра се да при благо вођеном пирогеом разлагању постаје свега 10—12% бензина. Већа количина бензина је знак знатног краковања и можда знак да је шкриљац распаднут, о чему ћемо доцније више говорити. У малој Фишеровој реторти је разлагање благо.

Кад се добије више бензина од ове количине (10—12%), онда овај вишак иде на рачун приноса у уљу, при чему се рачуна да у почетку краковања 2.5 дела уља дају један део бензина. Ако се ово узме у рачун излази да је за 5.6% више награђеног бензина разложено катрана 8.4% ($5.6 \times 2.5 = 8.4\%$). Ову количину треба додати приносу катрана без гасног бензина и тако упоредити са приносима у Фишеровој реторти, јер се ни овде не хвата гасни бензин. У овом случају принос у великој пећи је 16.5% ($8.1 + 8.4 = 16.5\%$) и према томе већи од приноса у Фишеровој реторти. Ово се може објаснити само тако да је и у Фишеровој реторти награђено више од 12% бензина. Ову претпоставку поткрепује и чињеница да је количина гаса, која постаје из приближно исте количине органске супстанце, скоро два пута већа код ових наших шкриљаца него код естонских. Овде се намеће закључак да можда није само велика пећ разлог увећаној количини бензина него да је или особина наших шкриљаца или, што је вероватније, да је то у вези са стањем шкриљаца (т. ј. да су шкриљци распаднути).

Да би смо проверили ову нашу претпоставку набавили смо свеж шкриљац из дубљих слојева, из Мирановца¹⁾, па смо прерадили 36 кгр. и то у четири операције: две са по 10 кгр, а две са по 8 кгр. шкриљаца. Резултати су изложени у таблицама V, VI и VII.

6153 гр. овог катрана подвргнуто је фракционој дестилацији и добивено је:

Бензина тачке кључања 46°—200°	723 гр.	11.8%
Петролеума	1176 гр.	19. %
Парафинске масе	3998 гр.	65. %
Остатак	157 гр.	2.6%
Губитак (из разлике)	99 гр	1.6%
	6153 гр.	100 %

¹⁾ Г. Златковић, инжењер и власник рудника био је предусретљив и доставио нам све тражене количине свежих шкриљаца о свом трошку на чему му и овом приликом много захваљујемо.

Таб. V

Ред. бр.	Узета количина шкриљаца • кгр.	Д о б и в е н о								Принос према Фишеровој реторти %о
		Полу-кокса		Катрана		Воде		Гаса		
		гр.	%о	гр.	%о	гр.	%о	гр.	%о	
1	10	6715.—	67.15	1754.8	17.55	294.3	2.94	1077.—	10.77	68.82
2	10	6486.5	64.88	1891.8	19.32	357.5	3.58	1125.7	11.25	75.32
3	8	5375.—	67.18	1298.8	16.24	348.3	4.35	862.4	10.78	67.38
4	8	5410.—	67.40	1279.—	15.98	327.5	4.10	889.5	11.11	—
Збир 36		23986.5		6224.6		1327.6		3954.6		
Средња вред.			66.65		17.28		3.74		10.98	67.17

Таб. VI

Ред. бр.	Узета количина шкриљаца гр.	Р а д у Ф и ш е р о в о ј р е т о р т и									
		Д о б и в е н о									
		Полу-кокса		Укупно дестилата		Катрана		Воде		Гаса	
		гр.	%о	гр.	%о	гр.	%о	гр.	%о	гр.	%о
1	200	124.—	62.—	59.8	29.9	51.—	25.5	8.8	4.4	16.2	8.1
2	200	122.—	61.—	61.—	30.5	51.3	25.65	9.7	4.85	17.—	8.5
3	200	128.5	64.25	55.5	27.75	50.2	25.1	5.3	2.65	16.—	8.—
4	Пропала проба										
Средња вред.		124.83	62.41	58.76	29.38	50.81	25.40	7.93	3.96	16.4	8.2

Таб. VII

Средња вредност	Анализа полу-кокса				
	Испарљиве материје	Кокс	С-фикс	Пепео	Влага
	9.10 ⁰ / ₀	90.90 ⁰ / ₀	18.58 ⁰ / ₀	72.32 ⁰ / ₀	0.64 ⁰ / ₀
	9.58 ⁰ / ₀	90.41 ⁰ / ₀	18.78 ⁰ / ₀	71.63 ⁰ / ₀	0.44 ⁰ / ₀
	7.94 ⁰ / ₀	92.05 ⁰ / ₀	20.15 ⁰ / ₀	71.91 ⁰ / ₀	0.71 ⁰ / ₀
	8.12 ⁰ / ₀	91.88 ⁰ / ₀	19.96 ⁰ / ₀	71.93 ⁰ / ₀	0.33 ⁰ / ₀
	8.68 ⁰ / ₀	91.31 ⁰ / ₀	19.36 ⁰ / ₀	71.95 ⁰ / ₀	0.53 ⁰ / ₀

Таб. V

Дестилати у грамовима						Гасни бензин Вулфове боце				
I Конден са петрол	II Коло- на	III Стуб са лоптицама		IV Конден. са водом		1	2	3	4	5*
		вода	уље	вода	уље	гр.	гр.	гр.	гр.	гр.
722.8	1512.—	2289.—	157.—	5.3	13.—	80.—	27.—	15.3	12.5	24.—
174.5	1500.8	342.—	200.—	15.5	16.5	58.5	20.—	14.—	18.—	28.—
85.—	1012.8	339.8	194.—	8.5	7.—	44.5	17.5	18.—	13.—	22.5
86.5	1011.8	317.5	172.5	10.—	8.2	37.—	20.—	10.—	10.—	17.—
418.8	5037.4	1288.3	723.5	39.3	44.7	220.—	84.5	57.3	53.5	91.5
						Добивено гасног бензина који прелази 37°—148° 430 гр. 1.2°/о на шкриљац.				

Таб. VI

На органске материје			Анализа шкриљаца		
Принос катрана %	Постало воде %	Гаса %	Влага у ва- куму изнад сумпорне киселине %	Пепео на сув шкриљац %	Органске ма- терије на сув шкриљац %
46.1	6.14	14.64	0.97	44.10	55.9
45.9	6.72	15.22	1.11	43.50	56.5
45.6	2.71	15.46	1.24	47.60	52.4
			1.36	47.80	52.2
46.2	5.19	15.10	1.17	45.70	54.3

Из ових података јасно се види да код нераспаднутих шкриљаца или мало распаднутих принос уља, рачунато на органске материје, знатно се повећао а принос гаса опао, с тим паралелно иду и нормалне (тј. 10—12%) количине бензина за благо пирогање. На основу ових података може се тврдити да распаднути шкриљац даје катран знатно богатији у бензину, а то мора ићи на рачун укупног приноса у катрану.

Сагласно са К. Луцом¹⁾ ми налазимо да наши шкриљци дају само око 50% уља, рачунато на органску материју. Како полу-кокс садржи око 10% испарљивих материја, закључујемо

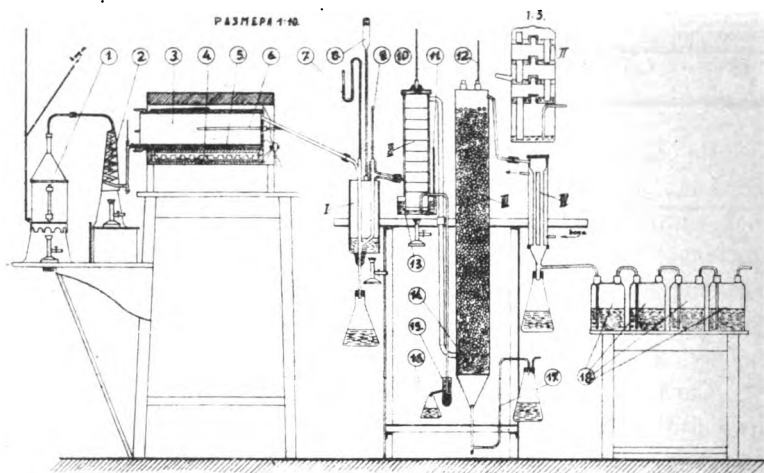
* Види напомену на стр. 157.

¹⁾ Извештај Управи државних монопола у коме се оглађује за принос јер није знао да ли му је упућен распаднут или нераспаднут шкриљац.

да после благог разлагања на температури до 500° треба наше шкриљце загревати на знатно вишу температуру као што се ради у Шкотској. Естонски шкриљац на температури од 500° даје полу-кокс који не садржи испарљивих делова, због тога је код њега та температура и довољна. Загревањем на вишу температуру постигло би се сем већег приноса катрана још и већи принос у амонијаку и вероватно у бензолу и толуолу, јер ароматична једињења постају на вишим температурама у знатно већој количини. У нашој апаратури не може се ићи са загревањем преко 550° , тако да ми нисмо могли постићи да добијемо кокс без испарљивих делова.

Кокс је од ових шкриљаца местимично био слеђен; ово запажање је од врло великог значаја, јер искључује рад у високим, вертикалним рејторшама. Слично понашање естонских шкриљаца било је узрок томе што се у Кохтлу морала Пинчева пећ, која је првобитно била 7 м. висока, постепено смањити на 1 м., а дешавало се да су кофама морали из пећи избацивати стопљени шкриљац. Ово је особина у уљу богатих, свежих, естонских шкриљаца; проверавање да ли се и наши шкриљци слично понашају био је један од разлога да се набаве свежи шкриљци.

Из таблице V види се да се принос према Фишеровој ре-торти побољшао, али је још увек неповољан. Сада остаје као једини разлог овог рђавог приноса конструкција саме пећи. Израђена је нова пећ слична старој (види сл. 2) с том изменом што



Сл. 2

има двогубо дно. Шкриљац долази на перфорирану гвоздену плочу а водена се пара уводи у простор између ове плоче и другог дна које је спољашњим загревањем усијано. На овај начин загревање зрачењем замењено је директним унутрашњим загревањем. Да би загревање било што брже укључена су и оба бочна грејача. Када је пирометар достигао температуру од 300° искључени су бочни грејачи и пуштена је водена пара. Од овог момента загревање је вршено само помоћу прегрејане водене паре и тиме је избегнуто свако прегревање. Утрошено је око 70% паре од тежине шкриљаца. Сматрамо да је свако даље објашњење непотребно, јер се из скице довољно јасно види конструкција апарата. Можда је потребно само додати то да је рад са сифонима врло прост, јер се у току рада, ако се случајно зато укаже потреба због промене притиска у апарату, висина стуба сифона лако мења подизањем или спуштањем, те се према томе без икаквих тешкоћа и губитака успоставља потребна равнотежа спољашњег (атмосферског) притиска и притиска у апарату.

Дестилација шкриљаца воденом паром

Две серије шкриљаца, једна од 30 кгр. и друга од 48 кгр., прерађене су у шаржама од по 6 кгр. При свакој шаржи у пећ је уведено око 4 кгр. прегрејане водене паре чија је температура пре увођења у саму пећ износила око 300° .

Добивени катран (види таблицу VII) подвргнут је фракционој дестилацији) (5916 гр.) а затим је свака фракција ректификована.

Из ректификованих фракција добивено је;	гр.	%
бензинске фракције т. кљ. 36° — 200° С	660	11.1
петролеумске фракције	1017	17.2
парафинске масе	3443	58.2
парафин у љуспицама	68	1.2
свега остатка	334	5.6
свега губитка	394	6.7
	5916	100.—

Код треће и четврте серије радова одустали смо од анализа самих шкриљаца (одређивања органске супстанце и т. д.) па због тога и не дајемо приносе катрана израчунате на органску супстанцу, јер смо мишљења да је овај принос за наше шкриљце довољно утврђен резултатима добивеним у лабораторији естонске државне индустрије шкриљаца и нашим.

Рад са воденом паром

Таб. VIII

Узета количина шкриљаца	Добивено			Катрана према Фишеровој реторти	Дестилата у грамима			Гасни бензин Вулфове боце						
	Полу-кокс	гр.	г.		Конден- тропа- ном	Коли- на	Суб с- дуги пма	Конден- са вадом	1	2	3	4	5	
1	6	3670.—	1209.5	20.16	76.74	240.—	6889.—	237.—	43.5	99.8	29.5	13.5	8.2	5.—
2	6	3845.—	1249.2	20.82	84.12	182.—	776.5	259.2	31.5	37.5	16.—	9.3	7.—	16.—
3	6	3915.—	1209.8	20.11	95.77	104.—	825.5	222.3	58.—	35.5	4.—	3.—	5.—	17.5
4	6	3887.—	1206.5	20.18	993.86	86.—	828.—	2235.5	57.—	13.—	12.—	12.—	10.5	16.5
5	6	3825.—	1283.5	21.39	85.61	115.—	915.5	247.—	6.—	23.—	19.—	13.5	9.—	15.5
Средња вредност:		3928.4	63.80	1231.7	20.53	87.22	727.—	4034.5	1201.—	208.8	80.5	51.3	39.7	70.5

Добивено гасног бензина, који прелази 45°—200°, 341 гр. = 1.2°/о на сув шкриљац.

Таб. IX

Фишер реторта

Узето шкриљаца гр.	Добивено						Гаса	
	Полу-кокса	Укупно дестилата	Катрана	Воде	г.	%	гр.	%
1	125.5	62.75	59.—	29.5	52.55	26.27	6.45	3.22
2	129.—	64.50	55.8	27.9	49.50	24.75	6.30	3.15
3	132.5	66.25	48.7	24.35	42.10	21.25	6.60	3.30
4	134.7	67.35	48.8	24.40	43.—	21.5	5.80	2.90
5	129.5	64.75	56.5	28.25	49.70	24.85	6.80	3.40
Средња вредност:	130.24	65.12	53.75	26.87	47.37	23.68	6.39	3.19

Таб. X

Узето шкриљача кгр.	Добивено			Принос пре- ма Фишеровој реторти %о	Дистилат у грамовима				Вулфове боце — Гасни бензин						
	Полу-кокса	Катрана без гасног бензина			Конден са петрол.	Колона	Стуб са лоптицама	Коден са водом	I	2	3	4	5*		
		гр.	%о											гр.	%о
1	6	3815	63.6	1365.8	22.8	95.2	130.5	924.3	290	21.—	59.—	19.5	9.—	4.5	3.—
2	6	3892	64.86	1264.7	21.1	91.5	154.5	819.2	229	62.—	67.5	11.—	5.5	5.—	12.—
3	6	3840	64.—	1230.3	20.5	88.—	128.—	793.3	35	74.—	54.5	9.5	5.5	8.—	13.5
4	5	3635	60.58	1378.—	23.—	89.9	130.—	917.—	266	65.—	53.5	10.5	11.—	8.5	13.5
5	6	3725	62.—	1347.—	22.5	—	152.—	876.—	251	68.—	39.—	15.—	9.—	19.—	—
6	6	3707	61.78	1304.—	21.7	88.2	99.—	911.—	282	12.—	26.—	10.—	6.—	1.—	11.—
7	6	3797	63.27	1365.—	22.8	85.6	113.—	946.—	290	16.—	40.5	9.5	5.—	4.—	22.—
8	6	3762	62.7	1291.2	21.5	91.—	113.—	893.2	275	10.—	28.5	6.—	5.5	10.—	25.—
30гр	48	30173		10546.—		90.3	1020.—	7080.—	2118	328.—					
Бројка влагет:		62.85		22.—											

* Прираштај тежине Вулфових боца већи је од стварно добивене количине бензина за фракцију која се хлађењем, помоћу ческенске воде није искондезовала, као и дела који је остао у парафинском уљу и после терања гасног бензина помоћу водене паре, — тако да 10% чини остварени принос у гасном бензину.

Добивено гасног бензина, ректификованог 480 гр. т. кључ. 28° до 200°. Према томе принос је на шкриљац 10%.

К. Луц је нашао за шкриљац из Суботинаца принос, рачунат на органске материје, 46.60%, а ми налазимо просечну вредност 46.20%.

Како смо ми утврдили да распадути шкриљац даје већи принос у бензину, а из ових шкриљаца добивени катран даје нормалне количине бензина, то можемо на основу ових података, и ако немамо серију шкриљаца из дубинских слојева за које се може узети да нису распадути, с великом вероватноћом тврдити да су шкриљци с којима смо ми радили, па према томе и они с којима је Луц радио, били нераспадути. Из овога свега излази да наши нераспадути шкриљци дају *свега* *округло* 50% *приноса* у уљу *рачунаш*о на *органску* *сушш*танцу (естонски шкриљци дају од 61—66%).

Добивен катран, види таблицу X, је такође фракционисан.

Дестилат добивен у кондензатору IV дао је ове фракције при дестилацији (у рад узето 294.5 гр.):

Прешло је од 51°—130°	40.7 гр.	13.8%
130°—200°	102.5 гр.	34.8%
остатак	146 гр.	49.6%
губитак	5.3 гр.	1.8%
		100.—

У овом кондензатору као што се види нема више од 50% фракције која прелази изнад 200°.

Дестилат добивен у кондензатору III. (у рад узето 2101 гр.)

Прешло је од 33°—130°	350 гр.	16.7%
130°—200°	721 гр.	34.3%
остатак	1024 гр.	48.7%
губитак	6 гр.	0.3%
		100.—

Као што се види и у овом кондензатору је количина уља која прелази изнад 200° испод 50%. Вода је одвајана у левку за одвајање без икаквих тешкоћа. Према томе оба кондензатора потпуно одговарају постављеном задатку.

Остаци дестилата добивени у кондензаторима IV и III спојени су с катраном добивеним у кондензатору II, а катран у овом кондензатору није садржавао воде, и дестиловани су из гвоздене реторте помоћу прегрејане водене паре.

Унето је у реторту свега 8056 гр. и добијено је:

петролеума	2008 гр.	24.9 %	{	IV Конден. са водом	
парафинске масе	4938 гр.	61.30 %		(остатак)	143.5
црвени производи	482 гр.	6. %		III Стуб са лоптицама	
смола (остатак)	305 гр.	3.8 %		(остатак)	1019.6
губитак	323 гр.	4. %		II Колона	6893.
	<u>8056 гр.</u>	<u>100.— %</u>			<u>8056.1</u>

И кондензатором II постигнут је дакле потпуно постављени циљ: да се добије катран који нема фракције што прелази испод 200° и да се може лако дестиловати т. ј. да не садржи воде.

Катран из кондензатора I досада још не може да се прерађује.

Ако се ови подаци обрачунају на цео добивени катран (10.546 кгр.) добива се овај резултат:

	гр.	%	
бензин од 33°—130°	398	3.8	{ 11.8 %
бензин од 130°—200°	841	8.—	
петролеум	2061	19.5	
парафинска маса	5068	48.—	
црвени производи	495	4.7	
смоле (остатак)	313	3.0	
дестилат из I кондензатора			
(није прерађиван)	1020	9.7	
губитак (из разлике)	350	3.3	
	<u>10546</u>	<u>100.—</u>	

Као што се види количина бензина ни овде не прелази 12%.

Извод

Добивени резултати, који су изнесени у овом нашем раду, укратко су ови:

1) Наш неоксидован шкриљац даје округло 50% катрана од органске супстанце.

2) Као мерило да ли је шкриљац распаднут или не може послужити и количина дестилата који кључају до 200° а која количина не прелази код нераспаднутог шкриљца 12% од добијеног катрана ако је пиромено разлагање било благо:

3) Конструисана је лабораториска пећ за дестилацију шкриљца, којом се постиже лако принос од преко 90%, рачунато на принос у Фишеровој реторти.

4) Изведена је фракциона кондензација на начин сличан као и у индустрији те је тиме омогућен лак рад при даљој преради катрана.

5) Отстрањена је магла из гаса.

Хемиски Институт, Филозофског факултета Универзитета у Београду и Лабораторија Оделења за течно гориво Управе држ. монопола.

10-1-1941 год.

Résumé

Installation de laboratoire pour la distillation pyrogénée des schistes bitumineux

par

S. Lj. Jovanovitch

Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail sont les suivants:

1. — Nos schistes bitumineux non oxydés (des couches plus profondes) donnent 50% près du goudron de la substance organique contenue c'est à dire une quantité plus petite que le kunkersite (schiste bitumineux de l'Estonie).

2. — Comme le critérium, si le schiste bitumineux est oxydé ou non, peut servir la quantité de la fraction qui passe jusqu'à 200° et qui ne dépasse pas 12% de la quantité entière de goudron, mais seulement dans le cas où la distillation pyrogénée est douce.

3. — Un four de laboratoire (de la capacité d'une dizaine de kilogrammes) est construit pour la distillation pyrogénée des schistes bitumineux avec lequel on obtient facilement le rendement qui dépasse 90% calculé par rapport au rendement de la retorte de Fischer.

4. — La condensation fractionnée a été faite d'une manière semblable à celle qu'on emploie dans l'industrie ce qui a permis un travail plus facile dans le traitement ultérieur du goudron.

5. — Toutes les parties du goudron des points d'ébullition plus élevés, entraînées par les gaz, ont été éliminées sans recourir à la méthode électrique bien connue.

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

1941-1-10

О природи осмотског притиска и механизму осмозе

Појава осмозе, која је позната већ врло давно, може се у најопштијем случају описати као мешање двеју течности кроз неку порозну преграду. Права осмоза се удаљује нешто од дифузије, нарочито по истицању *осмотског притиска* раствора што се гради, и који је притисак карактеристичан за саму појаву. *Као осмотски притисак треба сматрати притисак на заједничку граничну површину двеју течности, раздвојених у осмотској ћелији идеалном семипермеабилном мембраном, услед њихове денивелације произведене осмозом*¹⁾. Овако дефинисан, осмотски притисак је експериментална величина, код које се више не мора водити рачуна о узроку и ближем механизму саме осмозе. Служећи се овом дефиницијом осмотског притиска, као и извесним аналогјама што их показују разблажени раствори и гасови, научно истраживање је успело да изнађе низ важних законитости, које груписане, као *теорија разблажених раствора*, чине у физичкој хемији један одељак, толико значајан за право познавање замршених односа у растворима. Познато је још, од колике су важности, код изградње ове теорије, били леи експериментални резултати Pffefer-a, F. Raoult-a и др., као и оштроумна термодинамичка разматрања J. H. van't Hoff-a и M. Planck-a. Ако данас, после више од пола века ове плодне теорије, још није потребно битно мењати њену структуру, то је само доказ више, да је експериментално изабрана дефиниција осмотског притиска, која јој лежи у основи, доиста одлично послужила као инструмент за разрађивање теорије. Остаје, међутим, по страни, сасвим недирнут, проблем о правој природи осмотског притиска и интимном механизму његовог настајања.

Још у самом почетку изграђивања теорије раствора, питање о узроку јављања осмотског притиска различито је тумачење од стране разних истраживача. J. H. van't Hoff²⁾ је за своја термодинамичка разматрања одмах усвојио поменућу експерименталну дефиницију осмотског притиска, али је очито био склон да у аналогји раствора и гасова иде до краја. По њему, осмотски притисак раствора је вероватно *кинетичког* порекла, проузрокован термичким кретањем молекула раствора (раствореног тела) по растварачу и њиховим ударима о семипермеабилну мембрану. Као такав, он је још *примаран* феномен код осмозе, тј. осмотски притисак раствора изазива у неку руку саму осмозу, па отуда потичу и остали *секундарни* феномени: снижење напона паре, повишење тачке кључања одн. снижење тачке мржњења. Van't Hoff само као узгред

¹⁾ Ова општа дефиниција осмотског притиска може се више прецизирати, кад се ближе одреди начин рачунања произведене денивелације; Cf. M. Planck, Z. phys. Chem. 42, 584—590 (1903).

²⁾ Z. phys. Chem. 1, 481—508 (1887).

помиње, да би и другачије схватање осмотског притиска. просто као „...die Äusserung einer wasseranziehenden Wirkung“ довело до истих резултата, који су већ тада имали сигурну експерименталну подлогу Pffefer-ових de Vries-ових осмометриских истраживања. Иако он није хтео да се упушта дубоко у истраживање природе осмотског притиска, јасно је из упорности са којом је бранио своју кинетичку претставу те величине, у нешто каснијој дискусији са L. Меуер-ом, да га је таква претстава углавном задовољавала. Отуда је он иницијатор и најзначајнији претставник овог. *кинетичког* схватања осмотског притиска, које је изазвало многобројне и живе полемике, вођене са променљивом срећом до најновијих времена³⁾.

Као претставник другојачијег, *статичког* гледишти на природу осмотског притиска, може се међу првима истаћи Lothar Meyer⁴⁾; познати претходник великог Менделеејева, код открића периодног система елемената. Према L. Меуер-у, насупрот van't Hoff-у, осмотски притисак је произведен растварачем који је прошао кроз семипермеабилну мембрану, а не раствором. За време процеса осмозе, број делића *растварача* који, у осмотској ћелији, пролази кроз семипермеабилну мембрану са стране раствора ка растварачу, мањи је од онога што пролази у супротном смеру (од растварача ка раствору), па то има за последицу стварање осмотског притиска у коначном равнотежном стању. Осмотски притисак је, дакле, *секундаран* феномен код осмозе, јер без ове последње нема оног првог. Меуер иде чак тако далеко да сматра, експерименталну дефиницију осмотског притиска, којом се van't Hoff служи код својих квантитативних разматрања, као величину која „...streng genommen, mit der Osmose nichts zu tun hat“, и предлаже замену тога имена неким подеснијим изразом („Molekulardruck“, „molekulare Dichte“, ...).

Укратко, разлике ова два гледишта о природи и узроку осмотског притиска, свде се на следеће:

1) према van't Hoff-у, *узрок* осмотског притиска је *растворак*, док је по Меуер-у то *растварач*;

2) *начин* настајања је код првог чисто *кинетички*, код другог *ненаглашен*, али са израженом тежњом да му се припише можда и неки други, *некинетички* механизам; најзад, као природна последица;

3) по првome је осмотски притисак *примаран* феномен, код другог *секундаран*, за саму појаву осмозе.

³⁾ Ове полемике су, углавном, ограничене на немачке часописе; иако је било извесних радова и на другим странама. Cf. нарочито: Jean Perrin, Osmose. Parois semi-perméables. — Rapports présentés au Congrès International de Physique. Paris. 1900. t. I, p. 531—545. P. Girard, La pression osmotique et le mécanisme de l'osmose. Paris, 1912; A. Tindlay, Der osmotische Druck. (Deutsche Ausgabe von G. Szivessy). Dresden u. Leipzig, 1914; затим Trans. Faraday Soc. (1917) 13, 119—189: Osmotic pressure — A general Discussion.

⁴⁾ Z. phys. Chem. 5, 23—27 (1890); Van't Hoff, Z. phys. Chem. 5, 174—176 (1890).

Отуда је онда и разумљиво, што van't Hoff сматра експериментална слагања у аналогјама гасова и раствора као природна, док су она за Meyer-а само „eine sehr beachtenswerte Tatsache“, још недовољно општа и недовољно потврђена. Није никакво чудо, што је Meyer касније скоро злурато — али и брзоплето — могао да оспорава ова експериментална слагања, која су у тај мах давала другој страни за право⁵⁾. Чињеница је само, да се са оба гледишта могло доћи до експерименталне дефиниције осмотског притиска, па је могло изгледати — чак и једном van't Hoff-у — питање праве природе осмотског притиска као неко „im Grund zwecklose Frage“⁶⁾.

Ако се упореде разлике ових двају гледишта, чини се, на први поглед, као да би се из тих разлика лако могли извући извесни закључци, који ће се онда моћи непосредно подврћи врховном суду егзактних наука — искуству. Тако би брзо било решено питање оправданости једног или другог гледишта. Ствар је, међутим, знатно компликованија. То се нарочито лепо види на примеру, што га је Meyer увео приликом своје полемике са van't Hoff-ом. Наиме, класични оглед са ваздухом (или боље азотом) у порозној хелији која унета у атмосферу водоника изазива (услед брже дифузије водоника) јављање извесног вишка притиска у хелији, показује неку сличност са јављањем осмотског притиска код раствора. И једно и друго гледиште, чини се, интерпретирају појаву са подједнаком лакоћом, па би избор међу њима могао бити ствар укуса. Тек много доцније (Fredenhagen, Hückel, Thiel) указано је на сву непотпуност ове аналогije. Полемика van't Hoff — Meyer значајна је само утолико, што је нагласила могућност двојаког тумачења узрока и механизма настајања осмотског притиска, али она није могла дати никаквог одлучног доказа ни за једну ни за другу страну.

Интересантно је, да је и један наш човек, касније врло познати електротехничар, М. Пупин⁷⁾, узгред додирнуо проблем природе осмотског притиска, у својој докторској дисертацији. Пупин не усваја van't Hoff-ово гледиште, већ се заједно са Pfeffer-ом, придружује Meyer-у од кога га ипак дели извесна нианса. Јер, док Meyer — како смо видели — избегава да одвећ прецизира начин настајања осмотског притиска, Пупин је одлучан: он искључује могућност кинетичког објашњења. Један од његових најупадљивијих разлога јесте чињеница, да се нпр. 49%-раствор CaCl_2 са својих 53 атмосфере осмотског притиска још увек може држати у судовима са танким зидовима. Ако се, дакле, са аналогijом гасва и раствора иде до краја, по кинетичком схватању, чини се као да не би зидови једне танке стаклене чаше требало да издрже тако високи притисак, што би га молекули раствора производили својим ударима. Пупин је ту, изгледа, можда и намерно, превидео важну појединост из кинетичког гледишта која се односи на природу семипермеабилне мембране. Како Bredig⁸⁾ напомиње, осмотски притисак — чак

⁵⁾ L. Meyer Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Akad. XLVIII, 993

⁶⁾ J. H. van't Hoff. Z. phys. Chem. 9, 485 (1892).

⁷⁾ M. Pupin, Der osmotische Druck u. seine Beziehung zur freien Energie. Inaugural — Dissertation. Berlin, 1889.

⁸⁾ G. Bredig, Z. phys. Chem. 4, 444—456 (1889).

и кинетички тумачен — може да се манифестује само према семипермеабилној мембрани и у растварачу, а никако ван границе овог последњег. У овом смислу интересантан је још Bredig-ов покушај за даље разрађивање кинетичког гледишта, иако је он доста убедљиво оповргнут од стране A. A. Noyes-a.

Bredig врши чак извесно математичко формулисање својих разлагања. Означујући са p и v осмотски притисак и запремину раствора, са a специфично привлачење молекула раствора, са v_1 запремину ра-

стварача, он добија $\left\{ p + \frac{1}{v} \left(\frac{a}{v} - \frac{k}{v_1} \right) \right\} (v - b) = R (1 + \alpha t)$ (1)

што би, по њему, претстављало једначину реалних раствора. Одговор на Пупинову замерку проистиче из ове једначине (1), кад се у њој стави $1/V_1 = 0$.

Помињући овај Bredig-ов рад. A. A. Noyes⁹⁾, наводи прилично обилан експерименталан материјал из Beckmann-ових криоскопских истраживања¹⁰⁾, из кога закључује, да се Bredig-ова разматрања не потврђују. Наиме, наведени експериментални резултати показују прилично добро слагање са *линеарном* једначином $p(v - d) = K$ (2), коју Noyes предлаже, док би Bredig-ова једначина (1) имала *нелинеаран* облик. Укратко, Noyes ипак не негира кинетичку природу осмотског притиска, већ Bredig-ову једначину која квантитативно није у складу са искуством.

Од великог значаја за статичко схватање осмотског притиска јесте рад Американца G. A. Hulett-a¹¹⁾, који је — како и A. Thiel касније примећује — у тај мах био слабо запажен. Полазећи од необичних појава чврстине течности против раскидања („Zugfestigkeit“), којима се најпробавио Berthelot (1850), и излажући интересантан експерименталан материјал и литературу по овом питању, Hulett успева да уз сопствене огледе добро образложи значајну аналогију између дејстава негативног притиска и осмотског притиска на снижење напона паре растварача. Под негативним притиском треба разумети овде силу, која повећава запремину течности при непромењеној температури. Овај код разних течности има различите вредности (релативно високе), а по значењу се слаже са унутарњим притиском течности како га схватају Sfephan и Fick. Hulett је своје огледе о негативном притиску почео, заинтересован старим проблемом о циркулацији сока код биља, радећи са сличном апаратуром као Askenasy¹²⁾. Наиме: један левак је на своме ширем крају био затворен закитованом порозном порцеланском плочом, у којој је по Traube-овој методи била брижљиво наgraђена семипермеабилна мембрана од $Cu_2 Fe(CN)_6$. Ужи крај левка, продужен у цев дугу два метра, био је заједно са левком испуњен водом ослобођеном ваздуха, па изврнут

⁹⁾ Z. phys. Chem. 5, 53—67 (1890).

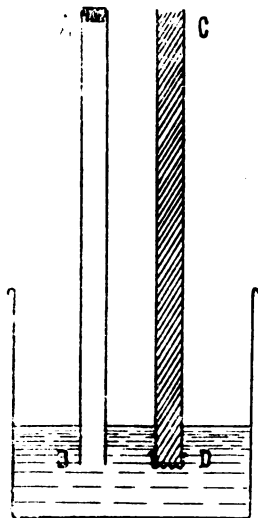
¹⁰⁾ Beckmann, Z. phys. Chem. 2, 715 (1888); Arrhenius, ib. 2, 493 (1888); Henschel, ib. 2, 308 (1888); Eykman, ib. 4, 497 (1889).

¹¹⁾ Z. phys. Chem. 42, 353—368 (1903).

¹²⁾ Askenasy, Über das Saftsteigen. — Verhandl. d. Naturhist. med. Vereins zu Heidelberg. Neue Folge 5, 325, 429 (1896/7).

у каду са живом. Приликом испаравања воде из порозне плоче, и семи-пермеабилне мембране, жива бива увучена и подизана у цев, попуњавајући празнину награђену отпаривањем воде. Тиме је дата могућност, да се вода у цеви *механички* подвргне негативном притиску. Док је Askenasy, затварајући горе левак порозном плочом од гипса, достигао 13 см негативног притиска, Hulett са својом бољом мембраном успева да добије 377 мм негативног притиска (при барометарском стању 744 мм), пре но што се вода откине са доње стране плоче. Од највеће је важности, међутим, његово опажање, да се брзина пењања живе у цеви *мања* са притиском на воду. Очигледно, ако температура и парцијални притисак водене паре у атмосфери остачу константни, онда промена у брзини пењања живе указује једино на промену испаравања, тј. на промену напона паре воде. Кад је, дакле, левак стављен у термостат, а преко порозне плоче дувана брза струја ваздуха — тако да је брзина испаравања зависила само од напона паре воде — показало се, да се са смањивањем позитивног притиска смањује и брзина испаравања, односно и напон паре воде. Резултати, како Hulett признаје, нису толико сагласни, да би се могли сматрати као квантитативни, али могу послужити донекле за одређивање смисла промене, што није мање значајно. Тај смисао пак, према овим резултатима, у складу је са оним, какав је још од раније предвиђен извесним теориским разматрањима¹³⁾: *смањујући позитиван притисак на течност, или (што је исто) повећавајући негативан притисак на течност смањује се њен напон паре.*

После оваквих чињеница, није било одвећ тешко успоставити везу између осмотског и негативног притиска код раствора. Иако се и Noye's¹⁴⁾ код својих осмотских разматрања служи појмом негативног притиска, тек Hulett искоришћује у потпуности тај појам. По њему, молекули раствора у једном раствору, тежећи својом дифузијом да се што више прошире ка границама растварача, врше на граничне површине течности, у свима тачкама њиховим, равномеран притисак, кога само чврстина течности зауздава: „Osmotischer Druck kann daher als negativer Druck auf das Lösungsmittel angesehen werden...“ (1 с. стр. 362). Ово схватање осмотског притиска као негативног притиска и снижења напона паре растварача, која је напред експериментално само назначена, док се теориски могу добити и тачније појединости. Ако се, наиме, посматрају хидростатички стубови течности у цевима АВ и CD (Сл. 1), које су потопљене у суд са растварачем (водом), али тако да је прва цев затворена код А порозном Hulett-овом плочом и пуна водом, а она друга код D затворена семипермеабилном мембраном и пуна до С раствором, реализована



Сл. 1.

¹³⁾ Wi. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie. (1896—1902) 2², 362.

¹⁴⁾ Z. phys. Chem. 35, 707—721 (1900).

равнотежа у безваздушном простору дала би везу негативног притиска са снижењем напона паре. Код стуба АВ напон паре растварача мора бити смањен у тачки А за висину парног стуба АВ, слично као што је то случај код стуба CD, како је познато из van't Hoff-Arrhenius-ових извођења. Напони паре код А и С биће једнаки ако су висине $AB = CD$, па се отуда може закључити, да је и негативни притисак код А једнак са осмотским притиском раствора у CD, кад се само води рачуна о разлици густина течних стубова. Један изотермски и реверсибилно изведени циклус доводи до квантитативних односа. Излази, да ће снижење напона паре растварача услед дејства негативног притиска на исти бити

$$p_1 - p_2 = \Delta p = - \frac{P\phi}{V_1}, \text{ где } \phi \text{ значи молекуларну запремину течне воде, а } V$$

исту величину код паре. Ако се стави $\pi = -P$ и води рачуна о томе да осмотски притисак (π) код С држи равнотежу тежини раствора у

$$\text{стубу, биће } -P = \pi = \frac{\Delta p V}{\phi(d-g)}, \text{ где су } d \text{ и } g \text{ густине раствора и ра-}$$

створка. Тако би и квантитативно била показана могућност да се осмотски притисак једног раствора схвати као негативан притисак извршен на молекулима растварача, услед растварања.

Међутим, тумачење природе осмотског притиска и механизма осмозе, није било овим решено, што се огледа и надаље у разним уџбеницима физичке хемије, па и у специјалним радовима по часописима. Може се чак рећи, да старе супротности између кинетичког и статичког схватања осмотског притиска и осмозе остају готово сасвим неизглађене. У новије време јавља се опет полемика двају гледишта и то овога пута оштрија, али и плодноснија. Она се углавном успламсала поводом нешто потенцираног кинетичког тумачења које осмози даје А. Еускен¹⁵⁾. Осмотски притисак је, по њему, извесно кинетичког порекла, јер ово произлази — како је најпре А. Einstein¹⁶⁾ показао — као непосредна последица закона о расподели енергије. Остаје да се протумачи још сам механизам осмозе, тј. продирање растварача у раствор кроз семинермеабилну мембрану. Ово би се збивало тако, што би молекули раствора одбијени од семипермеабилне мембране после судара са њом, преносили своје кретање на околни растворач, те би овај повлачио за собом (усисавао) нов растварач кроз семипермеабилну мембрану. W. Hückel¹⁷⁾ сматра да се тако не може да објасни механизам осмозе, пошто би свако увлачење растварача помоћу одбаченог молекула раствора са мембране, било увек компензовано истеривањем одговарајуће количине растварача другим молекулом раствора, одбијеним са зида наспрамног према мембрани. То је уосталом и Planck-ово¹⁸⁾ мишљење. За отклањање овог приговора, неизбежно је вратити се са Еускен-ом на нејасну, готово мистериозну дефиницију семипермеабилне мембране. По

¹⁵⁾ А. Eucken, Grundris d. phys. Chemie. Leipzig, 1922; 4. Auflage (1934); Cf. Eucken, Z. phys. Chem. (A) **168**, 309—312 (1934).

¹⁶⁾ Ann. d. Phys. (4) **17**, 551 (1905).

¹⁷⁾ Z. phys. Chem. (A) **168**, 308—309 (1934).

¹⁸⁾ Cf. Fredenhagen, Z. für Elektrochemie **43**, 419/420 (1937).

своме значењу, наиме, ова мембрана није граница двеју фаза, у обичном смислу, речи, јер молекуларне силе делују кроз њу несметано. Van der Waals-ове и хидратационе силе, које су у унутрашњости раствора, просечно узев, компензоване међусобно, долазе до пуног изражаја само на граничним површинама фаза. Како пак семипермеабилну мембрану, према горњем, не треба схватити као граничну површину фаза, разумљиво је што се на мембрани, и само на њој, може осетити дејство термичког кретања (притиска) молекула раствора, док би оно према свим другим странама неминовно било анулирано акцијом унутарњих молекуларних сила. Тако је стварно проблем осмотског притиска и механизма осмозе сведен на проблем природе семипермеабилне мембране. Како се још одмах могло наслутити из Пупинове замерке, али се то у тај мах није запазило. Чињени су и даље, без обзира на ово, покушаји да се одбрани једно или друго гледиште.

Stackelberg¹⁹⁾ покушава да чак експериментално демонстрира један механизам, који би требало да конкретно прикаже Еускен-ово објашњење осмозе. E. Hückel²⁰⁾ напротив, чисто теориски и другојачије замишља решење проблема. Узев за полазну тачку својих термодинамичких разматрања Gibbs-ов термодинамички потенцијал, и у наслону на извесне Planck-ове термодинамичке теореме, он долази — између осталог — до закључка, да већ и математички обрасци за осмотски и гасни притисак идеалних система указују на различитост узрока код ових појава. Осмотски притисак P идеалног раствора дат је изразом

$$P = - \frac{RT}{V_0} \ln C_0 \quad (69)$$

где је V_0 молекуларна запремина растварача, а C_0 молекуларна концентрација укупног броја молекула у растварачу. За идеалан гас, напротив

притисак p јесте $p = \frac{RT}{V} N_1$ (70) где је N_1 број молекула гаса у запремини V . Ако се у једначини за осмотски притисак (69), води ра-

чуна о значењима $V = N_0 V_0 + N_1 V_1$ и $C_0 = \frac{N_1 + N_0}{N_0}$, добиће се

за њега образац који се може упоредити са оним за притисак идеалног гаса:

$$P = \frac{RT N_0}{V - V_1 N_1} \ln \left[1 + \frac{N_1 V_0}{V - V_1 N_1} \right] \quad (71).$$

Као што се види, изрази (70) и (71) нису идентични, на основу чега Hückel закључује и на различитост узрока што ове притиске изазивају. Притисак идеалног гаса настаје, вели он, услед удара гасних молекула о зидове или термодинамички речено, повећањем запремине (при сталној енергији) и уз прираштај ентропије; идеалан осмотски притисак пак, јавља се услед мешања два раствора разних концентрација без запреминске промене, а уз прираштај ентропије. Тек у граничном случају, за врло мале концентрације, обрасци (69) одн. (71) прешли би у познати облик van't Hoff-овог закона (70). Са овим се донекле слаже и

¹⁹⁾ Z. für Elektrochemie 41, 615—617 (1935).

²⁰⁾ Z. für Elektrochemie 42, 753—778 (1936).

Fredenhagen²¹). Што је нарочито интересантно, веза између осмотског притиска и снижења напона паре раствора строго важи чак и онда када је ово последње *супротно* Raoult-овом закону. Кад супстанца у раствору изазива повишење (уместо снижења) напона паре, онда — како је Ulmann²²) експериментално нашао — и осмотски притисак има обрнут смер: растварач из раствора дифундује у чист растварач²³). У осмотском притиску треба, дакле, гледати само пропорционално мерило за снижење напона паре раствора, и ништа више.

Кинетичко гледиште брани К. Н. Мауер²⁴). Једначине (70) и (71) које својим различитим обликом доказују Hückel-у и различитост узрока за гасни и осмотски притисак, К. Н. Мауер изводи статистичким путем, свodeћи их уз припомоћ извесних претпоставки на један и исти математички образац и код идеалног гаса и код идеалног раствора.

Док су ове, више или мање, теориске полемике све више и више нагињале ка статичком, термодинамичком схватању осмотског притиска као мањка, недостатка притиска у раствору („Unterdruktheorie“) насупрот кинетичком гледишту о вишку притиска („Überdrucktheorie“) — и експеримент је проговорио. Из Askénasy-евог покушаја којим се и Hulett користио, поникла је у новије време интересантна и значајна метода M. Ulmann-a²⁵) за директно мерење осмотског притиска, помоћу изотермске дестилације. Уместо примитивне гипсане плоче Askénasy-a, Ulmann употребљује специјалне стаклене филтре фирме Schott & Gen. из Јене, са врло ситним порама. Користећи у знатној мери искуство других истраживача на овом пољу, он је изградио своју методу тако, да она доиста даје задовољавајуће резултате, нарочито код раствора високомолекуларних супстанци, где класичне методе већином отказују. Овде се не може ући у појединости ове, технички деликатне методе²⁶), али је важно истаћи да Ulmann-ова метода практички већ корист статичку дефиницију осмотског притиска, и, са успехом. Ова метода у многоме расветљава заплетене односе и садејствује у коначном решењу проблема осмотског притиска.

A. Thiel²⁷) сматра дефиницију осмотског притиска што ју је још Hulett дао као много подеснију од кинетичке дефиниције, која оперише са вишком притиска. Ово нарочито због тога, што би последња дефиниција зависила и од извесних споредних појава које са осмозом немају битне везе. Служећи се истим мисаоним огледом као и Hulett (сл. I), он истиче две различите дефиниције за осмотски притисак. По једној (а), то је вишак притиска (P) („Überdruck“), коме треба изложити *раствор*

²¹) Z. für Elektrochemie 43, 28—42 (1937); Z. f. Phys. 87, 62 (1933) 88, 806 (1934); Phys. Z. 36, 194, 321 i 56, (1935); Z. ges. Naturwiss. 1. 278 (1935); Ann. d. Chem. 523, 30 (1936).

²²) Z. phys. Chem. (A) 166, 147 (1933).

²³) Fredenhagen, Ann. d. Chemie 523, 50 (1936).

²⁴) Z. für Elektrochemie 43, 148—152 (1937).

²⁵) Z. phys. Chem. (A) 156, 419—434 (1931); ib. 164, 318—326 (1933); Z. für Elektrochemie 40, 451—455, (1934).

²⁶) M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe (1936).

²⁷) Z. phys. Chem. (A) 178, 374—388 (1937).

да би се спречило придолажење растварача услед осмозе; по другој (б) то је негативни притисак, мањак притиска (P') („Unterdruck“) извршен на *растварач* да би се спречило његово прелажење ка раствору. Применом хипсометарске формуле, долази се до термодинамички строго тачног израза за осмотски притисак, али *само* при употреби друге дефиниције (б). Наиме.

$$\ln p/p_0 = -h d_0/p_0 = -h M p_0/RT p_0 = -\frac{1}{RT} h M \quad (1)$$

$$-RT \ln p/p_0 = PM/d \quad (2)$$

где су p и p_0 напони пара на слободним површинама раствора и растварача на p_0 , d густина течности у осмотском стубу, M молекуларна тежина растварача. Види се, да једначина (2) постаје идентична са Нискејломовом (69) само кад се за густину течности у осмотском стубу

узме густина чистог растварача d_0 . Сменом $d = d_0$, $\frac{M}{d} \frac{M}{d_0} = V_0^0$ у (2),

биће $-RT \ln p/p_0 = P \cdot V_0^0$ (3). Ова једначина идентична је са Нискејломовом (69). Иако је Thiel био мало коригован од K. Wohl-a, њему треба приписати важна опажања. Пре свега, за њега *семипермеабилна мембрана је права граница система*, па је у погледу дејства молекула раствора на њу, услед термичког кретања, еквивалентна са осталим чврстим зидовима осмотске ћелије. Затим и ово нарочито, осмотски притисак раствора не манифестује се одмах, већ поступно долази до изражаја, са продирањем растварача у раствор. Кад се он у потпуности изградио, онда — као хидростатички или хидраулички притисак — дејствује равномерно на све границе система, ни у чему не фаворизујући правац мембране. Анализирајући појмове притисака: хидростатичког, хидрауличког и термичког Thiel утврђује, да спонтани термички притисак на границама система, код раствора у којима растворак нема осетан напон паре, може да потиче само од растварача, никако од раствора. Главни аргумент оваког схватања је што се напон паре овде сматра мерилом термичког притиска.

Thiel²⁸⁾ усваја замерке K. Wohl-a, бар за случај идеалних раствора. Код ових је наиме $P = P'$, па је с тиме у вези и то, да (тежи) стуб раствора CD (сл. I) одговара осмотском притиску концентрованијег раствора на мембрани D, док (лакши) стуб АВ растварача одговара осмотском притиску разблаженијег раствора са горње слободне површине С. Међутим, како код раствора са нендеалним понашањем могу да се јаве компликације услед вишка хидростатичког притиска са стране раствора, које унесе нејасност у дефинисање осмотског притиска, Thiel остаје при свом мишљењу, да је дефинисање осмотског притиска помоћу негативног притиска на растварач принципски подесније.

Коначно решење проблема о природи осмотског притиска и механизму осмозе даје, по нашем мишљењу рад H. Frahm-a²⁹⁾. Он у неку руку претставља измирење и синтезу изложених гледишта, иако му је полазна тачка готово сасвим нова. Метода за мерење осмотског притиска

²⁸⁾ Z. phys. Chem. (A) 180, 314—316 (1937).

²⁹⁾ Z. phys. Chem. (A) 184, 399—410 (1930).

„изотермском дестилацијом“, како је реализована у Ulmanн-овој методи, јасно доказује, да се изграђивање разлике хидростатичких притисака код Pfeffer-овог осмометарског огледа може објаснити и само снижењем напона паре раствора. Отуда, осмотски притисак и снижење напона паре раствора почивају, у крајњој линији, на једној и истој промени растварача, произведеној растворком. Van Laar је међу првима нагласио значај растварача. Семипермеабилна мембрана код осмозе дејствује, како је Thiel разјаснио, као селективно пропустљива и механички чврста гранична површина између раствора и растварача. Ако би мембрана и преко овога утицала на осмотску равнотежу, како је могуће према теориским извођењима Debye-a³⁰), онда то ипак не би било од битне важности, већ би само указивало на неподесност Pfeffer-ове методе за мерење осмотског притиска³¹). У даљем излагању, Frahm изводи доказ Raoult-овог закона, као и тачну једначину осмотског притиска одн. van't Hoff-овог закона (као граничног случаја), служећи се специјалном методом.

Закон о расподели енергије Maxwell-Boltzmann-ов, строго оверен најпре код гасова, може се применити и на кондензоване системе, пошто по својим физичким претпоставкама није ограничен на одређено агрегатно стање. Укупна термичка енергија E (транслаторна и осцилаторна), расподелиће се дакле на све молекуле у течности тачно према овом закону. Напону засићене паре течности моћи ће да доприносе само они молекули чија је енергија већа од неке минималне енергије E_0 , која одговара раду испаравања. Број оваквих молекула што испаравају у јединици времена из *чистог растварача* даје Maxwell-Boltzmann-ова једначина

$$N_0 = N_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (1)$$

кад се интегрални од $E = E_0$ до $E = E_\infty$. У овој једначини M_0 је молекуларна тежина, а N_0 број молекула на 1 cm^2 или, што је исто, N_0 значи реципрочну вредност просечне површине која стоји на расположењу једном молекулу растварача. На сличан се начин налази и број молекула растварача што у јединици времена испарава из *раствора*. Нека се раствор састоји из m_1 мола раствора и m_2 мола растварача. Ако претпоставимо, да су парцијалне запремине и парцијалне енергије адитивне природе, површина што стоји на расположењу једном молекулу растварача N_0 и граница енергије E_0 остаће непромењене; оваквим се мешањем раствора и растварача број молекула што испаравају у јединици времена привидно не би променио. Али, вероватноћа наилажења (Häufigkeit) оваквих молекула, чија је енергија $E \geq E_0$, извесно је смањена за фактор $(1 - m_1)/(m_1 + m_2)$. Иако укупна расподела енергије није промењена, кад је мешање извршено изотермски, расподела енергије ће се сад протегнути на $(m_1 + m_2)$ молекула, јер обе врсте молекула долазе до међусобних судара и размене енергија. Вероватноћа наилажења истих енергетичких вредности код молекула растварача смањена је стога, код сваке

³⁰) Phys. Z. 24, 335 (1923).

³¹) K. Hess и L. Suranyi, Z. phys. Chem. (A) 184, 321 (199).

произвољне енергетичке вредности у Maxwell-Boltzmann-овој расподели, за фактор $m_2/(m_1 + m_2) = n_2 = (1 - n_1)$, Број молекула растварача $\dot{N}'_0$ што испаравају из раствора у јединици времена такође опада:

$$\dot{N}'_0 = N_0 (1 - n_1) \left[\frac{RT}{2\pi M_0} \right]^{1/2} e^{-\frac{E'_0}{RT}} \quad (2)$$

Одавде се лако добија доказ Raoult-овог закона:

$$\frac{p_0 - p'}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\dot{N}_0 - \dot{N}'_0}{\dot{N}_0} = n_1 \quad (3)$$

За важење закона од битног су значаја горња претпоставка о адитивитету парцијалних запремина и парцијалних енергија, као и *претпоставка о термичкој размени енергија*. Ова последња претпоставка је од капиталног значаја, зато што се без термичке размене енергија између молекула раствора и растварача не може замислити снижење напона паре раствора. Кад ове нема, нема ни снижења напона паре, јер би се молекули раствора понашали као молекули зинова суда, који се истина сударају са молекулима растварача, али (при температурској равнотежи) без енергичних размена.

Равнотежа између раствора и растварача, покварена снижењем напона паре, може се успоставити тек кад се и напон паре чистог растварача ма на који начин снизи. Ово бива повишавањем енергије испаравања E_0 чистог растварача за ΔE . Број молекула $\dot{N}_0$ што испаравају у јединици времена биће, по Maxwell-Boltzmann-у, једнак интегралу у границама $E = E_0 + \Delta E$ и $E \infty$, изрази

$$\dot{N}_0 = N_0 \left[\frac{RT}{2\pi M_0} \right]^{1/2} e^{-(E_0 + \Delta E)/RT} \quad (4)$$

С обзиром на (2), услов за равнотежу раствора и растварача биће

$$-\Delta E = RT \ln (1 - n_1) \quad (5).$$

Овај износ рада ΔE може се уопште наћи из промене спољњег напонског стања течности, па је за 1 мол, занемарујући компресибилитет,

$$-\Delta E = V_0 \int_0^P dP = V_0 P \quad (6),$$

тј. $\Delta E = -PV_0$, где је V_0 молекуларна запремина. Знак минус показује, да се равнотежа успоставља негативним притиском P „затезањем“ на чист растварач, али се види да вршење позитивног притиска на раствор такође успоставља равнотежу:

$$\Delta E = V_0 P \quad (6')$$

Комбинујући (5) са (6) одн. (6') добиће се (без обзира на знак) тачна једначина осмотског притиска

$$P = \frac{RT}{V_0} \ln (1 - n_1) \quad (7)$$

идентична са оном Hückel-овом (69), а отуда, пошто је приближно $-\ln (1 - n_1) \approx n_1$, кад $n_1 \rightarrow 0$, излази

$$P = \frac{RT}{V_0} n_1 \quad (7')$$

познати закон ван't Hoff-а, као граничан случај. Сличност овог закона са оним код идеалних гасова је очигледно само формална. Заблуда је, дакле, ако се због овога растворак посматра као гас коме растварач служи као празан простор. Уместо осмотског притиска, који сасвим губи значење узрока осмозе, Frahm предлаже употребу *осмотске енергије*

$$[\Delta E] = RT \ln(1 - n_1) \quad (5')$$

битне величине код процеса снижавања напона паре.

За објашњење отступања од опште једначине идеалног раствора (7), треба имати у виду позитивна и негативна отступања од адитивитета парцијалних запремина и парцијалних енергија, која су констатована³²⁾. Кад нема те адитивности, онда $N_0 \neq N'_0$ и $E_0 \neq E'_0$, па услов равнотеже, кад је $E'_0 = E_0 + \Delta E'$, гласи

$$N_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \cdot e^{-(E_0 + \Delta E)/RT} = (1 - n_1) N'_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \cdot e^{-(E_0 + \Delta E')/RT}$$

отуда

$$-\Delta E = RT \ln(1 - n_1) + RT \ln\left(\frac{N'_0}{N_0}\right) - \Delta E' \quad (8).$$

Отступање од адитивности долазе до изражаја у Frahm-овом корекционом члану

$$\Delta F = RT \ln\left(\frac{N'_0}{N_0}\right) - \Delta E'.$$

Да би се одредио смисао и величина овог члана, мора се тек сада повести рачуна о међумолекулским силама, које дејствују као јонске, диполне, индукционе и дисперзионе силе. Потенцијал ових *електростатичких*

сила дат је уопште изразом $\Delta E'_{el} = -\frac{a}{d^m}$, где је d растојање од сре-

дишта молекула, a специјална константа, зависна код јонова од њиховог наелектрисања, код дипола од њиховог момента. итд. Промена потенцијала при промени растојања од средишта молекула, од d_0 до d , даће

$$\Delta E'_{el} = -\frac{a}{d^m} \left(1 - \frac{d_0^m}{d^m}\right)$$

или пошто је

$$\frac{d_0}{d} = \left(\frac{N'_0}{N_0}\right)^{1/2} \text{ биће}$$

$$\Delta E'_{el} = -\frac{a}{d_0^m} \left[1 - \left(\frac{N'_0}{N_0}\right)^{m/2}\right].$$

Промене растојања молекула скопчана су са променом потенцијала

³²⁾ K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. phys. Chem. (B) 36, 237 (1937); Dissertation H. Frahm, Würzburg 1937; Dissertation H. Harms, Würzburg 1937.

$\Delta E'_{el}$, а ова промена потенцијала идентична је са $\Delta E'$, јер код испаравања и она одређује праг енергије E_0 . F r a h m-ов корекциони члан за 1 мол биће, дакле

$$\Delta F = RT \ln \left(\frac{N'_0}{N_0} \right) + \frac{a N_2}{d_0^m} \left[1 - \left(\frac{N'_0}{N_0} \right)^m \right]$$

Поједини изрази у овом корекционом члану су по смислу различити, тако да се могу компензовати. Уопште узев, *код раствора електролита енергетска коректура је знатно већа од запреминске*, па се мора рачунати са повишењем осмотске енергије које превазилази закон (7). *Код дилатских раствора* (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) *једначина (7) ће напротив важити и за високе концентрације*, премда би у таквим растворима могла да се јаве отступања од адитивности. F r a h m покушава да своју теорију овери и на експерименталним подацима. Мерења код $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}^{33)}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}^{34)}$ су прилично у складу са теоријом, бар по смеру. Слагање је боље код другог случаја него код првог, а у оба случаја него код првог, а у оба случаја боље код већих концентрација него код мањих.

Најзад, пошто је како се види, превагнуло *статичко* схватање осмотског притиска, A. T h i e l³⁵⁾ је указао и на потребу ревизије извесних претстава тесно везаних са рзнијом кинетичком претставом осмотског притиска. Пре свега, *погрешно је говорити о осмотском притиску раствора*, иако се још може употребљавати израз „осмотски притисак раствора“. Затим, код дифузије, где се као покретачка сила сматрао „осмотски притисак раствора“, узрок треба тражити у топлотном кретању молекула. Ово кретање које ствара у неку руку *дифузиони притисак*, не може се никојим другим начином констатовати изван растварача, јер би чак и уметање семипермеабилне мембране неизбежно, успостављањем физичке границе фаза, довело до поништавања његовог од стране надмоћних сила унутарњег притиска. Код хетерогених равнотежа у растворима, растворљивости и осмотске теорије галванизма, такође треба одбацити досадашњу претставу осмотског притиска као кинетичког, термичког притиска. Равнотежа код растворљивости условљена је равнотежом дифузног притиска нехидратисаног („голог“) раствора и напона паре кристала, на самој граници фаза. У овом смислу треба схватити и константност производа растворљивости, код соли.

После читавих педесет година најразноликијих схватања, овде можда одвећ сумарно груписаних у два становишта, природа осмотског притиска и механизам осмозе се могу сматрати објашњени. Резултат многоструких настојања разних истраживача, сажет у неколико ставова, довољан је да јасно и логички прикаже, *квалитативно и квантитативно* појаву осмозе и осмотског притиска код раствора.

Растварањем чврстог тела у неком растварачу кохезионе силе раствора бивају делом парализане ахезионим силама између раствора и растварача. Растворак се услед тога своди на *течност* — а не на

³³⁾ W. R. Bousfield u. C. E. Bousfield, Proc. Roy. Soc. London (A) 103, 429 (1923).

³⁴⁾ A. Lalande, Thèse. Paris, 1934.

³⁵⁾ A. Thiel, Z. für Elektrochemie 46, 129—131 (1940).

идеалан гас, као што је мислио Bredig — која потпуно мешљива са растварачем, даје нову хомогену средину, раствор. Ту, у раствору, нема могућности за манифестацију никаквог *термичког* притиска, већ постоје само две врсте молекула, равноправних партнера у међусобној размени енергија. Молекуларни судари, изазвани Brown-овим кретањем обеју молекуларних врста, омогућавају ову размену енергија по општем Maxwell-Boltzmann-овом закону о распдели енергије. Напон пара раствора дефинисан је вероватноћом, да се јаве извесно (високе) енергије које би омогућиле молекулу растварача да се исчупа из система и вине у слободан простор над раствором³⁶⁾. Растварањем је повећан укупан број молекула способан за енергетичку размену у новом, *изотермски* добијеном систему, а да притом није повећана парцијална вероватноћа „испаривања“ молекула појединих компонената система. Неизбежно дакле, вероватноћа „испаривања“ молекула растварача у раствору тј. *напон пара раствора мора бити снижен*. Пошто је пак овим снижењем напона паре поремећена термодинамичка равнотежа између раствора и растварача, ново успостављање равнотеже биће могуће на два начина; 1) ако растварач на макоји начин — било осмозом или изотермском дестилацијом — пређе делом у раствор, па позитивним притиском на њега изједначи напоне пара; 2) може се на чист растварач извршити негативан притисак, супротан напону паре, и тако постићи равнотежа. У сваком случају, радови извршени за успостављање ове поремећене равнотеже омогућују да се нађу и квантитативни однос између битних величина, како је то *Frahm* показао. Осмотски притисак, *експериментално дефинисан*, од секундарног је значаја за снижење напона паре. Његова аналогија са гасним притиском, сасвим је неоправдана. *Узрок јављања осмотског притиска раствора нису удари молекула раствора о семи-пермеабилну мембрану, већ снижење напона паре раствора*. Појава осмозе, по свом механизму, сасвим је упрошћена. Углавном, *осмозу треба схватити као обичну дифузију кроз микропорозну мембрану, где се као покретачка сила дифузије јавља постојеће снижење напона паре између растварача и раствора*. Семипермеабилна мембрана се притом понаша као чврста граница фаза, која као какво молекуларно „сито“ пропушта растварач, али ипак спречава дејство молекуларних сила. За даљи развој теорије раствора, појам осмотске енергије што га уводи *Frahm* чини се битан и врло подесан. Тај појам се у неку руку јавља као мост ка разлагањима изнетим у новијој теорији електролита *Debye-Hückel*-а.

Значај нових схватања је очигледан: теорија раствора поникла пре пола века из аналогије са кинетичком теоријом гасова, данас мора да напусти ту аналогију. *Разблажени раствори нису у кинетичком погледу слични разређеним гасовима*, већ имају своје специфичне особине. Проучавање раствора и течности уопште, иако преко *vander Waals*-ове теорије о континуитету гасног и течног стања остаје једним делом везано са гасове — то проучавање узима и свој специјалан правац, ка све потпунијем искоришћавању најновијих сазнања из области молекуларне и атомске грађе материје.

Примљено 11-III-1941.

Слободан Ристић

³⁶⁾ Овакво схватање напона паре, у основи нимало ново, користи се тек од недавна у пуној мери за истраживање односа између њега и површинског напона течности. њеног унутарњег притиска и осмотског притиска, Cf. A. Giacalone, Z. phys. Chem. (A) 188, 1—10 (1941).

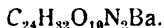
Пеницилин

Конституција и синтеза

Конституција

Када се показао огроман значај пеницилина за медицину, опште је било мишљење да се због малих количина пеницилина добијених микробиолошким путем — чак и културама изведеним под најповољнијим условима — најпогоднија метода за добијање већих количина пеницилина бити хемиска синтеза. Постојало је и мишљење: ако је дејство пеницилини условљено неком одређеном хемиском групом, да ће моћи да се синтетизују простија једињења, која би садржавала ту групу, као и да ће моћи да се добију такве модификације молекула пеницилина које би дејствовале и на микроорганизме отпорне према самом пеницилину. Стога су, као хитан задатак највећег значаја, у многобројним лабораторијумима, на обе стране Атлантика, који су стално међусобно измењивали резултате својих истраживања, почели са испитивањем структуре пеницилина.

Прва испитивања хемиске природе пеницилина извршили су научници у Оксфорду¹⁾. Екстраковањем различитим растварачима, адсорпцијом на активном угљу и хроматографијом добили су барнумову со, коју су сматрали хомогеном. Била је то со двобазне киселине, са активитетом од 450—500 јединица по милиграму. Предложена формула била је



На основу нашег данашњег знања може да се закључи да је ова супстанца могла да садржи око 30% пеницилина, што је вероватно и разлог, да тада у молекулу нису нашли сумпор. Исто тако непотпун био је и резултат америчких научника²⁾, који су за слободну киселину предложили формулу

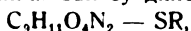


јер су радили са материјалом који је имао активитет од само 230 јединица по милиграму. Catch, Cook и Heilbron³⁾ добили су при хидролизи киселином или базом ацет-алдехид и безбојну у води растворљиву киселину као и нерастворљив пигмент. Киселина је при хидролизи давала позитивну нинхидринску реакцију, што је показивало да је настала цепањем пептидне везе. Abraham и сарадници⁴⁾ добили су при хидролизи киселином производ који је показивао јаку нинхидринску реакцију и са азотастом киселином ослобађао азот, што је показивало присуство примарног амина, коме је дато име *пенициламин* (penicillamine). У исто време су други истраживачи саопштили изоловање даљег производа разграђивања, коме су дали име *пенилна киселина* (penilic acid)⁵⁾. Утврдили су да се код воденог раствора јако активног пеницилина, држаног на pH = 2, оптичка активност повећавала, достигавала максимум и онда остајала константна. Један део материјала растварао се у етру, а из заосталог безбојног воденог слоја екстраховали су бутанолом киселину која је поларизовану светлост јако скретала у десно, а распадала се на 175°. Ма да је убрзо затим утврђено да у молекулу пеницилина има сумпора — и то истовремено с обе стране Атлантика — овај податак није змео да буде споменут, него је први пут објављен у патенту једног предузећа које није учествовало у заједничком истраживању⁶⁾.

Преглед познатих чињеница о структури пеницилина објављен је, скоро истовремено у Сједињеним државама и у Великој Британији крајем 1945').

Врсте пеницилина

Постоји више пеницилина. Сви су дипептиди формуле

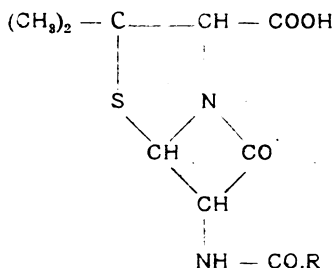


а разликују се само по природи радикала R.

Енглески назив	Амерички назив
пеницилин I	пеницилин F
пеницилин II	пеницилин G
пеницилин III	пеницилин X
пеницилин IV	пеницилин K

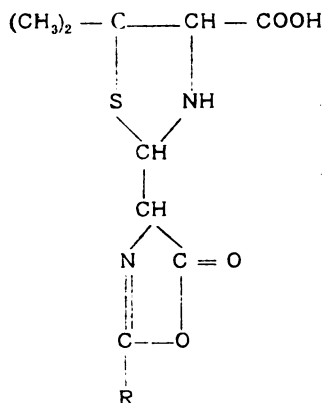
Хемиска конституција

Ови пеницилини су јаке монобазне киселине. Извршене хемиске промене и разграђивања показују да пеницилин вероватно имају или конституцију β -лактама (I) или конституцију оксазолон-тиазолидина (II). Видећемо доцније да је ова разлика мала, а да у оба случаја имамо прстенове мало уобичајене конституције. Четворочлански β -лактамски прстен до сада још није нађен ни у каквом материјалу биолошког порекла.



I

β -лактамска структура



II

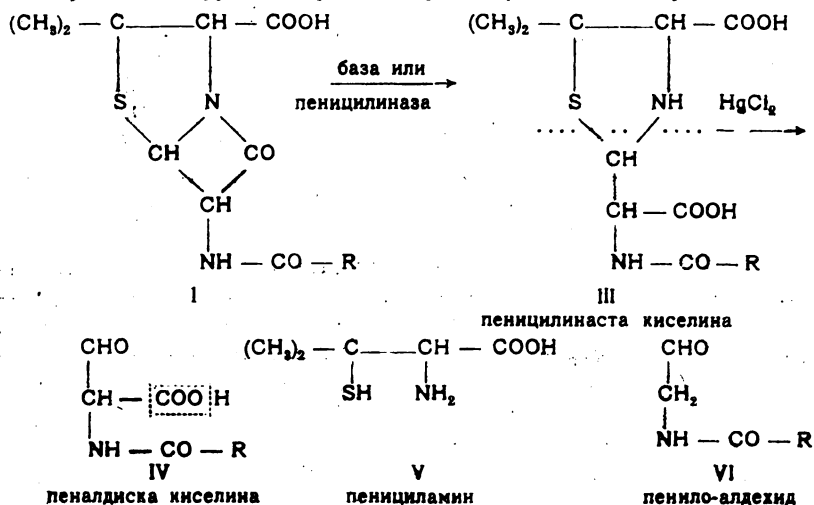
оксазолон-тиазолидинска структура

Најбоље ћемо разумети до сада објављене резултате хемиског истраживања, посматрајући могуће хемиске промене, под претпоставком да формула (I) тачно претставља конституцију четири позната пеницилина. Разуме се, свакако, да су ови радови вршени у обрнутом правцу, тј. били су изоловани производи разграђивања, онда испитани дугим радом, а најзад је њихова конституција била потврђена синтезом.

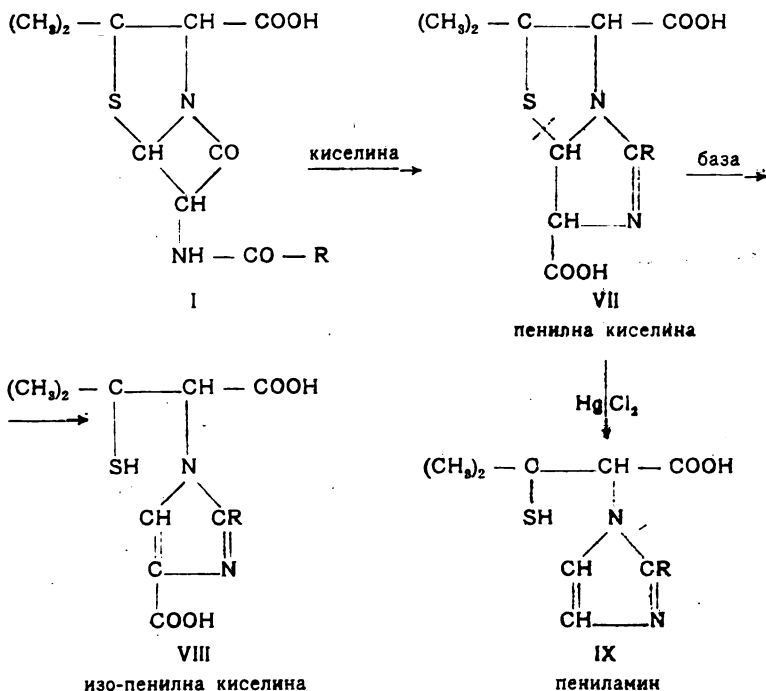
Алкална хидролиза. Ако ма који пеницилин хидролизирамо алкалијама, добићемо као производ со одговарајуће нове двобазне киселине, коју су назвали пеницилинаста киселина (penicilloic acid) (III). То су тиазolidини створени отварањем β -лактамског прстена. Иста промена се дешава и када пеницилини бивају инактивисани пеницилиназом (ензимом који производе извесни микроорганизми). При дуготрајном додиру са метанолом стварају се метил-естри пеницилинасте киселине — естери-

R	
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	— 2-пентенил
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	— бензил
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	— p-хидрокси-бензил
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	— n-хептил

фикује се нова карбоксилна група створена отварањем β -лактамског прстена. Пеницилинаста киселина се разлаже када се на њу утиче воденим раствором меркури-хлорида, дајући одговарајућу пеналдисуку киселину (IV) и аминокиселину пенициламин (V) — $\beta\beta$ -диметил-цистеин, који дају сви пеницилини. Интересантно је напоменути да на овај начин добивени диметил-цистеин скреће поларизовану светлост на десно, разликујући се тиме од аминокиселина добијених хидролизом беланчевина, које увек скрећу поларизовану светлост на лево. Пеналдиске киселине се спонтано распадају у пенило-алдехиде (VI) ослобођајући CO_2 . Као потврда ових радова нађено је да се из пеницилина инактивисаног метанолом под утицајем меркури-хлорида ствара метил-пеналдат. Под утицајем диазо-метана пеницилин даје метил-естар различит од пеницилина инактивисаног метанолом, који даје при разграђивању метил-естар пенициламина. Из тога се види да је карбоксилна група у пеницилину иста као у пенициламину, а да се у пеницилину инактивисаним метанолом естерификује нова карбоксилна група, створена отварањем β -лактамског прстена.



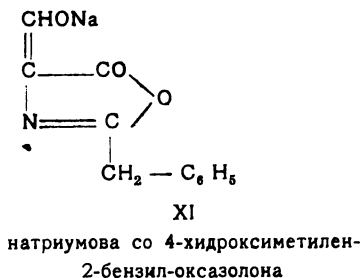
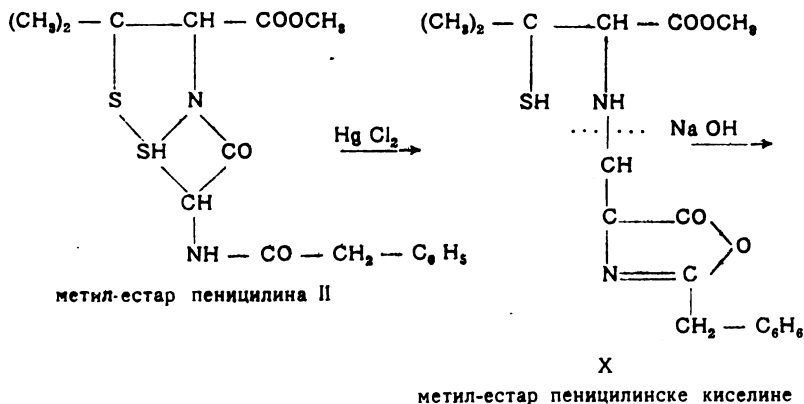
Кисела хидролиза. Инактивисање пеницилина које се врши под утицајем разблажене киселине условљено је другачијом реакцијом, него што је горе описана, дајући интермолекуларне прегрупације. Производи су двобазне киселине, које се међутим разликују од пеницилинасте киселине. Изомерне су одговарајућим пеницилинима, али имају петочлани прстен и познате су под именом пенилних киселина (penillic acids) (VII). Прва последица утицаја киселине на пеницилине је отварање β -лактамског прстена, а затим се ствара нови петочлани прстен. Под утицајем база, на пр. Ва (ОН)₂, пенилне киселине дају изопенилне киселине (VIII) — везивањем воде при отварању прстена, који садржи сумпор, а затим губећи воду из створене ОН групе и Н атома са угљеника на коме је карбоксилна група. Слична реакција се одиграва при утицају хладног раствора меркури-хлорида на пенилну киселину, дајући пениламин (penillamine) (IX), који могу да се сматрају као изо-пенилна киселина мање CO₂.



Пеницилинска киселина. Потпуно различита интрамолекуларна прегрупација се врши под утицајем меркури-хлорида на метил-естар пеницилина II у неполарном растварачу на обичној температури. У том случају изомерни производ је метил-естар одговарајуће пеницилинске киселине (X). Ова киселина садржи петочлани азлактонски прстен и даје при алкалној хидролизи соли 4-хидроксиметилен-2-бензил оксазолонa (XI).

Формула пеницилина је дакле релативно проста. Састоји се углавном из две аминокиселине — диметил-цистена и ацетираног серина, чија

је алкохолна група оксидисана у алдехид. Ова пептидна структура уметнута је, на до сада непознати начин, у β -лактамски прстен. Конституција пеницилина и њихове реакције пружају врло мало наде да ће се остварити синтеза изводљива у индустријском обиму. Присуство хидроксил-бензилне групе у пеницилину III пружа могућност модификације бочног низа, тј. стварања нових пеницилина, од којих би неки могли да буду повољнији од природних једињења, међутим нису објављени никакви радови у том правцу.



Примљено 27-IX-47

А. Хоровиц

ЛИТЕРАТУРА

1) Abraham E. P., Chain E. and Holiday E. R., Brit. J. exp. Path. **23**, 103 (1942). 2) Meyer K., Chaffe E., Hobby G. L., Dawson M. H., Schwark E. and Fleischer G., Scienc. **96**, 20 (1942). 3) Catch I. R., Cook A. H. and Heilbronn I. M., Nature **150**, 633 (1942). 4) Abraham E. P., Chain E., Baker W. and Robinson R., Nature **151**, 107 (1943). 5) Duffin W. M. and Smith S., Nature **151**, 251 (1943). 6) Brit. Pat. Appl. 11255/45. 7) Nature **156**, 766 (1945); Science **102**, 627 (1945); Lancet **1**, 539 (1946). *Penicillin: its properties, uses and preparations*, London 1946. *Penicillin, its practical application*. By A. Fleming. London 1946. *P. Thomas, Manuel de Biochimie*, Paris, 1946.

Из Српског Хемиског друштва

Стогодишњица од рођења Симе М. Лозанића

Приликом стогодишњице рођења Симе М. Лозанића (рођен 24 фебруара по ст. кал., а 8 марта по новом, 1847) Српско Хемиско друштво одржало је ванредну седницу која је била искључиво посвећена Нестору наших хемичара, истакнутом научнику, еминентном професору и наставнику, пожртвованом јавном раднику и неуморном трудбенику на корист наше земље и на добро нашег народа — Сими М. Лозанићу.

Седница је одржана 27 марта о. г. у Хемиском Институту Капетан Мишиног Здања, у згради у којој је С. М. Лозанић радио од почетка своје научне и у многим другим областима плодне делатности, па све до своје смрти.

О његовом животу, научном и јавном раду исцрпно је говорио В. М. Миховић, проф. Универзитета, а успомене на њега изнели су А. Станојевић, као један од најстаријих његових ђака и С. Дреновац као један из оне генерације његових ученика који су студирали хемију кад је Велика школа претворена у Универзитет.

Говор В. М. Миховића садржавао је углавном, с незнатним изменама и допунама, што и опширна студија о Сими М. Лозанићу од истога писца, која је штампана раније* и на коју упућујемо своје читаоце. Стога доносимо у целини само говоре А. Станојевића и С. Дреновца.

Успомене о стогодишњици рођења Симе Лозанића

Говор проф. А. Станојевића

За људе у старијим годинама успомене из младости увек су врло мила драж. Успомене из студентског доба уопште, извесно, спадају у најдраже успомене сваког интелектуалца. Младост је пролеће живота. Да ли је зазорна исповест човека, који у овом часу, кад се сви сећамо много заслужног С. Лозанића, и сам узима реч да се пред вама сети неких тренутака тог свог пролећа од пре 64 године, који су били у вези

*) Гласник Хемиског друштва 6, 73 (1935).

с његовим наставничким и научничким радом? Мислим да ћете ми одобрити ту слободу већ и стоји што ова исповест, ово сећање, могу имати и неки општи интерес и бити у вези с нашим данашњим састанком.

У часу, кад нас је уважени г. Мишовић тако дивно потсетио на велики значај стогодишњице од рођења нашег, можемо рећи првог и највећег радника на хемиској науци, Симе Лозанића, управо је 64 године, како смо се нас 9 младих студената, уписаних у I год. природно-математичког отсека филозофског факултета на београдској Вел. школи (1883), нашли на првом часу хемије у слушаоници за хемију у приземљу, овде испод нас, у овом истом здању, које је „српском отечеству“ поклонио велики српски просветни добротвор Миша Анастасијевић. С нама је било. чини ми се, такође око 8—9 студената технике, који су у I па и II год. слушали хемију заједно с нама. Вел. школа, данашњи Универзитет, имала је тада 3 факултета, учење је у њој трајало четири године и у сва три факултета било је око 290 слушалаца. Био је одређен и број предмета који се имају слушати у појединим годинама, предвиђене колоквије у току године и испити на крају године. За прву годину нашег отсека били су одређени: хемија и математика. Катедру хемије држао је С. Лозанић.

На наше уписивање на поједине факултете и отсеке у то доба утицала је поред осталог у знатној мери и репутација неколико тадашњих професора, уколико смо ми, као свршено гимназисти, могли о њој нешто знати. Дабогме, да су глас и репутација филозофског факултета били већ тада толики да је и за нас то било од пресудног значаја. У тај факултет, у његов природно-математички отсек, уписивали су се студенти, који су или читали пре тога нешто из наука о природи или ма како друкчије заволели природне и егзактне науке и с матуре доносили махом одличне сведоцбе.

Први час хемије у слушаоници дочекан је првих дана октобра 1883 с не малом радозналешћу и узбуђењем. Појава проф. Лозанића у слушаоници учинила је на слушаоце особито велику и озбиљну импресију. Висок, сувољав, одевен у црн реденгот, увек закопчан, отмен, ма да на изглед строг и хладан, појавио се у 9 час. пре подне пред нама и одмах отпочео своје предавање. Стојећи иза дугачког стола за експериментовање који је целом својом дужином одвајао студентске, амфитеатарски поређане и уздигнуте клупе од предњег дела слушаонице, са капелом и њеном покретном таблом, наслонен левом руком на мало, косо табуле на том столу, проф. Лозанић је после кратког саопштења о предмету, којим ће се бавити, одмах и без великих формалности и опширности прешао на уводну лекцију из неорганске хемије, за коју нам је казао да ће бити предмет његових предавања у I семестру. Предавање је, као и остала потоња, имало за основицу углавном материјал првог дела његовог уџбеника за хемију. Лозанић је говорио катедарски, брзо и с великим одушевљењем за науку, коју је излагао. Нас су врло интересовала његова предавања, јер су готово већ и од првог часа била с експериментима (анализа хлороводоничне киселине, воде, амонијака итд.), а већина његових нових слушалаца вероватно је први пут тек тада и видела односне апарате и експерименте уопште. Гимназијска настава из хемије у то доба била је у нас свуда махом и сувише слаба и недовољна! На-

жалост, Лозанић није тада имао никаквог сталног помоћника (асистента) и највећу помоћ му је чинио један стари служитељ — лаборант, који је и ранијим студентима био познат као „чича Илија“. Тек доцније, по свршетку I семестра, Лозанић је позвао једног од наших другова (Мих. Благојевића), који му је био препоручен као његов земљак из унутрашњости, и стао га упућивати у асистентску дужност и помоћ у припремању експеримената, предавања итд. Иначе специјалније обраде појединих одељака хемије (физичка хемија, електрохемија итд.) није тада било нити је за то постојала каква засебна катедра. Слаба гимназијска припрема за ову науку већине наших другова, као и поступно дуже залажење у саму науку и њене хипотезе и теорије, па онда и извесна супарност и конкретност саме ове науке, чинили су да је у току целог семестра релативно мали број новоуписаних слушалаца, само нас неколико, било и остало уредним и ревностним похађачем ових предавања; остали су се већ после неколико часова прилично дезинтересовали овом науком, а понеки, уплашени, спремали да чак и по цену промене факултета пређу на друге, разумљивије им или лакше и „интересантније“ студије. Крајем октобра Лозанић је одржао с нама први колоквијум за тај семестар и ми смо тек тада схватили сву озбиљност посла, кога смо се прихватили, па је 5—6 нас било после већ стална и редовна публика на овим часовима, остали су долазили нередовно. Колоквијум је имао за последицу још и то да нас је Лозанић увео у нарочиту лабораторију, у којој смо имали упоредо с његовим предавањима упознати реакције појединих елемената и хемијских спојева по једној аналитској табели, коју је он за овај циљ био још раније израдио и штампао. Лабораторија је била без неких особитих или луксузних уређаја, имала је само обичне лабораториске столове са стажерима за реактиве, с једном елементарном капелом за сумпороводоник и загушљиве гасове, чесму и до сваког стола спроведен довод гаса за горење. Гас се производно карбурирањем ваздуха помоћу бензина у једном доста несавременом металном апарату (налик на беноидни) у подруму лабораторије, а руковање са апаратом спадало је у дужност нашег служитеља — лаборанта, који га је од времена на време навијао и затезао, да би гасометар правилно функционисао. Крајем првог семестра полагао се испит из неорганске хемије, из које је полагао испит у другој половини јуна. Међутим Лозанић нас је још пред крај првог семестра у једном или два предавања упознао с методама квалитативне хемиске анализе, које је у најкраћим цртама дао у својој штампаној брошурици *Упутство за квалитативне анализе*, и по којој нас је увео у студију аналитичке хемије. Тако смо нас неколико (углавном тројица), постали и редовни похађачи лабораториских часова и у другом семестру већ приступили квантитативним хемиским анализама. За тај циљ служили смо се нарочито делом R. Fresenius-a¹⁾, на које нас је и сам Лозанић нарочито упућивао. Доцније консултована су и друга (Wislicenus, Classen итд.). У раду је проф. Лозанић био врло педантан и скрупулозан човек. Познато је од коликог је значаја ова особина за рад аналитичког хемичара. Долазећи у нашу лабо-

¹⁾ C. R. Fresenius, *Anleitung in quant. chem. Analyse*. Braunsch. 1875—1877 I. II.

раторију и упућујући нас на методе испитивања — а он нас је готово сваког дана обилазио, давао савете и у почетку чешће пропитивао, — он је нарочито настојавао да и ми стекнемо потребну прецизност и скрупулозност у посматрању и раду, па би се покаткад и врло оштро обрецнуо на по ког студента, кад би опазио коју од обичних ђачких немарљивости или неозбиљности. Ово се баш није допадало онима, на које се односило, па су и они, као и други, који су такође започињали курс из аналитичке хемије ваљда и због ове професорове строгости или неуредно долазили или уопште остављали и лабораторију и хемиске студије. Уосталом Лозанић је у ово доба био и сам забављен неким својим студијама из органске хемије, а мало доцније у друштву с проф. механике Љ. Клерием, који му је био нераздвојан друг, пажњу је увелико скренуо на проучавање живиног рудишта код Шупље стене на Авали. Он је још раније био објавио приличан број својих оригиналних радова не само у *Гласнику* српског ученог друштва — то је друштво било зачетак будуће Српске академије наука — већ и у часопису немачког хемиског друштва (*Berichte d. deutsche chem. Gesellschaft*), итд., али је то све ипак утицало на само мали број студената да и сами јаче пригрле ове студије. Да-богме, да је Лозанић ипак поред свега тога био у великом поштовању не само код својих студената, већ и код осталих, и то баш стога што је у то доба у нас сарадништво на науци у туђем и то великом свету, било везано готово једино за његово име. А тим се поносио и цео факултет. Лозанић је и иначе у приватном саобраћају с ученицима био, истина, строг, али врло правичан и хуман човек.

У другој години слушали смо код С. Лозанића хемијску технологију. Као што је познато, он је и за овај предмет радио нарочити уџбеник. Дело је, истина, остало недовршено — изишле су мало доцније четиру свеске — али су предавања нашег професора била готово текстуално везана за дело, које је и публиковано 1887—1894. Само су још неке сировине и индустрије, необјављене у том издању, биле предмет његових лекција у току једног семестра те године. Лозанић се у овим предавањима нешто опширније задржавао нарочито на технологији воде и горива, може бити и зато, што је у Београду у то доба питање о тим сировинама и њиховом технолошком значају било врло активно. Он је тада улазио и у комисије београдске општине, у којој је питање довода воде већ било на дневном реду. Осим тога, извесна вежбања из аналитичке хемије — анализа вода, угља, калориметрија итд. — којима смо се нас троје, четворо бавили у лабораторији, оправдали су његово задржавање на тим партијама.

У другом семестру те године био је појачан и наш лабораторијски рад. Те се код оног малог броја од нас, који смо већ сматрали ове студије као главне и стручне, продужило после и кроз трећу па донекле и четврту годину нашег школовања и обухватало не само квантитативне анализе минерала и стена, нарочито оних које су интересовале нашег професора, већ нас уводило и у прве, елементарне анализе (органске), неке лакше техничке анализе итд. Интересантно је да, иако је Лозанић настојавао да нас неколицину што више упуту у саму науку и научни рад, па тако ваљда поступао и с ранијим генерацијама, ми нисмо затекли ни у лабораторији ни уопште на хемијским студијама ниједног од наших

старијих другова и претходника. А, извесно, и они су морали слушати иста предавања и имати исту студентску каријеру. Међутим не би се могло рећи да је наш професор у томе био непредусретљив. Шта више, један од наших другова стално је сад асистирао Лозанићу при његовим личним студијама, помажући или изводећи одредбу молекулских тежина његових препарата, вршећи анализе итд. Ни ми други нисмо били искључени од сличне сарадње и на пример, да поменем само један случај, писцу ових врста поверавана је верификација алкалних метала, одређивање хрома и неких других састојака на извесним примерцима авалита, новог српског минерала, који је Лозанић нашао на Авали и под тим именом увео у науку. Нешто доцније, примерке тога минерала био је донео писац ових успомена из једне екскурзије по околини села Такова у рудничком округу, па је по Лозанићевом упутству и надзору вршио и сам њихову анализу ради идентификације с његовим примерцима. Слично је било и са другом двојцом другова, који су до краја студија остали верни лабораторији и струци. Уосталом, наше студије нарочито из минералне хемије, предузимане за све четири године под дирекцијом проф. Лозанића, добивале су и практичан облик у познатим студентским светосавским тематима; међу њима је једне године и један наш добио извесну награду.

* *

*

Ето толико о С. Лозанићу, као професору из доба једне генерације пре више од шест деценија. Моје успомене не иду даље. Свакако, С. Лозанић није био само научник, први и највећи радник на хемији у нас. Извесно, величина његове личности и његове делатности огледа се не мање и у самом његовом професорском, наставничком раду: генерације младих људи, које су се код њега училе и упознавале с овом и теориски и практички тако важном науком могле су свој расаднички задатак као потоњи гимназијски и други стручни наставници вршити и омладину с овом науком упознавати баш и зато, што су били ученици — С. Лозанића! То такође даје нарочити степен величини овог нашег негдашњег професора, академика и научника. Мени је само мило да сам и сам имао част с вашим одобрењем о његовој стогодишњици ту констатацију учинити.

Моја сећања на С. М. Лозанића

Говор д-р. хем. С. Дреновца

У име првог кола ђака на београдском Универзитету којима је хемија била главни предмет студија, пала ми је у део велика част да о данашњој прослави стогодишњице рођења нашег драгог и веома цењеног професора Симе М. Лозанића кажем неколико спомен-речи.

Када је Велика школа подигнута на степен Универзитета, требало је досадашњи програм Великошколског хемијског института саобразити новој универзитетској Уредби. Програм рада у институту измењен је и много је проширен по замисли професора Лозанића. За савлађивање тог програма студентима је било потребно врло много времена. За сам рад у лабораторији поред обилних срестава била су потребна и непрекидна упутства. За нову формацију Института професор Лозанић није имао у

прво време ниједног помагача. Са необичном енергијом савлађивао је све тешкоће на које је овакав институт морао наилазити у току свга формирања и рада. Задатак да обилази ђаке ради контроле њиховог рада у лабораторији и да им даје потребна упутства био је заморан и дуготрајан за професора, који је и иначе био у то време преоптерећен дужностима. Сав тај посао обављао је са необично много воље и урођене савесности.

Предавања Симе Лозанића одликовала су се изврсном методиком излагања предметног градива, особитом лепотом исказивања мисли, лепотом и богатством речника и изванредном свежином духа којим су предавања пропраћена од почетка до краја. Оваква предавања чинила су са импозантном фигуром професора Симе Лозанића једну заиста лепу и отмену хармоничну целину. И ако је слушаца услед пробуженог интереса био принуђен да сву своју пажњу усредреди, како би могао да прати сваку реч из предавања, ипак он на крају предавања није том пажњом био заморен, него напротив освежен. Чињеница да се Симе Лозанић, ако би се тако могло рећи, добрим делом развијао упоредо са хемијом, утицала је на то, да је он многе и многе ствари непосредно осећао, а то је морало наћи одјека и у његовим предавањима. За сваки проблем који је решаван у хемији он се у предавањима преносио у ондашње стање науке и са тог гледишта је ценио величину заслуга сваког појединца. Топлина приказа тих заслуга постепено је прелазила и на слушаоце и ови су добивали осећање дужности да на прећутан начин у мислима одаду захвалност тим људима за њихове гадове.

У великом низу с беспрекорном тачношћу одржаних предавања у току два семестра, колико је трајао предмет, два су се предавања истинца свијом нарочитом лепотом. Једно од тих било је предавање о теорији флогистона и Лавоазију као творцу научне и модерне хемије, чијим је радњима оборена поменута теорија. На томе часу чинило се као да је професор Лозанић саопштио слушаоцима и ово: од данас ћу вас, драги слушаоци, водити кроз област праве науке изукрштаним али сигурним путевима. Показати вам сва њена поља и важније творевине на њима, показати вам од каквог су материјала и на који су начин те творевине изграђене. Друго је предавање било о Менделеевљевом периодном систему. Починући то предавање професор Лозанић је добијао свечан изглед и у томе знаку предавање је ишло до краја. Његово је убеђење било, да је периодни систем пророчанство и да га као таквог треба саопштити најлепшим и пробраним речима. Лозанићев приказ Менделеевљевог система чинио је утисак да се више не говори само о научној истини, него да се са особитом вештином рецитије једна од најлепших уметничких песама.

Поред предавања и многобројних административних дужности Лозанић је ставио себи у задатак редовни обилазак ђака у лабораторији и пре и по подне, да би контролисао њихов рад и да би им издавао потребна упутства, без којих би они несумњиво лутали. Како је свакоме ђаку осигурао место за рад као и сва потребна средства и материјал у изобиљу за извођење програма, он је с правом и врло упорно захтевао од ђака да својски приону на рад са оном енергијом, која ће бити довољна да се постављени задаци на време и успешно заврше. После првих

разговора са професором ђаци су били начисто колико су те студије озбиљне и колико времена треба посветити радовима у лабораторији. За врло кратко време показало се да ти радови морају бити преко целог дана и да ће то тако трајати скоро за све време студија. Прекид би се имао правити само онда, кад су били у питању часови или вежбе из других предмета. Под таквим условима ђаци су брзо добили навику да већ у 7 часова ујутру дођу у лабораторију и да у њој проведу цео дан и да зађу дубоко у само вече. Већ око 9 часова ујутру долазио је професор Лозанић да обиђе ђаке. За њега је било велико задовољство када је затекао лабораторију у густоме диму а ђаке на раду. Приступајући ђацима радо је констатовао уредност и чистоћу, ако је на њих наишао; неуредност и прљавштину правило се да није приметно. После тога настала су испитивања о ономе што је ђак радио.

Како у прво време није било старијих другова који би млађим могли макар нешто помоћи, то је ђак био принуђен да води разговоре са професором и ако се још није довољно снашао у послу. Због тога су ђаци често давали неповољне и слабе одговоре, после чега је неминовно следовао оштар укор који је професор знао да упути ђаку добро наглашеним и врло садржајним речима за које је био сигуран да ће произвести потребно дејство. Ко је био једанпут изружен, добро је пазео да му се то више не догоди. Али, ипак, пре него би отишао од ђака, није га хтео оставити потпуно под утиском укора, него му је благим тоном одржао поуку и дао упутства за даљи рад, па се тек онда од њега растао, као да је све било у најбољем реду. Никоме није ни на ум падало да се љути што професор изружи по који пут, јер су га сви сматрали за свог духовног оца, који је имао права и да покуди и да похвали.

Кад су се ђаци довољно снашли у раду, онда су одговори на питања професора били скоро увек задовољавајући. Хемијска лабораторија постала је тада најомиљеније ђачко место; она је, такође, постала њихова заједничка кућа; она је зближила и старије и млађе другове, а међусобно пријатељство које се из тога развило остало је за цео живот.

Многобројне дужности нису спречиле професора да непрекидно ради на науци. Његов озонизатор, монтиран у слушаоници, није радио само за време предавања. Електросинтетичким путем добивена једињења подвргавао је анализи и другим потребним испитивањима ради њиховог идентификовања. Један део тих радова професор је обављао у једној соби где су и старији ђаци радили извесне ствари. У вишечасовном задржавању у тој соби обично је са ђаком који се ту затекао, водио пријатељске разговоре. Прво је ђаку показао шта ће тог дана да ради и описујући му је методе којима ће то урадити. Затим су се теме низале једна за другом. Врло је радо прихватао разговоре из области агрикултурне хемије. После тих разговора ђак је увиђао да је много што шта неосетно научио.

Посматрајући професора у институту преко целог дана запосленог, ђаци су стицали уверење да му је кућа потребна само као место где ће се одморити и нахранити. Веровало се да професора ништа не може одвојити од посла. Међутим, било је тренутака када ни он није могао да ради. То се догађало за време дуготрајне анексионе кризе, када су се духови често узбуђивали. У лабораторији ревност ђака попуштала је, али

професор према тој појави није био тако строг, јер је знао да је Омладина у то време прихватала друге дужности, чије су се вежбе изводиле на отвореним пољима. По кад кад професор је долазио међу ђаке у лабораторију не да прегледа радове или да им даје упутства, него само зато да их види и да се распита за оне који нису били присутни. За то кратко време које је у тим приликама проводио међу ђацима, јасно се видело да и на њега повремено наиђу тешке и суморне мисли, којих се није могао лако ослободити. Таласи нервозе допирали су и до његовог усамљеног кабинета и ко зна са колико је воље и труда морао одржавати ред који је за самога себе установио.

Сима Лозанић је извршио према своме народу све дужности са великом чашћу. Од повереног му института створио је храм, а од катедре олтар одакле је апостолски предавао науку многим генерацијама и спремао народу потребне и добре просветне и привредне раднике.

Из тишине скромног института прво Велике школе, а касније Универзитета, публиковани радови донели су професору Лозанићу углед и репутацију солидног научног радника а његовом имену врло пристojно место у пантеону неимара хемије, где ће оно бити брижљиво сачувано од заборавља, докле год буде ова наука постојала.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

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 906031

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. Ал. Леко, 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.

vol 12 complete in 4 nos.

R6544

ИЗДАЊЕ ТЕХНИЧКОГ ФАКУЛТЕТА У БЕОГРАДУ

Књига 12

1947

Свеска 4

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur:
prof. A. M. LECCO

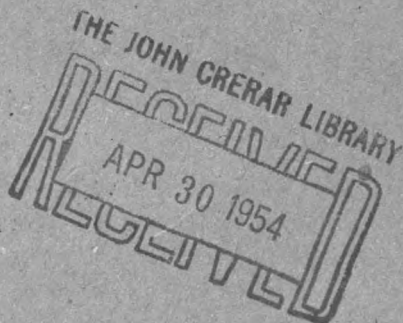
Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ

Rédacteur adjoint:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIC

Редакција:
Бул. Црвене армије 73
Технички Факултет, Београд

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

1947





Никола А. Пушин
1875—1947

тешке болести отишао је 1918 год. ради опоравка у Јалту и 1919 год. заузимао је катедру неорганске хемије на Политехнику у Владикавказу.

По доласку у Југославију изабран је 1920 год. за хоноларног професора за електрохемију и електрометалургију на Машинском отсеку Техничког факултета у Београду, а 1921 год. отишао је у Загреб, где је на Универзитету на Филозофском факултету изабран за контрактуалног професора физичке хемије. У Загребу је остао до 1928 год. када се вратио на Технички факултет Универзитета у Београду где је изабран за редовног професора за физичку хемију. После окупације наше земље од стране Немаца пензионисан је, а по Ослобођењу враћен је на своју редовну дужност.

Од Ослобођења и ако слабог здравља, почео је да се брине о обнови Завода за Физичку хемију и Електрохемију и Технолошког отсека Техничког факултета у Београду, за чијег је старешину изабран 1945 год. Исте године почео је и он са почетком наставе на Техничком факултету да држи своја редовна предавања. Једновременно са тим предузео је све припремне радове за продужетак издавања Гласника Хемиског друштва чији је значај у новој Југославији јасно видео.

Током 1946 год. погоршало се стање његовог здравља толико, да није могао сасвим редовно да држи своја предавања, а 1947 год. морао је потпуно да их напусти. Али за све време болести, колико год му је дозвољавало здравствено стање, редиговао је за штампу своје научне радове израђене са сарадницима, давао им савете за нове радове и са њима заједно критички разматрао добивене резултате и отпочео и до своје смрти водио и послератно издавање Гласника Хемиског друштва. Мучен тешким нападима своје болести, стално у раду и живом интересовању за школу и Српско хемиско друштво, одолевао је болести до октобра месеца, када је 23 октобра, после издржаног новог напада, већ са изгледом на делимично опорављење, нагло преминуо.

Никола А. Пушин је у својој домовини одмах по завршетку студија развио интензивну наставничку и научну делатност, која је нашла свог одраза у штампаним научним радовима, научним наградама и задацима које му је ондашња влада поверавала на решавање.

Први његови научни радови које је израдио са својим учитељем академиком Курнаковом, а доцније их сâм и са својим

сарадницима продужио, имају за предмет испитивања легуре, код којих га нарочито интересује њихов хемиски састав и зависност особина од њега. Он је током тих радова које је делимично продужио и доцније, испитао хемиску природу читавог низа легура на основу одређивања температуре њиховог топљења, електродног потенцијала, електричне проводљивости, термоелектричних особина, тврдоће итд. Резултати ових експерименталних радова имали су не само теориски већ и велики практични значај. Поред овога нарочито је интересовало Н. А. Пушина понашање материје под високим притисцима. Он је испитао утицај притиска на равнотежу у системима састављеним од једне и две компоненте и током тих радова разрадио је нове пијезохемиске методе. Применом пирометриске методе за високе притиске са сарадником Гребеншчиковом показао је он најважнију особину пирометриске методе која се састоји у томе што се она даје променити на испитивање равнотеже у системима састављеним од више компонената. Једновременно са овим показано је да промена притиска изазива промене у саставу еутектичке смеше и то у томе смислу да наступа обогаћивање у оној компоненти која има мању деривацију dt/dp . Овим радовима дат је експерименталан доказ да се променом притиска мења и ред кристализације материја које се налазе у смеши, што је од великог интереса за геофизику. Зато су ови радови омогућили да се објасни састав минерала створених из магме у дубоким слојевима земљине коре. Другим експерименталним радовима са истим сарадником Гребеншчиковом одређен је топлотни ефекат адијабатског скупљања и ширења различитих течних система. Ови радови су помогли да се објасни дотле неразумљива чињеница као што је на пр. постојање у морским дубинама температура испод нуле, ма да је познато да вода има на $+4^{\circ}$ максималну густину.

Н. А. Пушин бавио се у то време и електроаналитичким одређивањима и одвајањима цинка, олова и бакра од других метала и разрадио при томе нове електроаналитичке методе. И друга електрохемиска питања су га интересовала и он је поред књиге о теориској и техничкој електрохемији и неколико радова о електрохемији уопште и њеном развоју нарочито с обзиром на услове у Русији, испитао са сарадницима добијање алуминијума из руских алуминијумових руда. По његовом предлогу и пројекту који је дао са М. Г. Каухчевом подигнута је под његовим надзором фабрика хипохлорита електролитичким начином за лењинградски водовод.

Научни радови Н. А. Пушина из тог периода рада запажени су били одмах и њему је за рад „О легурама живе“ додељена од Руског Физикохемиског друштва Бекетовљева награда. За други његов рад „О добијању алуминијума из руских минерала“ доделио му је Физико-математички факултет Универзитета у Лењинграду Илијенковљеву награду.

За време првог Светског рата учествовао је у радовима на одбрани земље и био је владин саветник по питању израде заштитних средстава против бојних отрова. Крајем 1915 год. послала га је руска влада у иностранство нарочито ради решавања питања израде оптичког стакла, што је било од велике важности за наставак рата и ради студирања метода за израду течног хлора и отровних материја. Резултат овог путовања изражен је у подизању фабрике оптичког стакла у Лењинграду а доцније и друге фабрике у Изјуму, као и у подизању фабрике фосгена и неколико фабрика течног хлора и алкалија.

Од 1911 до 1918 год. био је редактор Весника Електротехничког института.

При поновном доласку на београдски Универзитет 1928 год. затекао је Н. А. Пушин на Косанчићевом Венцу у старој задужбинској згради београдског Универзитета основану Лабораторију за Физичку хемију у Електрохемију у саставу Хемиско-техничког завода Техничког факултета, који се онда главним делом налазио у сутерену нове зграде Универзитета на Студентском Тргу. Одмах по преузимању дужности наставника физичке хемије на ново основаном Технолошком отсеку, добивена је на његово тражење још једна одаја за рад са студентима, и са ограниченим материјалним средствима продужен је удвојеним снагама рад на развијању Лабораторије. По предлогу Н. А. Пушина издвојена је 1930 год. Лабораторија за Физичку хемију и Електрохемију из састава Хемиско-техничког завода у засебан Завод за Физичку хемију и Електрохемију, који постоји и данас на Техничком факултету. Пресељењем у нову зграду Техничког факултета, у новим, нешто већим просторијама, могао је Завод знатно боље да се развија и пружио је могућности за шири наставнички и експерименталан рад. Н. А. Пушин постао је од оснивања Завода први његов управник и остао је на том положају до своје смрти. За све то време основна тежња Н. Пушина била је да се Завод снабде што боље савременом апаратуром, прибором и литературом, да би могао да пружи што веће могућности за експерименталан рад студентима Технолошког отсека

и нарочито за научни рад. У томе циљу развио је он живу делатност за добијање што већих кредита и за што брже и боље оспособљавање Завода.

Н. А. Пушкин предавао је физичку хемију студентима Технолошког отсека Техничког факултета близу двадесет година са истом љубављу и са истим осећањем одговорности као и првога дана. За њега су часови предавања били обавеза која је ишла пре свих осталих и само болест или врло важни изузетни послови могли су да учине да их он не одржи тачно по распореду. На експерименталним вежбањима у Заводу обилазио је скоро редовно студенте, упућивао их и одговарао на питања и умео да их заинтересује за проблеме физичке хемије. Са својим ђацима који су показивали тежњу за рад у овој области изradio је већи број научних радова. На испитима је био строг а правичан и захтевао је једно одређено али солидно знање из физичке хемије.

По његовом предлогу уведена су на Технолошком отсеку Техничког факултета предавања и вежбања из бојних отрова. У вези интересовања које је за ову наставу показивало Министарство војно успео је он да за рад целог отсека заинтересује и то Министарство, које је онда више година својим кредитима помагало ове радове.

Никола А. Пушкин је одмах после доласка у нашу земљу почео да припрема могућности свуда где је радио за извођење научних радова и да прикупља сараднике на томе послу. Са почетком своје наставничке делатности на Универзитету у Загребу и на Универзитету у Београду почео је и интензиван рад на науци. На основу проучавања питања о границама агрегатних стања материје нарочито при прелазу течног стања у кристално, доказао је Н. А. Пушкин да се Таманова теорија о затвореном облику криве топљења хемиских материја не може одржати и да на кривама топљења под високим притисцима код чистих хомогених материја не постоје максимуми. Расматрањем услова при топљењу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ код кога је Таман експериментално доказао постојање таквог максимума, показао је Н. А. Пушкин да је максимум на кривој топљења, односно кривој распадања, изазван међусобним односом између извода dt/dp за воду и безводни Na_2SO_4 и њиховим мењањем са повећањем притиска, а не тиме што је максимум неминован за криве топљења сваког хемиског индивидуума, као што претпоставља Таманова теорија. У последње време, на основу понашања материје под

високим притисцима, изнео је Н. А. Пушин доказе да критични притисак сваке материје није онај притисак који одговара њеној критичној температури, већ много већи притисак изнад кога материја не може да се налази у течном стању.

Са својим сарадницима у Загребу и у Београду, поред сарадника са којима је радио у Лењинграду, израдио је Н. Пушин знатан број научних радова и то нарочито из области испитивања хемиског састава бинарних смеша методом термиске анализе. Методу термиске анализе којом је почео Н. А. Пушин да се служи на самом почетку свога научног рада код академика Курнакова на којој је овај засновао своје нове методе физичко-хемиске анализе, примењивао је Н. А. Пушин током целог свог живота. Он је њу употребљавао за проучавање органских бинарних система и помоћу ње је показао квантитативно састав комплекса које стварају полазне компоненте система међусобно. На овај начин откривен је велики број молекулских органских једињења. Исту методу применио је он и на испитивања једињења која граде минералне соли међу собом и са органским материјама. Поред методе термиске анализе којом се скоро стално служио применио је он у циљу испитивања хемиске природе великог броја течних бинарних система и испитивања специфичне тежине, вискозитета, индекса преламања, електричне проводљивости и топлоте неутрализације и мешања. Овим испитивањима доказао је да се састав комплекса који се ствара у течној фази не подудара увек са саставом једињења која се издвајају у кристалној фази. Резултати његових испитивања бинарних смеша и у чврстој и у течној фази претстављају обилан експерименталан доказ постојећој тези да све хемиске материје како елементарне тако и њихова једињења првога реда и виших редова, независно од своје хемиске природе, могу да играју улогу било електропозитивног било електро-негативног дела једињења у чији састав оне улазе, у зависности од особина партнера са којим дотична елементарна или сложена материја ступа у ново (сложеније) једињење.

Своје научне радове углавном експерименталног карактера штампао је Н. А. Пушин у познатим научним часописима, руским, немачким, енглеским и српским. За свога живота успео је он да објави скоро стотину радова, али су му дужности наставника и рад са сарадницима одузимаи толико времена да није могао да спреми све радове за штампу. За време болести када је морао из здравствених разлога да напусти наставничке дужности и рад у Заводу, са смањеном радном способношћу, али са упорним

одушевљењем, спремао је он своје још необјављене радове за штампу. Ништа га није могло одвојити од редиговања својих радова у периодима када је могао да ради за столом и са радом је пред смрт могао да саопшти колегама да је успео да припреми све своје радове за штампу, као што се види из приложеног списка радова. Његова највећа жеља је била да редакција Гласника поступно штампа његове припремљене радове уколико их он сам за живота не буде могао да објави. Та његова научна заоставштина садржи близу тридесет радова експерименталног карактера, углавном испитивања различитих бинарних система органских једињења методом термиске анализе и одређивања индекса преламања смеша у циљу утврђивања састава посталих једињења у течной фази.

Ценећи научни рад Николе А. Пушина и резултате којима је обогатио науку изабрала га је Српска Академија Наука 1947 год. за свога дописног члана и тиме дала видно признање његовом животном раду на хемиској науци.

Нарочито поглавље његовог живота и деловања у Београду претставља његов рад у Хемиском друштву и на Гласнику Хемиског друштва. Од првог дана свог деловања у Београду показао је Н. А. Пушин велико интересовање за рад Хемиског друштва и за његов часопис. Од 1930 год., после реорганизације часописа, изабран је он за његовог уредника и до последњег свог даха водио је он бригу о Гласнику. Он је умео да прикупи за сараднике Гласника велики број научних радника из Београда, Загреба, Љубљане и других места наше земље и да својом критиком, строгом али добронамерном, доведе Гласник до правог научног нивоа, да је постао једновременно не само часопис за теориску и примењену хемију београдског Универзитета, него и већине научних радника из целе земље. Таквим вођењем и подизањем научног нивоа дошао је Гласник Хемиског друштва до високог научног угледа у земљи и у иностранству и сви радови штампани у њему реферишу се стално у свим великим светским рефератним часописима.

Љубав према овоме послу и величину рада који је уложен за све ово време може да оцени само онај који је изблиза могао да учествује у овом раду, који је захтевао свакодневну бригу, високо мерило а једновременно и познавање наших људи и тешких услова рада. Поред труда око прикупљања рукописа, бодрења и саветовања сарадника, поред преправке послатих рукописа имао је он са осталим члановима редакционог одбора да се бори

са материјалним тешкоћама око издавања и са недовољним разумевањем значаја који Гласник има за развој наше младе хемиске науке и улоге коју треба да одигра у нашој средини. У целом том свом несебичном раду налазио је Н. А. Пушин највећу награду у томе што је Гласник поред свих разноврсних тешкоћа стално напредовао и несумњиво омогућивао развој појединих младих сарадника на науци и развој хемиске науке уопште и у нашој средини. Са последњом предратном 10 књигом за 1939 год., достигао је Гласник десетогодишњицу свога непрекидног излажења и развоја и то годиште као завршетак једног тешког периода било је нарочити догађај за његовог главног уредника Н. А. Пушина.

После Ослобођења, још пре потпуног завршетка рата, почео је Н. А. Пушин припремне радове, добављање дупликата пропалих рукописа који су пред сам рат били дати у штампу, прикупљање нових рукописа и тражење средстава и могућности за штампу. Наша народна власт прихватила је предлог за оживљавање рада Српског Хемиског друштва и поновно издавање Гласника Хемиског друштва и декан Техничког факултета издејствовао је потребна материјална средства и омогућио поновно излажење Гласника у издању Техничког факултета једновременно и као часописа за теориску и примењену хемију београдског Универзитета. Тако је 11 књига Гласника Хемиског друштва у редакцији Николе А. Пушина могла да изађе већ почетком 1947. год. Одмах за њом штампана је и 1 свеска књиге 12 Гласника за 1947 год. и потом су почеле као двоброј да се штампају и 2 и 3 свеска које је тешко болестан пред саму смрт потпуно припремио за штампу, али није доживео да их види отштампане.

Никола А. Пушин је за све време свога рада несебично преносио своје знање на нашу омладину, на будуће инжењере технологе и у многоне допринео својом наставом и својим радом високом угледу наше школе и признатој доброј стручности наших младих инжењера. На Технолошком отсеку применио је своје велико искуство и цео развој и успон Технолошког отсека тесно је везан са радом Н. А. Пушина и за многи свој успех у настави и у организацији може њему да заблагодари.

Смрћу Николе А. Пушина изгубио је Технички факултет Универзитета у Београду, а нарочито Технолошки одсек и Завод за Физичку хемију и Електрохемију угледног професора и плодног и познатог научног радника чији ће се недостатак дуго осећати, а Српско хемиско друштво активног сарадника и главног уред-

ника свог Гласника. У нашој хемиској науци која је почела да се наглије развија осетиће се осетно овај губитак, али ће његов живот и рад бити светао путоказ како се може несебично служити школи и науци.

П. С. Тутунџић

СПИСАК РАДОВА

Николе А. Пушина

са сарадницима

Списак радова штампан је онако како је нађен у заоставштини поч. Н. А. Пушина. Радови који су у међувремену отштампани пренети су међу штампане радове.

1. N. Kurnakov u. N. Puschin: Über Thallium-Legierungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* (1902) 30, 86.
2. N. Kurnakov u. N. Puschin: Über die Schmelztemperaturen der Kalium-Natrium Legierungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* (1902) 30, 109.
3. N. Puschin: Über Quecksilber-Legierungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* 36, 201.
4. Н. Пушин: Координаты кривой плавления, изменение объема и теплоты кристаллизации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от давления. *Журн. русс. физ. - хим. общества* (1905) 37, 382.
5. Н. Пушин и Р. Трехцински: К методике электроанализа. *Жур. русс. физ. - хим. общест.* (1905) 37, 381.
6. Н. Пушин и Р. Трехцински: Количественное отделение а) олова от никеля и кобальта и в) меди от сурьмы - помощью электролиза. *Жур. русс. физ. - хим. общест.* (1905) 37, 828.
7. N. Puschin: Über die quantitative Trennung des Zinns von Mangan Eisen und Chrom mittels Elektrolyse. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, (1907) 153.
8. N. Kurnakov u. N. Puschin: Über die Blei-Thallium und Blei-Indium Legierungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* (1907) 52, 430.
9. N. Puschin: Elektrodenpotential und die Natur der Metallegierungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* (1907) 56, 1. *Жур. русс. физ. - хим. общест.* (1907) 39, 13, 353, 528, 869.
10. N. Puschin u. N. Pašski: Die Natur der Palladium-Blei-Legierungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* (1909) 62, 390.
11. N. Puschin u. P. Laščenko: Das Potential der Platin-Blei-Legierungen, *Zeitschr. anorg. Chem.* (1909) 62, 34.
12. Н. Пушин и М. Максименко: Электропроводность и термоэлектрическая сила сплавов серебра с цинком. *Журн. русс. физ. - хим. Общч.* (1909) 41, 500.

13. N. Kurnakov, N. Puschin u. M. Senkovski: Über die elektrische Leitfähigkeit und Härte der Silber-Kupfer-Legierungen.
Zeitschr. anorg. Chem. **68**, 123.
14. Н. Пушин: Теоретическая техническая электрохимия.
Ленинград 1911.
15. Н. Пушин и И. Гребенщиков: О применении пирометрического метода для исследования равновесия при больших давлениях.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1912) **44**, 112.
16. N. Puschin u. I. Grebenščikov: Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. (Abhandlung I).
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1912) **44**, 244.
Zeitschr. f. phys. Chem. (1925) **118**, 276.
17. Н. Пушин: Ломоносов как естествоиспытатель.
Ленинград, 1912.
18. Н. Пушин: Практикум для упражнений по неорганической химии.
Ленинград, 1912.
19. N. Puschin u. E. Dischler: Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Arsen-Legierungen.
Zeitschr. anorg. Chem. (1913) **80**, 65.
20. N. Puschin u. V. Rjažski: Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Zink-Legierungen.
Zeitschr. anorg. Chem. (1913) **82**, 50.
21. N. Puschin u. A. Baskov: Das Gleichgewicht in binären Systemen, zusammengesetzt aus Fluorverbindungen.
Zeitschr. anorg. Chem. (1913) **81**, 347.
22. N. Puschin u. I. Grebenščikov: Der Einfluss des Druckes auf die Kristallisationstemperatur des p-Azoxyanisols u. — Naphthylamins.
Жур. русс. физ. хим. общест. (1912) **44**, 1728.
Zeitschr. phys. Chem. **124**, 270 (1926).
23. Н. Пушин и И. Гребенщиков: Равновесие в некоторых органических системах.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1913) **45**, 741.
24. Н. Пушин и А. Басков: Электропроводность сплавов меди с оловом.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1913) **45**, 746.
25. Н. Пушин: Развитие электрохимии в последнюю четверть века.
Ленинград, 1913.
26. Н. Пушин и М. Каучев: Влияние частоты тока и температуры на выход озона.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1914) **46**, 576.
27. Н. Пушин и И. Кригер: Равновесие в системе: арсентрибромид-нафталин.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1914) **46**, 559.
28. Н. Пушин, Е. Дишлер и М. Максименко: О получении алюминия из русских минералов.
Жур. физ. - хим. общест. (1914) **46**, 1347.
29. Н. Пушин и Г. Мазарович: Равновесие в системах: нафтиламин-гваякол и уретан-бензол.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1914) **46**, 1336.

30. Н. Пушкин и А. Глаголева: Равновесие в системе: вода-этил-алкогол.
Жур. русс. физ. - хим. общест. (1915) **47**, 100.
31. Н. Пушкин: Условия развития электрохимической промышленности в России.
Ленинград, 1915.
32. N. Puschin and A. A. Fioleteva: The equilibrium in the system: m-dinitro benzene-urethane.
Journ. Chem. Soc. London **121**, 2822 (1922).
33. N. Puschin and A. A. Glagoleva: The equilibrium in systems composed of water and alcohols: methyl alkohol, pinacone. glycerol and erythritol.
Journ. Chem. Soc. London, **123**, 2813 (1922).
34. N. A. Pushin and E. V. Grebenshtchikov: The adiabatic cooling of water an the temperature of its maximum density as a function of pressure.
Journ. Chem. Soc. London, **123**, 2717 (1923).
35. N. A. Pushin and E. V. Grebenshtchikov: The dependence on pressure of the adiabatic cooling of some organic substances.
Journ. Chem. Soc. London. **125**, 2043 (1924).
36. N. A. Puschin und I. Grebenschtschikov: Über die Anwendung der pyrometrischen Methode zur Untersuchung von Gleichgewichten bei hohen Drucken (Abhandlung II).
Zeitschr. f. Physik. Chem. **113**, 57 (1924).
37. N. A. Puchin: Influence of pressure on the freezing point of p-nitroloene, m-dinitrobenzene and guaiacol.
Journ. Chem. Soc. London, **125**, 2628 (1924).
38. N. Pushin: Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. (Abhandlung II). Urethan-Benzol.
Zeitschr. f. physik. Chem. **118**, 447 (1925).
39. N. Puschin: Der Einfluss der Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. (Abhandlung III). Metachlornitrobenzol, Metabromnitrobenzol und ihre Mischungen bei hohen Drucken.
Zeitschr. f. physik. Chem. **119**, 400 (1926).
40. N. Puschin und S. Löwy: Zustandsdiagramme binärer Systeme, die als eine Komponente AsBr_3 erthalten.
Zeitschr. f. anorg. Chem., **150**, 167 (1925).
41. N. Puschin und F. Vilović: Zustandsdiagramme binärer Systeme die als eine Komponente Benzoesäure enthalten.
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. (1925) **58**, 2864.
42. Н. Пушкин: О облику криве топљења под високим притисцима.
Глас Српске К. Академије (1927) **127**.
43. N. Puschin und B. Vajić: Zustandsdiagramme binärer Systeme, die als eine Komponente Guaiakol enthalten.
Monatshefte f. Chemie (1926) **47**, 503.
44. N. Puschin: Das binäre System Naphthalin-Metadinitrobenzol.
Zeitschr, f. physik. Chemie (1926) **126**, 16.

45. N. Puschin: Das Gleichgewicht in den binären Systemen Diphenylamin-Paranitranisol und Phenol-Paratoluidin.
Zeitschr. f. physik. Chemie (1926) 124, 217.
46. N. Puschin und D. Basara: Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Kresole enthalten.
Monatshefte f. Chemie (1927) 48, 51.
47. N. Puschin und D. König: Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff enthalten.
Monatshefte f. Chemie (1928) 49, 75.
48. N. Pushin and L. Sladovitch: The equilibrium in binary systems composed from ethylenediamine and phenols.
Journ. Chem. Soc. London (1928) 837.
49. N. Pushin and L. Sladovitch: Equilibrium in the binary systems: Cresols-amines.
Journ. Chem. Soc. London (1928) septemb., 2474.
50. Н. Пушин: О Вопросе граничных кристаллических состояний.]
Труды IV Съезда русских академических организаций за границей II, 39/1929.
51. Н. Пушин: Бојни отровни гасови.
Природа и наука 2, 61 (1929).
52. Н. Пушин: Хемическая война и мирное население.
Воени зборник, Белград 10, 28 (1928).
53. N. Puschin und T. Pinter: Viskosität binärer Systeme mit Guajakol als Komponente.
Zeitschr. f. phys. Chemie, A, 1929, 142, 211.
54. Н. Пушин и М. Каухчев: Электролитичка фабрика натриум-хипохлорита при Петроградском водоводу.
Гласник Хем. Друштва 1, 29 (1930).
55. Н. Пушин: Ядовитые газы в будущей войне.
Русс. инвалид, Талин, Нов. 1930.
56. N. Puschin und P. Tutundžić: Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumperchlorat.
Zeitschr. anorg. Chemie 193, 419 (1930).
57. N. Puschin und T. Pinter: Die Viskosität der Mischungen von Aethylacetat mit Piperidin.
Zeitschr. phys. Chem. A, 151, 135 (1930).
58. N. Puschin und I. Rikovski: Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten?
Zeitschr. phys. Chem. A, 111, 257 (1930).
59. N. Puschin und D. Kovač: Die Löslichkeit des Kaliumperchlorats in Wasser und einige physikalisch-chemische Konstante seiner Lösungen.
Zeitschr. anorg. Chemie 199, 369 (1931).
60. Н. Пушин: Ренијум и његова једињења.
Гласник Хем. Друштва 2, 111 (1931).
61. N. Puschin und P. Matavulj: Der Brechungsindex flüssiger Gemische. I. Binäre Systeme mit Piperidin als Komponente.
Zeitschr. phys. Chem. 158, 285 (1932).

62. N. Puschin und I. Rikovski: Über die Verbindungen von Harnstoff und Urethan mit Säuren und Phenolen.
Monatshefte f. Chemie **60**, 358 (1932).
63. N. Puschin und M. Deželić: Das Gleichgewicht in den binären Systemen mit Erythrit als Komponente.
Monatshefte f. Chemie **60**, 351 (1932).
64. N. Puschin und I. Rikovski: Die Zustandsdiagramme binärer Systeme mit Essigsäure und Aminen als Komponenten.
Zeitschr. phys. Chem. (A), **161**, 336 (1932).
65. N. Puschin und P. Matavulj: Der Brechungsindex flüssiger Gemische mit Essigsäure als Komponente.
Zeitschr. phys. Chem. (A), **161**, 341 (1932).
66. N. Puschin und P. Matavulj: Brechungsindex flüssiger Gemische mit Benzol als Komponente.
Zeitschr. phys. Chem. (A), **161**, 415 (1932).
67. N. Puschin, S. Stepanović und V. Stajić: Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium.
Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **209**, 329 (1932).
68. N. Puschin und P. Matavulj: Der Brechungsindex flüssiger Gemische mit Pyridin als Komponente.
Zeitschr. phys. Chem. (A), **164**, 80 (1933).
69. N. Puschin und P. Tutundžić: Die elektrische Leitfähigkeit der Mischungen von Essigsäure mit verschiedenen Aminen.
Zeitschr. f. Elektrochemie, **39**, 305 (1933).
70. Н. Пушин и Р. Живадиновић: К питању о амфотерном карактеру органских кисеоничних једињења.
Гласник Хем. Друштва **4**, 23 (1933).
71. Н. Пушин: Димитриј Иванович Менделеев, Жизнеописание и научные труды.
Записки Русскаго Научнаго Института **10**, 1 (1934).
72. Н. Пушин, Б. Поповић, Р. Николић и Р. Живадиновић: Испитивање особина пентаеритита и пентаеритрит-тетранитрата.
Гласник Хем. Друштва **5**, 83 (1934).
73. Н. Пушин: Јединство материје.
Библиотека Коларчевог Универзитета (1935), Београд.
74. Н. Пушин: Дијаграми стања неких бинарних органских система.
Годишњак Техничког факултета Универзитета у Београду.
75. N. Puschin i I. Rikovski: Molekularverbindungen der Trichlorsigsäure mit Alkoholen, Phenolen und Aethern.
Lieb. Ann. d. Chemie **516**, 286 (1935).
76. Н. Пушин и Р. Живадиновић: О реакцији фосгена са хексаметилентетрамином.
Гласник Хем. Друштва **6**, 165 (1935).
77. Н. Пушин: Бинарни системи, који садрже арсентрибромид као компоненту.
Гласник Хем. Друштва **7**, 3 (1936).
78. N. Puschin u. R. Živadinović: Über ein basisches Galliumnitrat.
Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **228**, 255 (1936).

79. N. Puschin u. M. Radoičić: Über binäre Systeme der Nitrate der Alkalimetalle.
Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. 233, 41 (1937).
80. Н. Пушин: Поводом чланка г. Мил. Обрадовића, ген. у пензији „Са-времена директна заштита од бојних отрова и њен утицај на спо-собност бораца“.
„Ратник“, 53, (1937).
81. N. A. Puschin und I. I. Rikovski: Zustandsdiagramme binärer Sy-
steme von Guajakol mit Aminen, sowie von Benzylamin mit Phenolen.
Lieb. Ann. d. Chemie. 532, 294 (1937).
82. N. A. Puschin und R. V. Mitić: Über die Verbindungen des
Phosgens mit Hexamethylentetramin, m-Toluidin und Aethylendiamin.
Lieb. Ann. d. Chemie, 532 300 (1937).
83. N. A. Puschin und O. Micić: Über die Legierungen des Galliums
mit Magnesium.
Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chemie 234, 229 (1937).
84. N. Puschin und O. Micić: Über die Legierungen des Galliums mit
Aluminium.
Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chemie 234, 233 (1937),
85. N. Puschin u. K. Hrustanović: Binäre Systeme, welche Arsen-
trichlorid and 10 — Chlor — 9. 10 — dihydro — phenarsazin enthalten.
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 71, 798 (1938).
86. N. Puschin u. I. Makuc: Die Schmelzdiagramme binärer Mischungen
der Halogenide des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts
Zinns und Aluminiums.
Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. 237, 177 (1938)
87. N. Puschin und M. Deželić: Das Gleichgewicht in binären System-
en, welche Phenylendiamine enthalten.
Monatshefte f. Chemie, 72, 65 (1938).
88. N. Puschin und G. Dimitrijević: Das binäre System Phenyl-
hydrazin-p-Chlorphenol.
Zeitschr. phys. Chem. (A) 184, 231 (1939).
89. N. A. Puschin: Binäre Systeme, zusammengesetzt aus Titanetetrachlorid
und Nitroverbindungen.
Lieb. Ann. d. Chem. 551, 259 (1942).
90. N. A. Puschin: Binäre Systeme, zusammengesetzt aus Nitrilen und
Halogeniden des Titans, Zinns und Antimons.
Lieb. Ann. d. Chem. 553, 278 (1942).
91. Н. А. Пушин: А. В. Феђушкин и Б. Крговић; Топлота ме-
шања сирћетне киселине са пиридином и хинолином.
Гласник Хем. Друштва 11, 1-2, 12, (1940—46).
92. Н. А. Пушин: Бинарни системи састављени из тринитротолуола и
халогенида титана, калаја, фосфора, арсена, антимона и бизмута.
Гласник Хем. Друштва 11, 1-2, 25, (1940—46).
93. Н. А. Пушин: и Ђ. Станојевић: Специфична тежина, вискозитет
и температура топења смеша сумпорне киселине са монс-, ди- и
три-хлорсирћетном киселином.
Гласник Хем. Друштва 11, 1-2, 33 (1940-46).

94. Н. А. Пушин: О амфотерном карактеру хемиских једињења.
Гласник Хем. Друштва 11, 3—4, 1, (1940—46).
95. Н. А. Пушин и И. И. Риковски: Дијаграми топљења бинарних система који садрже трихлорсирћетну киселину.
Гласник Хем. Друштва 11, 3—4, 62, (1940—46).
96. Н. А. Пушин, П. Матавуљ, И. И. Риковски и М. Ненадовић: Индекс преламања смеша мравље киселине са аминима.
Гласник Хем. Друштва 11, 3—4, 73 (1940—46).
97. Н. А. Пушин: К питању о границама кристалног и течног стања материје.
Гласник Хем. Друштва 12, 1, 1947).
98. Н. А. Пушин: О смешама алилизотиоцијаната с о-толуидином, р-толуидином и бензиламином.
Гласник Хем. Друштва 12, 15, (1947).
99. Н. А. Пушин и С. Алтарац: Топлота мешања пикринске, оксалне и лимунске киселине са аминима, камфором и циметном киселином у ацетонском и воденом раствору.
Гласник Хем. Друштва 12, 83, (1947).
100. Н. А. Пушин и С. Алтарац: О топлоти мешања нафталина са m-динитробензолом у ацетону.
Гласник Хем. Друштва 12, 98, (1947).
101. Н. А. Пушин и П. М. Кожухар: Дијаграми топљења бинарних система који садрже пикринску киселину.
Гласник Хем. Друштва 12, 101, (1940—46).

Спремљено за штампу:

1. Н. А. Пушин и М. Мартинчић: Топлота стварања изомерних органских једињења.
2. Н. А. Пушин и З. Милер: Вискозитет бинарних смеша у воденом раствору.
3. Н. А. Пушин и М. Смиљанић: О молекулској тежини бензоеве киселине.
4. Н. А. Пушин и Ј. Макуц: Дијаграм топљења система фосфор-бром.
5. Н. А. Пушин: Дијаграми топљења бинарних система састављених из воде и неких органских једињења.
6. Н. А. Пушин: Дијаграми топљења бинарних система састављених из калај-тетрабромиди и неких органских једињења.
7. Н. А. Пушин: Бинарни системи састављени из халогонида силицијума, титана, калаја, арсена и бизмута.
8. Н. А. Пушин: Дијаграм топљења система $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
9. Н. А. Пушин и Буро Лукавечки: Дијаграми топљења бинарних система који садрже као једну компоненту орцин. 1.
10. Н. А. Пушин и Валерија Лукавечки: Дијаграми топљења бинарних система који садрже као једну компоненту орцин. 2.
11. Н. А. Пушин и Л. Марић: Дијаграми топљења бинарних система састављених из фенилхидрацина и ацобензола са фенолима.

12. Н. А. Пушкин, Л. Марић и И. И. Риковски: Дијаграми топљења бинарних система састављених из тимола са различитим органским супстанцама.
13. Н. А. Пушкин: Бинарни системи састављени из етилендиаминa и различитих органских једињења.
14. Н. А. Пушкин, И. И. Риковски и Н. Милутиновић: Дијаграми топљења бинарних система састављених из алдехида и кетона с аминима и киселинама.
15. Н. А. Пушкин: Дијаграми топљења бинарних система састављених из органских једињења.
16. Н. А. Пушкин: Индекс преламања смеша воде са неким органским супстанцама.
17. Н. А. Пушкин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања смеша толуола са аминима и фенолима.
18. Н. А. Пушкин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања смеша анилина са фенолима.
19. Н. А. Пушкин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања смеша монометиланилина са фенолима.
20. Н. А. Пушкин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања смеша бензиламина са фенолима.
21. Н. А. Пушкин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања смеша финилхидрацина са фенолима.
22. Н. А. Пушкин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања смеша хинолина са фенолима.
23. Н. А. Пушкин и Ђ. Бугарски: Индекс преламања смеша сирћетне, ди- и три-хлорсирћетне киселине са различитим органским супстанцама.
24. Н. А. Пушкин и М. Ненадовић: Индекс преламања водених раствора смеша пиридина са сумпорном, фосфорном и трихлорсирћетном киселином.
25. Н. А. Пушкин: Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама.

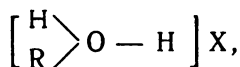
Дијаграми топљења бинарних система етилен- диамина са дифениламиноом, пинаконом, дифе- нилкарбинолом, трифенилкарбинолом и салицилалдехидом

од

Н. А. Пушина и Ђ. Димитријевића

Године 1930 доказао је Hantsch¹⁾ да перхлорна киселина, најјача од свих киселина, даје једињења карактера сличног солима не само са базама него и са киселинама и то не само са slabим већ и са толико јаким као што су азотна, хлороводонична, флуороводонична и сл. При томе перхлорна киселина игра улогу електронегативног (киселог) а њени партнери улогу електропозитивног (базног) дела једињења. Ако се полази од претставе да сва хемиска једињења имају амфотерне особине²⁾, онда је било природно претпоставити да и јаки амини са slabим аминима могу дати слична карактеристична једињења. Ова се претпоставка потпуно обистинила као што ће даље бити показано.

Што се тиче алкохола познато је да они при реакцији са киселинама стварају естре и при томе функционишу слично базама. Пушин и Риковски³⁾ су показали да ова реакција како за примарне тако и за секундарне и терцијарне алкоhole тече у две фазе: прво се ствара адиционо једињење, чија се структура може приказати формулом



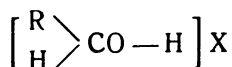
где је R угљоводонични радикал, а X киселински остатак. Затим адиционо једињење постепено претрпи унутарње претварање,

¹⁾ A. Hantsch, Ber. 63, (1789); ²⁾ N. Pušin, Гласник Хем. Др. 11, [3], 1 (1940—1946); ³⁾ N. A. Pušin u. I. Rikovski. Lieb. Ann. 516, 286 (1935).

издваја воду и прелази у естар. Алкохол у адиционом једињењу и његов остатак у естру несумњиво сачињавају базни (позитивни) део. Такво понашање алкохола према трихлорсирћетној киселини доказано је за етанол, борнеол, триметилкарбинол и пинакон. Исто тако се понашају према трихлорсирћетној киселини терцијарни ароматични алкохоли-феноли: доказано је за фенол, гвајакол и хидрохинон.

С друге стране познато је да алкални, земноалкални и тровалентни метали истискују из алкохола водоник као из киселина уз стварање алкохолата, у којима остатак алкохола замењује остатак киселине. Сем тога овде ће бити доказано да алкохоли дају врло добро изражена једињења не само са киселинама, већ и са базама; н. пр. пинакон, дифенилкарбинол и трифенилкарбинол дају адициона једињења са јаким базама као што је етилендиамин, према томе и алкохолима треба признати амфотерне особине. Они су способни да дају једињења не само са киселинама већ и са базама.

Алдехиди дају карактеристична једињења са киселинама. Као примери могу да послуже једињења трихлорсирћетне киселине са бензалдехидом и пипероналом, која су проучили Kendall и Gibbons⁴⁾ а затим Пушин и Риковски⁵⁾. У једињењима са киселинама алдехиди играју улогу кисеоничних једињења базног карактера. Структура таквих једињења може бити приказана формулом



где је X киселински остатак. Веза иде преко карбонилне групе алдехида $> \text{C} = \text{O}$ која има амфотерне особине. Ова последња чињеница условљава способност алдехида да дају једињења не само са киселинама, већ и са базама. Познато је да алдехиди дају једињења са амонијаком и његовим дериватима. При томе се са примарним аминима прво стварају продукти адиције, који затим претрпе даље дубље претварање. Такво је н. пр. једињење формалдехида са амонијаком, хексаметилентетрамин, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, или т. зв. алдехидамонијаци, кристални тримерни продукти адиције, који се добијају при пропуштању сувог амонијака кроз етарски раствор ацеталдехида и његових виших хомолога.

⁴⁾ J. Kendall и W. Gibbons, J. Am. Chem. Soc. 37, 152, (1915).

⁵⁾ Н. Пушин и И. Риковски, Гласник Хем. Др. 11, [3], 62 (1940—1946).

У овом раду су наведени резултати испитивања, методом термиске анализе, дијаграма топљења бинарних система састављених с једне стране од етилендиамина а с друге од дифениламина, пинакона, дифенилкарбинола, трифенилкарбинола и салицилалдехида. У свим случајевима, где је било могуће, проучене су потпуне криве хлађења и не само температуре издвајања првих кристала, већ и температуре потпуног растапања кристализоване смеше.

У доњим табелама значи.

t_1 температура издвајања првих кристала из растопљене смеше,

t_2 еутектичка температура или температура распања једињења,

Φ температура растапања последњих кристала кристализоване смеше.

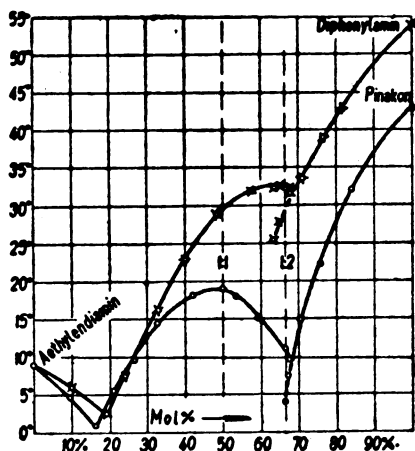
Етилендиамин — дифениламин

Дијаграм топљења се састоји од три гране. Средња је одвојена од бочних еутектичним тачкама, којима одговарају следеће координате:

а) 19 мол % дифениламина и $2,3^\circ$ и

б) 69 мол % дифениламина и 32° .

На средњој грани опажа се максимум око 66 мол % дифениламина, који упућује на стварање једињења састављеног од једног мола етилендиамина и два мола дифениламина. Једињење се топи на температури $32,5^\circ$. Што се тиче састава једињења он потпуно одговара очекивањима: етилендиамин је двокисела а дифениламин једнокисела база. Због тога једињење мора садржавати на један мол етилендиамина два мола дифениламина. У овом једињењу дифениламин као слабија база игра улогу електронегативног саставног дела док у дифениламинхлорхидрату исти дифениламин сачињава електропозитиван део. Јасно је да дифениламин



Сл. 1

будући слабијим амином претставља једињење амфотерног карактера.

Мол % дифениламина	0	9,8	19,0	23,8	32,8	40,2	48,8	57,5
ϕ	8,0	5,0	1,5	6,8	16,0	23,0	29,0	32,0
t	7,9	3,2	—	5,2	14,4	22,0	27,9	31,4
t ₂	—	— 4,0	—	— 1,0	— 1,4	—	—	—

Мол % дифениламина	63,3	65,1	68,2	70,8	76,5	81,3	100
ϕ	—	32,5	32,2	33,5	—	42,5	52,5
t	32,0	32,1	31,6	31,5	37,2	41,3	52,5
ϕ ₁	—	27	31,5	—	—	—	—
t ₁	23	25	28,6	—	—	—	—
t ₂	—	—	31,5	31,0	30,2	—	—

Етилендиамин — пинакон

Дијаграм топљења састоји се из три гране, средња је одвојена од бочних двома еутектичким тачкама, којима одговарају координате:

а) 17,5 мол % пинакона и $+ 1^{\circ}$ и

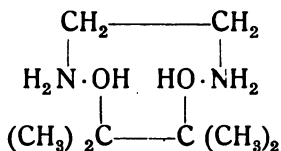
б) 68 мол % пинакона и 9° .

На средњој грани се налази максимум на 50 мол % сваке компоненте, који упућује на стварање еквимолекуларног једињења између етилендиамина и пинакона. Једињење се топи на $18,5^{\circ}$.

Мол % пинакона	0	9,6	16,1	21,1	26,3	39,5	42	50,3
ϕ	8,8	4,7	1,0	4,5	9,8	14,5	18,2	18,5
t ₂	—	—	— 1,0	—	— 2,0	—	—	—

Мол % пинакона	53,7	59,8	66,25	67,25	71,0	76	84	100,
ϕ	17,5	15,0	11,0	9,8	14,8	22,3	32	42,8
ϕ ₁	—	—	4,0	7,5	—	—	—	—
t ₂	—	4,6	—	7,1	7,5	—	—	—

Састав једињења показује да се везивање врши између сваке амино и сваке хидроксилне групе, тако да структура овог једињења може бити претстављена формулом



Као што је горе наведено при међусобном дејству пинакона и трихлорсирћетне киселине реакција се не зауставља при стварању адисионог једињења, већ иде даље и ствара се естар. Да

ли и овде реакција иде даље и ако иде под каквим условима, нисмо испитали.

Етилендиамин — дифенилкарбинол

(У сарадњи са Ђ. Бели)

Дијаграм топљења састоји се од три гране. Средња је одвојена од бочних двема еутектичким тачкама, којима одговарају координате:

- 1) 20 мол % дифенилкарбинола и -3° и
- 2) 71 мол % дифенилкарбинола и 29° .

На средњој се грани налази максимум код 66,6 мол % дифенилкарбинола, који упућује на стварање једињења састављеног од једног молекула етилендиамина и два молекула дифенилкарбинола. И у овом једињењу као и код пинакона свакој амино-групи етилендиамина одговара хидроксилна група дифенилкарбинола. Ово се једињење топи на температури од 34° .

Мол %, дифенилкарбинола	0	10	20	30	40	50	60	66,6	71	80	90	100	
ϑ		9	4	1	4	17	25	32	34	29	45	57	65
t_2		—	—3	—3	—3	—	—	—	—	29	29	28	

Етилендиамин-трифенилкарбинол

(У сарадњи са Ђ. Бели)

Дијаграм топљења састоји се од две гране, које се секу у прелазној тачки а која лежи код 50 мол % и 101° . Из дијаграма се види да и трифенилкарбинол ствара са етилендиамином једињење, али састав једињења је други него са дифенилкарбинолом: оно је састављено еквимолекуларно. Од претходног једињења оно се разликује још и у томе, што на дијаграму није изражено максимумом већ прелазном тачком. Ово значи да је једињење нестабилно и при топљењу се разлаже на компоненте.

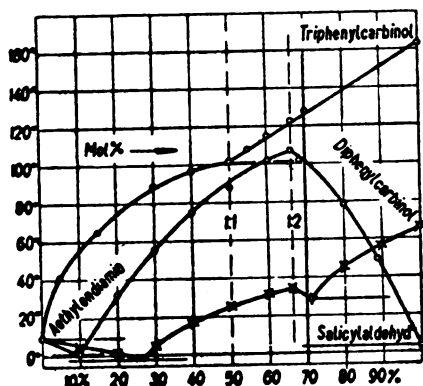
Мол % трифенилкарбинола	0	5	15	30	40	50	55	60	66,6	70	100
ϑ	9	41	65	89	97	101	108	115	123	128	163
t_2	—	—2	—2	—	—	97	97	97	96	—	—

Етилендиамин — салицилалдехид

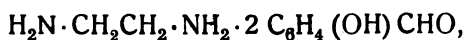
(У сарадњи са Н. Милушиновићем)

Смеше етилендиамина са салицилалдехидом силно се прехлађују. Зато у таблицама нису дате температуре кристализације,

већ температуре потпуног растапања смеше. Дијаграм топљења система етилендиамин-салицилалдехид састоји се од три гране. Од чистог салицилалдехида крива топљења стрмо се диже до максимума при концентрацији од 33 мол % етилендиамина а затим исто тако стрмо пада до еутектичке тачке, код 10 мол % салицилалдехида. Из дијаграма се види да салицилалдехид и етилендиамин стварају адиционо једињење



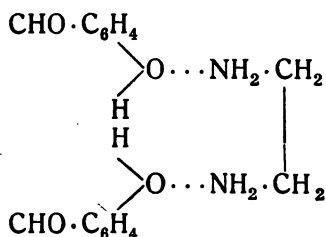
Сл. 2



које је састављено од једног мола етилендиамина и два мола салицилалдехида, а које се топи на температури знатно вишој од температуре топљења компонената и то на 106° (температура топљења етилендиамина је $+9^\circ$ а салицилалдехида $+3^\circ$).

Мол % салицилалдехида	0	10	20	30	40	50	60	66,7	68,5	80	88,5	100
t_1	9	1	31	55	75	88	102	106	102	78	48	3
t_2	—	1	—	—	—	—	—	—	—4	—4	—3	—

Салицилалдехид претставља један алдехидофенол. Познато је да и алдехиди и феноли ступају у реакцију са аминима нарочито са примарним. Хидроксилна група салицилалдехида несумњиво реагује барем са једном амино-групом етилендиамина. Ако би са другом аминогрупом била везана карбонилна група алдехида, адиционо једињење имало би еквимолекулски састав. Чињеница да једињење садржи на један мол етилендиамина два мола салицилалдехида чини врло вероватним претпоставку да је друга амино-група везана са хидроксилом друге фенолне групе. Зато структура створеног једињења може бити изражена формулом:



из које се види да карбонилна група салицилалдехида није везана са амино-групом етилендиаминa и поред тога што овај претставља прилично јак примарни амин. Ово може бити објашњено тиме што у присуству јаче електронегативне хидроксилне групе фенола реакциона способност алдехидне групе не може да се манифестује.

Реакција између алдехида и деривата амонијака обично иде уз издвајање воде. Присуство дехидратационих сретстава мора олакшати ток такве реакције. И заиста у присуству алкохола у реакцији са етилендиамином учествује алдехидна група; према Дупском и Соколу⁶⁾ етилендиамин издваја из алкохолног раствора салицилалдехида жућкасте, свиленасте кристале једињења $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, које не претставља ништа друго до горе поменуто једињење из кога су издвојена два молекула воде.

Извод

Полазећи од претставе да сва хемиска једињења имају амфотерни карактер претпоставило се да ће јакни амини градити једињења са слабијим аминима и алкохолима. У циљу да се ова претпоставка докаже испитане су методом термиске анализе бинарне смеше етилендиаминa са дифениламином, пинаконом, дифенилкарбинолом, трифенилкарбинолом и салицилалдехидом и нађено је да:

1) Етилендиамин гради са дифениламином адисионо једињење састава $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$,

2) Етилендиамин гради са пинаконом адисионо једињење еквимолекулског састава, са дифенилкарбинолом једињење састава $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, а са трифенилкарбинолом адисионо једињење такође еквимолекулског састава,

3) Са салицилалдехидом гради етилендиамин адисионо једињење састава $2 \text{C}_6\text{H}_5 (\text{OH}) \text{CHO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Завод за Физичку хемију и Електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено 10-X-1947

⁶⁾ J. V. Dupsky i A. Sokol, Collect. Trav. chim. Tschechoslov, 3, 548 (1931).

Summary

Melting Point Diagrams of Binary Systems of Ethylenediamine with Diphenylamine, Pinacone, Diphenylcarbinol, Triphenylcarbinol and Salicylaldehyde

by

N. A. Pushin and Đ. Dimitrijević

Assuming that all chemical compounds are amphoteric it has been supposed that strong amines could form compounds with weak amines and alcohols. To prove this supposition binary mixtures of ethylenediamine with diphenylamine, pinacone, diphenylcarbinol, triphenylcarbinol and salicylaldehyde have been investigated by the method of thermal analysis. It has been found that:

1. ethylenediamine gives an addition compound with diphenylamine, of the composition $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{NH} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
2. ethylenediamine forms aequimolecular addition compounds with pinacone and triphenylcarbinol, and with diphenylcarbinol, of the composition $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CHOH} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
3. ethylenediamine gives an addition compound with salicylaldehyde, of the composition $2 \text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{CHO} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Technical Faculty — University of Belgrade.

Received on 10. 9. 1947.

Ravnoteža binarnih sistema mravlje kiseline s alifatičnim aminima

od
B. L. Bastića

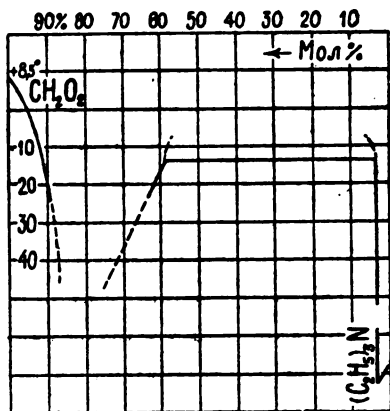
Mravlja kiselina, kao najjača jednobazna alifatična kiselina, gradi s alifatičnim i aromatičnim aminima jedinjenja, koja imaju karakter soli. Ova jedinjenja, mada se to ne bi očekivalo, s obzirom na jakost ove kiseline, nisu stabilna, jer se i sama mravlja kiselina razlaže, uz izdvajanje vodonika, ugljenmonoksida, ugljen-dioksida i vode. Bastić i Pušin¹⁾ su se uverili u tome, pri izradi dijagrama topljenja binarnih sistema mravlje kiseline s aromatičnim aminima. Izrada dijagrama topljenja s ovim aminima, pokazala je, da se jedinjenja mravlje kiseline s ovim aminima isto tako razlažu.

Nama je ipak uspelo, da metodom termiske analize, izradimo, dobrim delom, dijagrame topljenja binarnih sistema mravlje kiseline s etilaminom, dietilaminom, dimetilaminom i etilendiaminom.

Spravljanje i merenje količina različitih smeša komponenata, kao i izazivanje kristalizacije, naišlo je na dosta teškoća. Pošto ovi amini imaju relativno niske tačke ključanja (dimetilamin 7,4°, etilamin 16,6°, dietilamin 55,5°), a toplotni efekat mešanja s mravljom kiselinom vrlo veliki, to smo spravljanje smeša morali vršiti tako, da uvek ohladimo obe komponente na što je moguće nižu temperaturu, pre dodavanja jedne drugoj, kao i da održavamo temperature stalno niskim, za vreme merenja količina smeša. Većina smeša su se često vrlo lako prehladivale, da bi tek na nižim temperaturama iskristalisale. Zbog toga nisu smele da se, kao merodavne, uzmu temperature stvaranja prvih kristala, već jedino temperature isčezavanja poslednjih kristala. Kristalizacija je bila otežana i pored pelcovanja odgovarajućim kristalima a većina smeša, na nižim temperaturama je prelazila u viskozne staklaste mase, koje su jedva, posle nekoliko sati hlađenja, iskri-

¹⁾ B. L. Bastić i N. A. Pušin, Glasnik Hem. Dr. 2-3, 109 (1947).

stališale. Što se tiče eutektičkih smeša i smeša njima bliskog sastava, bilo je gotovo redovna pojava, da nisu htele da iskristališu ni posle višečasovnog hlađenja na nižim temperaturama od one, na kojoj se kristalizacija očekivala, mada smo kristalizaciju za to vreme pokušali da izazovemo i trljanjem staklenim štapićem o zidove epruvete. Ove su smeše ostajale i dalje kao veoma viskozne staklaste mase. Tu je pojavu primetio već ranije N. I. Jonkowsky²⁾, pri izradi dijagrama topljenja mravlje kiseline s trietilaminom, te je ovaj dijagram uspeo da izradi samo delimično. Sl. 1. Temperatura kristalizacije smeša, koje leže između 10 i 40 mol % trietilamina, nisu mogle da se registruju.



Sl. 1

Supstance koje smo upotreabili za rad, bile su zatopljene u originalnim ampulama i najčistije, koje su se mogle dobiti u trgovini.

Rezultati određivanja navedeni su u tabelama. U tabelama znači:

t_1 — temperaturu izlučivanja prvih kristala iz rastopljene smeše,

t_2 — temperaturu eutektičke kristalizacije,

ϑ — temperaturu topljenja poslednjih kristala pri zagrevanju iskristalisane smeše.

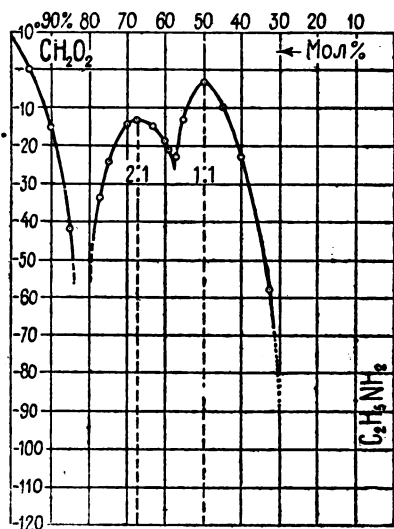
Mravlja kiselina — etilamin

Tab. I

mol % mravlje kiseline				mol % mravlje kiseline			
	t_1	ϑ	t_2		t_1	ϑ	t_2
100	8,3	8,3	—	59	—	-21	—
95	—	+0,5	—	57	—	-23	—
90	—	-15,5	—	55	—	-13	—
85	—	-41,5	—	50	—	-3	—
77	—	-34	—	45	—	-9,5	—
75	—	-24	—	40	—	-23	—
70	—	-14	—	33,3	—	-58	—
66,6	—	-12,6	—				
63	—	-14,5	—				
60	—	-19	—				

²⁾ N. J. Jonkowsky, Bull. Soc. chim. de Belgique 10, 417 (1934).

Dijagram topljenja mravlje kiseline i etilamina jasno pokazuje dva izražena maksimuma: jedan na 66,6 mol % mravlje kiseline, a drugi na 50 mol % mravlje kiseline. To bi značilo, da mravlja kiselina i etilamin grade dva jedinjenja. Prvo, koje odgovara sastavu: 2 mola mravlje kiseline na 1 mol etilamina i koje se topi na $-12,6^\circ$, i drugo, koje odgovara sastavu: 1 mol



Sl. 2

mravlje kiseline na 1 mol etilamina, a koje se topi na -3° . Ova dva maksimuma su odvojena jednom eutektikom, što se jasno vidi na dijagramu (sl. 2). Pošto kod ovog dijagrama, iz gore navedenih razloga, nismo mogli da odredimo tačke topljenja svih eutektičkih smeša i smeša njima bliskog sastava, to možemo da kažemo samo za eutektičku tačku, između oba jedinjenja, da leži oko 58 mol % mravlje kiseline. Iz istih razloga nismo takođe mogli da ispitamo oblast između 30 i 0 mol % mravlje

mravlje kiseline na 1 mol etilamina, a koje se topi na -3° . Ova dva maksimuma su odvojena jednom eutektikom, što se jasno vidi na dijagramu (sl. 2).

mravlje kiseline. Oba jedinjenja se tope na temperaturama koje su niže od temperature topljenja čiste mravlje kiseline a daleko više od temperature topljenja čistog etilamina (mravlja kiselina se topi na $+8,3^\circ$, a etilamin na $-90,6^\circ$), što kod ostalih niže navedenih jedinjenja nije slučaj.

Tab. 2

Mravlja kiselina — dietilamin

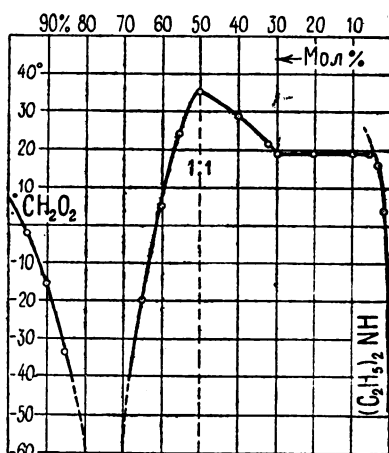
mol % mravlje kiseline				mol % mravlje kiseline			
	t_1	δ	t_2		t_1	δ	t_2
100	8,3	8,3	—	40	28,5	29	—
95	—2	—1,8	—	32	21	21,5	—
90	—	—16	—	30	19	19	—
85	—	—34	—	20	—	19	—
65	—	—20	—	10	—	19	—
60	—	+5,5	—	5	—	19	—
55	—	24	—	3	—	16	—
50	35	35,2	—	2	—	4	—
				0	—	—49	—49

Dijagram topljenja ovog sistema se razlikuje od prethodnog. To je jedan od karakterističnih slučajeva, kod koga se komponente ne mešaju u svim odnosima u tečnoj fazi, odnosno nagrađeno jedinjenje se ne meša u tečnoj fazi u svim odnosima s jednom od komponenata, tj. s dietilaminom. Na dijagramu sl. 3. se jasno opaža izraženi maksimum, koji odgovara sastavu 50 mol % mravlje kiseline.

Dietilaminformijat se topi na $+35,2^\circ$, dakle znatno više od temperature topljenja obe komponente. On je prilično stabilan i kristališe u obliku bezbojnih, dugih igličastih kristala.

Smeše sastava od 30 — 4 mol % mravlje kiseline grade u tečnom stanju dva sloja, koja se ne mešaju. Donji sloj kristališe na $+19^\circ$.

Sa strane dietilamina nije opažena eutektička tačka, tako da pravac krive odmah ide prema maksimumu. Temperatura kristalizacije eutektičke tačke između mravlje kiseline i dietilaminformijata, kao i sve tačke koje leže između 85 i 65 mol % mravlje kiseline, nismo mogli da odredimo, jer sve ove smeše prelaze u veoma viskoznu, gumi sličnu masu, koja nije htela da iskristališe.



Sl. 3

Mravlja kiselina — dimetilamin

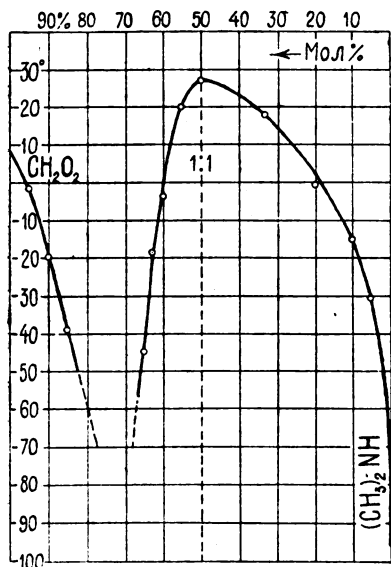
Tab. 3

mol % mravlje kiseline				mol % mravlje kiseline			
kiseline	t_1	ϑ	t_2	kiseline	t_1	ϑ	t_2
100	8,3	8,3	—	55	—	20	—
95	—	—2	—	50	27,2	27,2	—
90	—	—20	—	33,3	—	18	—
85	—	—39	—	20	—	—1	—
65	—	—45	—	10	—	—15	—
62,5	—	—19	—	5	—	—30	—
60	—	—3,5	—	0	—	—96	—

Na dijagramu topljenja sistema mravlja kiselina — dimetilamin, jasno se opaža izraženi maksimum koji bi odgovarao jedinjenju sastava: 1 mol mravlje kiseline na 1 mol dimetilamina.

Dimetilaminformijat se topi na $+27,2^{\circ}$, dakle za 19° više od tačke topljenja čiste mravlje kiseline, a preko 120° više od tačke topljenja čistog dimetilamina.

Dietilamin i dimetilamin su derivati amonijaka. U prvom su dva vodonika amonijaka zamenjeni etil-grupama, a u drugom



Sl. 4

metil-grupama. Prema tome bi se moglo očekivati, da oba daju slične dijagrame topljenja s mravljom kiselinom. Međutim se pokazalo da u sistemu mravlja kiselina — dimetilamin, nemamo nigde pojavu dva sloja u tečnoj fazi, što bi značilo da se dimetilamin meša u svim odnosima s mravljom kiselinom.

I ovaj dijagram je izrađen samo delimično, jer kao i kod prethodna dva, smeše eutektičkog i njemu bliskog sastava, prelaze na nižim temperaturama u viskozne staklaste mase. Eutektička tačka sa strane dimetilamina leži neposredno

kod tačke kristalizacije čistog dimetilamina sl. 4.

Mravlja kiselina — etilendiamin

Tab. 4

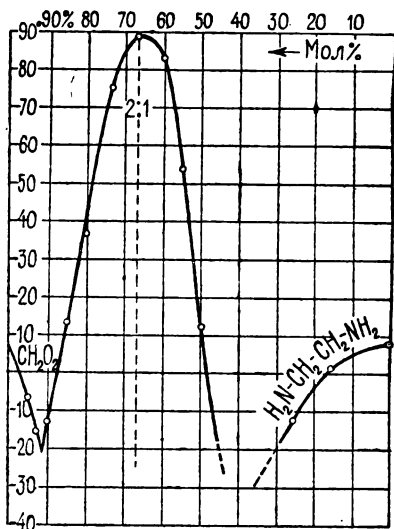
mol % mravlje kiseline				mol % mravlje kiseline			
	t_1	ϑ	t_2		t_1	ϑ	t_2
100	8,3	8,3	—	66,6	—	89	—
95	—	-7	—	60	—	83,5	—
93	—	-15	—	55	—	54	—
90	—	-12	—	50	—	12	—
85	—	+13,5	—	25	—	-12,5	—
80	—	37	—	15	—	+1,7	—
73	—	75	—	0	—	8,5	—

Dijagram topljenja ovog sistema se sastoji od tri grane. Srednja grana, na kojoj se opaža veliki maksimum, odvojena je od bočnih dvema eutektikama sl. 5. Etilendiaminformijat se topi oko 89° . Eutektika koja odvađa granu mravlje kiseline od grane eti-

lendiaminformijata odgovara sastavu 92 mol % mravlje kiseline a temperaturi oko -19° . Sve smeše oko eutektičkih tačaka, kao i same eutektičke tačke, u pogledu kristalizacije, ponašaju se slično kao i u prethodnim sistemima (grade staklaste viskozne mase).

Pošto je etilendiamin vrlo jaka baza, jedinjenje etilendiaminformijat se topi na relativno visokoj temperaturi u odnosu na tačke topljenja čistih komponenata (mravlja kiselina $8,3^{\circ}$, etilendiamin $8,5^{\circ}$).

Jedinjenje mravlje kiseline i etilendiamina, kao što bi se moglo i očekivati ima sastav: 2 mola mravlje kiseline na 1 mol etilendiamina. Dve amino



Sl. 5

grupe na krajevima normalnog ugljenikovog niza vezuju dakle, nezavisno jedna od druge, po jedan mol mravlje kiseline. Dietilamin i dimetilamin grade s mravljom kiselinom jedinjenje ekvimolekuskog sastava, dok etilamin, iako slabija baza od prethodnih amina, gradi, što se ne bi očekivalo, pored jedinjenja ekvimolekuskog sastava i jedinjenje sastava 1 mol amina na 2 mola kiseline. Možda bi se ovo moglo objasniti time, što je mravlja kiselina i u tečnoj fazi dimerizovana, te se etilamin jedini u molekulsko jedinjenje ne samo sa jednim molekulom mravlje kiseline, već i sa njenim dimerom.

Kad smo uporedili diagrame topljenja mravlje kiseline s etilaminom, dietilaminom i trietilaminom, koji je izradio Joukowsky³⁾ (sl. 1), zapazili smo izvesnu postupnost u ponašanju smeša mravlje kiseline s ovim aminima u tečnom stanju. Monoetilamin se meša u svim odnosima s mravljom kiselinom, a u kristalnom stanju gradi dva jedinjenja, dietilamin gradi jedinjenje ekvimolekuskog sastava, koje se u tečnoj fazi ne meša u svim odnosima s dietilaminom (dakle s jednom komponentom), trietilamin pak, daje skriveni maksimum, odnosno ekvimolekulsko jedinjenje se ne meša u tečnoj fazi u svim odnosima niti s mravljom kiselinom niti s trietilaminom (dakle s obe komponente).

³⁾ Loc. cit.

Izvod

Ispitani su metodom termijske analize dijagrami stanja četiri binarna sistema, koji su sastavljeni s jedne strane od mravlje kiseline a s druge od alifatskih amina i to: etilamina, dietilamina, dimetilamina i etilendiamina.

Dokazano je da mravlja kiselina s dimetilaminom i dietilaminom gradi jedinjenje ekvimolekulskog sastava, s etilendiaminom pak jedinjenje sastava 2 mola mravlje kiseline na 1 mol etilendiamina, a s etilaminom jedinjenje ekvimolekulskog sastava i jedinjenje sastava 2 mola mravlje kiseline na 1 mol etilamina.

Zatim je utvrđeno da mravlja kiselina gradi s dietilaminom dva sloja koja se ne mešaju u tečnom stanju u granicama 30 — 4 mol % mravlje kiseline.

Nadalje je uočena jedna postupnost u ponašanju tečnih smeša etilnih amina (mono, di i tri) i mravlje kiseline. Monoetilamin se meša u svim odnosima s mravljom kiselinom i gradi dva jedinjenja u kristalnom stanju, dietilamin grad jedno jedinjenje koje se u tečnom stanju ne meša u svim odnosima s dietilaminom (sa jednom komponentom), trietilamin pak daje skriveni maksimum, odnosno ekvimolekulsko jedinjenje, koje se u tečnom stanju ne meša u svim odnosima niti s mravljom kiselinom, niti s trietilaminom (sa obe komponente).

Hemisko Tehnički Zavod Tehničkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.
aprila 1948 god.

Résumé

L'Equilibre thermique dans les systèmes binaires de l'acide formique et des différents amines aliphatiques

par
B. L. Bastitch

Par la méthode de l'analyse thermique on a étudié les diagrammes de congélation des quatre systèmes binaires, formés par l'acide formique et les amines aliphatiques suivantes: éthylamine, diéthylamine, diméthylamine et éthylen diamine.

On a constaté que l'acide formique forme avec la diméthylamine et l'éthylamine un composé équimoléculaire, avec l'éthylen diamine elle donne un composé constitué de deux mol. d'acide formique et d'un mol d'éthylen diamine, tandis, qu'avec l'éthylamine, elle donne et un composé équimoléculaire, et un composé formé de deux mol. d'acide formique et d'un mol. d'éthylamine.

On a également constaté que l'acide formique donne dans la phase liquide avec la diéthylamine deux couches non-miscibles dans l'intervalle de 30-4 m^oles % de l'acide formique.

Enfin on a observé une certaine régularité à l'action des mélanges liquides des éthylamines (mono, di-, tri-) sur l'acide formique. Monoéthylamine se mélange dans toutes les proportions avec l'acide formique et donne dans l'état cristallin deux composés; diéthylamine forme un composé qui a une non-miscibilité partielle avec la diéthylamine, (avec l'un des composant), tandis que la triéthylamine donne un maximum aplati de la courbe de congélation, c'est à dire forme un composé equimoléculaire, qui dans la phase liquide montre une non-miscibilité partielle avec l'acide formique et la triéthylamine (avec les deux constituants).

Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté technique de l'Université de Belgrade.

Истраживање једначине стања материје

од

Драгољуба М. Милосављевића

Van der Waals-ова једначина даје само *квалитативно* корисну слику мењања величина p , v и T . Да би једначина

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

приближније претстављала промене стања стварних гасова, многи физичари увели су претпоставку да величине a и b нису константне. На пример, Clausius¹⁾ узима¹⁾ $a = \frac{\alpha}{T}$, где је α константна величина.

Нарочита пажња је обраћена истраживању једначине стања водене паре²⁾, јер она претставља радно тело код парних машина и парних турбина. У техници се данас врло много употребљава емпириска једначина стања водене паре, коју је дао Mollier³⁾ (p у ат, v у m^3/kg):

$$v = 0,0047 \frac{T}{p} - \frac{1,45}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3,1}} - 5800 \cdot \frac{p^2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{13,5}} \quad 2$$

Ову једначину добио је Mollier од Van der Waals-ове једначине, узимајући да су величине a и b функције температуре.

У лабораторији за техничку физику на Високој техничкој школи у Минхену⁴⁾ извршена су експериментална одређивања

¹⁾ R. Clausius, Wiedem. Ann. 9, 337 (1880).

²⁾ У књизи „Handbuch der Experimentalphysik“, св. 8. II, 224 од W. Wien und F. Harms наведено је 56 једначина разних аутора.

³⁾ R. Mollier, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf (1932).

⁴⁾ Osc. Knoblauch, E. Raisch, H. Hausen, W. Koch: Tabellen und Diagramme für Wasserdampf, München und Berlin, (1932).

специфичне топлоте на сталном притиску C_p у функцији температуре и то за притиске који иду до 200 *at*. Добивени резултати изражени су емпириском формулом:

$$C_p = (C_p)_0 + C_1 \left(\frac{p}{p_k} \right)^{m_1} \cdot \left(\frac{T_k}{T} \right)^{n_1} + C_2 \left(\frac{p}{p_k} \right)^{m_2} \cdot \left(\frac{T_k}{T} \right)^{n_2} + C_3 \left(\frac{p}{p_k} \right)^{m_3} \left(\frac{T_k}{T} \right)^{n_3} \quad 3$$

где су:

$p_k = 225 \text{ kg/cm}^2$ критичан притисак,

$T_k = 273,2 + 374 = 647,2 \text{ }^\circ\text{K}$ критична температура;

$C_1, C_2, C_3, m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$ константне величине са следећим вредностима:

$C_1 = 0,5311$	$m_1 = 1$	$n_1 = 3,5$
$C_2 = 1,1991$	$m_2 = 3$	$n_2 = 18$
$C_3 = 8,3054$	$m_3 = 12$	$n_3 = 60$

и, најзад, $(C_p)_0$ специфична топлота при врло малом притиску

$$(C_p)_0 = 0,3613 + 0,0001736 \cdot T + \frac{9,0}{T} \quad 4$$

Термодинамичка једначина:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -A T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad 5$$

служи за налажење једначине стања водене паре, пошто се претходно израчуна израз на левој страни налажењем парцијалног извода од C_p по p у једначини 3. Овде ћемо само навести крајњи резултат (v у m^3/kg , p у kg/m^2):

$$v = 47,05 \cdot \frac{T}{p} - 0,007452 \left(\frac{T_k}{T} \right)^{2,5} - 0,001443 \left(\frac{p}{p_k} \right)^2 \cdot \left(\frac{T_k}{T} \right)^{17} - 0,003456 \cdot \left(\frac{p}{p_k} \right)^{11} \cdot \left(\frac{T_k}{T} \right)^{59} + 0,01148 \left(\frac{p_k}{p_k + p} \right)^2 + 10^{-4} \cdot T \left[0,0233 - \frac{0,0652}{10^{-4} p + 1} - 0,1520 \left(\frac{p_k}{p_k + p} \right)^2 \right] \quad 6$$

Помоћу једначине 6 састављене су табеле које дају запремину v водене паре за разне вредности притиска

(од $0,05 \text{ kg/cm}^2$ до 250 kg/cm^2)

и температуре ($40 - 550^\circ$). Ове табеле се врло много употребљавају у техничким школама.

Сам Van der Waals⁵⁾ је указао на претпоставку да се молекули гаса не јављају увек појединачно, већ да их има груписаних по 2, 3 итд. Полазећи од ове претпоставке, М. П. Вукаловић⁶⁾ узима Van der Waals-ову једначину у облику:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{\sum Ni}{N} \cdot RT \quad 7$$

где су a и b дати једначинама

$$a = 3 p_k v_k^2; \quad b = \frac{v_k}{3} \quad \text{и} \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k v_k}{T_k},$$

а $\sum Ni$ значи збир сложених честица од 1, од 2, од 3 итд. молекула. Ако се означи са N_1 број честица од 1 молекула, са N_2 од 2 молекула, са N_3 од 3 молекула, онда је

$$\sum Ni = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$$

док је:

$$N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots = N$$

Примењујући закон о дејству маса, М. П. Вукаловић добија следеће изразе:

$$\frac{N_2}{N_1^2} = C_{12} \cdot \frac{k}{v - b} \cdot T^{\frac{-2C_{v1} + C_{v2}}{k}} \cdot e^{-\frac{2u_{01} + u_{02}}{kT}}$$

$$\frac{N_3}{N_1^3} = C_{13} \cdot \frac{k}{(v - b)^2} \cdot T^{\frac{-3C_{v1} + C_{v3}}{k}} \cdot e^{-\frac{3u_{01} + u_{03}}{kT}},$$

где је:

$$C_{v2} = 2 C_{v1} - \frac{3 + 2 m_2}{2} \cdot k;$$

$$C_{v3} = 3 C_{v1} - \frac{2 \cdot 3 + 3 m_3}{2} \cdot k.$$

⁵⁾ Van der Waals, Akad. Amsterdam, Bd. 19, 1, 78, (1910).

⁶⁾ М. П. Вукаловић, Термодинамические свойства воденого пара, Москва 1946; Доклады Акад. Наук. СССР, № 8, 767, (1939).

и

$$u_{02} = 2 u_{01} + u_{011}$$

$$u_{03} = 3 u_{01} + 2 u_{011},$$

при чему је:

$$u_{011} \approx k \cdot T_k.$$

Даље је:

$$\frac{N_2}{N_1^2} = \frac{C_{12}}{v-b} \cdot \frac{k}{T \frac{3+2m_2}{2}}$$

$$\frac{N_3}{N_1^3} = \frac{C_{13}}{(v-b)^2} \cdot \frac{k}{T \frac{6+3m_3}{2}}$$

Као дефинитиван резултат М. П. Вукалович даје следећу једначину стања водене паре (p у kg/m^2 , v у m^3/kg):

$$p \cdot v = 47,053 \cdot T - \frac{1}{v} \left[63,2 + \frac{10390,08}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2,488}} - 0,04235 \cdot T \right] +$$

$$+ \frac{1}{v^2} \left[\frac{9,35107}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2,488}} - \left(1 + \frac{0,0027}{v}\right) \left(1 - \frac{21,5}{T^{0,5}}\right) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{91786}{\left(\frac{T}{100}\right)^{5,936}} \right]$$

8

Помоћу једначине (8) Комисија за Техничку термодинамику у СССР-у саставила је таблице за водену пару (до 300 ат и 550°) које се употребљавају у Совјетском Савезу.

Недавно је Joffe⁷⁾ предложио своју једначину стања гасова :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \cdot T_c}{v \cdot (v-b) \cdot T} + \frac{C \cdot T_c^{\frac{3}{2}}}{v(v-b)^2 T^{\frac{3}{2}}} - \frac{d \cdot T_c^2}{v \cdot (v-b)^3 T^2} +$$

$$+ \frac{e \cdot T_c^{\frac{5}{2}}}{v(v-b)^4 \cdot T^{\frac{5}{2}}}$$

9

⁷⁾ J. Joffe: Amer. chem. Soc. 69, 542 (1947).

Њене константе a , b , c , d и e могу бити изражене у функцији критичног притиска p_c , критичне запремине v_c и критичне температуре T_c , ако се претпостави да она има у критичној тачки пет једнаких корена за v .

На овај начин се добива:

$$R \cdot T_c = b \cdot p_c + 5 p_c (v_c - b)$$

$$a = RT_c b + 10 p_c (v_c - b)^2$$

$$c = 10 p_c (v_c - b)^3$$

$$d = 5 p_c (v_c - b)^4$$

$$e = p_c (v_c - b)^5$$

* * *

Ми смо предузели истраживање једначине стања не само водене паре већ свију тела у сасвим новом правцу, који се разликује од свих досадашњих истраживања⁸⁾.

1) Циљ нам је да се нађе једначина:

$$F(p, v, T) = 0 \quad 10$$

која ће давати везу између притиска p , запремине v и апсолутне температуре T макојег стања посматраног тела. У координатном систему са осама p , v и T једначина (10) претставља површину која се зове термодинамичка површина.

Уочимо неку површину чија нам је једначина позната, рецимо површину једног елипсоида са полуосама a , b и c :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} - 1 = 0 \quad 11$$

Видимо да израз на левој страни садржи поред променљивих величина x , y и z (текуће координате) још и константне величине a , b и c које условљавају сам облик елипсоида, условљавају оно по чему се разликује један елипсоид од другог. Лако је приметити да ови параметри нису ништа друго до координате специјалних тачака елипсоида (11), које су темена елипсоида, тачака са највећом или најмањом кривином површине елипсоида, тј. тачака где је површина највише или најмање испупчена. Параметри a , b и c претстављају екстремне вредности текућих координата x , y и z једначине 11: највећа вредност коју може имати апциса x је a , за y је b и за z је c .

⁸⁾ C. R. Acad. des Sciences de Paris, 225, 671, (1947); 225, 1288 (1947).

Вратимо се сад на једначину 10. И она мора имати неке параметре који ће условљавати њен облик, који ће чинити да се једна термодинамичка површина разликује од друге, тј. који ће условљавати оно по чему се у топлотном погледу једно тело разликује од другог. Које величине, карактеристичне за свако тело, треба узети као параметре једначине стања (10)? По аналогiji на једначину елипсоида, ови параметри претстављају текуће координате p , v и T специјалних (нарочитих) тачака термодинамичке површине. Као што је познато, специјалне тачке на термодинамичкој површини су критичка тачка K и тројна тачка K' . Координате прве тачке обележићемо са (p_k, v_k, T_k) , а друге са $(p_{k'}, v_{k'}, T_{k'})$ при чему $v_{k'}$ има три вредности: једну за гасовито, другу за течност и трећу за чврсто стање. Напоменимо да запремина критичне тачке v_k претставља највећу запремину коју може имати течност неког тела, да критична температура такође претставља највећу температуру течности неког тела.

На основу изложеног могло би се претпоставити да једначина стања садржи поред променљивих величина p , v и T још и сталне величине (p_k, v_k, T_k) и $(p_{k'}, v_{k'}, T_{k'})$:

$$F(p, v, T; p_k, v_k, T_k; p_{k'}, v_{k'}, T_{k'}) = 0 \quad 12$$

Какав математички облик има функција F ? Van der Waals-ова функција 1 претставља алгебарску целу функцију по p , v и T . Да ли се може решити овако сложен проблем налажења термодинамичке површине помоћу алгебарских функција? Изгледа да није могуће, јер је велики број физичара и инжењера са Van der Waals-ом на челу радио преко 70 година на истраживању ове једначине, па је ипак проблем остао нерешен све до данас. Ми смо претпоставили да једначина стања материје није алгебарска једначина, већ да у њој главну улогу игра природна функција e^x ,

$$(e = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots = 2,7182818)$$

Увођење природне функције намеће следећи услов: поједини чланови који долазе у експоненту основе e морају бити чисти, неименовани (апстрактни), бројеви. Ми смо претпоставили да једначина стања садржи чланове који немају димензија.

*

2) Држећи се наведених претпоставки, пошло нам је за руком, после дугог истраживања, да дођемо до следеће једначине за стања на кривим засићености:

$$\frac{RT}{pv} = e \left(1 - \frac{pv}{RT} \right) \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(p, T) \right] \quad 13$$

или

$$\frac{\ln \frac{RT}{pv}}{1 - \frac{pv}{RT}} - 1 = \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(p, T) \quad 14$$

где $\ln$ означава природни логаритам. Са $\varphi(p, T)$ означили смо функцију која не зависи од запремине v , а доцније ћемо видети да ли је то функција која зависи од p и T или само од T или само од p . Експериментално проверавање једначине 13 детаљно смо извршили на угљен диоксиду (CO_2) и циклохексану (C_6H_{12}). Ако се лева страна једначине (14) означи краће са u , онда се може написати:

$$u' = \frac{v_k}{v'} \cdot \varphi(p, T) \text{ и } u'' = \frac{v_k}{v''} \cdot \varphi(p, T)$$

тј.

$$\frac{u'}{u''} = \frac{v''}{v'} \quad 15$$

при чему се u' и v'' односе на стања доње а u'' и v' на стања горње граничне криве истог притиска па према томе и температуре.

Добивени резултати проверавања једначине 15 за угљен-диоксид наведени су у таб. 1. Експериментални подаци узети су из Hütte I, 27 издање 1943 године. Резултати проверавања једначине 15 за циклохексам дати су у таб. 2. Експериментални подаци потичу од Нагорнов-а и Ротинианц-а⁹⁾.

⁹⁾ N. N. Nagornow et L. A. Rotinianz, Annales de l' Inst. d' Analyse Physico-Chimique, Leningrad, 1924, 2, 386.

Таб. 1 Угљен-диоксид*) (CO₂): p — at (1 at = 735,5 mm Hg на 0°C), v — dm³/kg; R = 1,927 at·dm³/K·kg

t °C	-56,6	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20	25	30	31
T	216,55	223,15	233,15	243,15	253,15	263,15	273,15	283,15	293,15	298,15	303,15	304,15
p	5,28	6,97	10,25	14,55	20,06	26,99	35,54	45,95	58,46	65,59	73,34	74,96
v'	0,849	0,867	0,897	0,931	0,971	1,019	1,081	1,166	1,298	1,417	1,677	2,156
v''	72,20	55,40	38,20	27,00	19,50	14,20	10,40	7,52	5,26	4,17	2,99	2,156
$\frac{RT}{pv'}$	93,2	71,2	48,8	34,59	25,08	18,44	13,68	10,18	7,45	6,76	4,75	3,63
$\frac{RT}{pv''}$	1,092	1,113	1,147	1,193	1,245	1,323	1,423	1,578	1,836	2,101	2,663	3,63
$\ln \frac{RT}{pv'}$	4,535	4,266	3,888	3,544	3,222	2,915	2,616	2,320	2,008	1,911	1,558	1,289
$\ln \frac{RT}{pv''}$	0,091	0,107	0,137	0,176	0,219	0,280	0,353	0,456	0,608	0,742	0,979	1,289
$\frac{pv'}{RT}$	0,0107	0,0141	0,0205	0,0289	0,0398	0,0543	0,0732	0,0984	0,1342	0,1480	0,2106	0,275
$\frac{pv''}{RT}$	0,913	0,898	0,872	0,838	0,803	0,767	0,703	0,635	0,545	0,477	0,376	0,275
u'	3,58	3,325	2,970	2,652	2,353	2,080	1,820	1,575	1,319	1,243	0,974	0,778
u''	0,0425	0,0545	0,0702	0,0909	0,1135	0,1469	0,1880	0,2504	0,334	0,418	0,569	0,778
$\frac{u'}{u''}$	84,30	66,94	41,40	29,46	20,70	14,16	9,625	6,410	3,950	2,953	1,721	1
$\frac{v'}{v''}$	85,10	63,88	42,59	29,20	20,08	13,92	9,625	6,456	4,060	2,945	1,773	1

$$u' = \frac{\frac{RT}{\ln \frac{pv'}{RT}}}{1 - \frac{pv'}{RT}} - 1$$

$$u'' = \frac{\frac{RT}{\ln \frac{pv''}{RT}}}{1 - \frac{pv''}{RT}} - 1$$

*) Hütte I, 27, 1943. Рачун је вршен помоћу лењира за рачунање.

Таб. 2 Циклохексан*) (C_6H_{12}): p — mm Hg, v — cm^3/gr ; $R = 741 \text{ cm}^3 \cdot mm \text{ Hg}/^\circ K \cdot gr$

$t^\circ C$	140,42	160,31	180,27	200,35	220,58	240,38	260,89	270,89	275,95	277,60	281,02
T	413,57	433,46	453,42	473,50	493,73	513,53	534,04	544,04	549,10	550,75	554,17
p	3392	5070	7313	10190	13820	18230	23860	27130	28920	29535	30835
v'	1,5270	1,5850	1,6520	1,7340	1,8430	1,9810	2,2170	2,4335	2,6260	2,7210	3,670
v''	80,40	54,05	37,53	26,20	18,53	13,32	8,94	6,960	5,935	5,545	3,670
$\frac{RT}{pv'}$	59,25	39,97	27,84	19,86	14,33	10,53	7,48	6,12	5,36	5,14	3,62
$\frac{RT}{pv''}$	1,125	1,172	1,226	1,314	1,426	1,567	1,854	2,137	2,370	2,526	3,62
$\frac{RT}{\ln \frac{pv'}{p'v'}}$	4,082	3,688	3,326	2,989	2,662	2,354	2,012	1,812	1,679	1,637	1,286
$\frac{RT}{\ln \frac{pv''}{p''v''}}$	0,117	0,159	0,204	0,273	0,355	0,449	0,617	0,759	0,863	0,927	1,286
$\frac{pv'}{RT}$	0,0169	0,0250	0,0359	0,0503	0,0698	0,0949	0,1337	0,1635	0,1865	0,1945	0,2764
$\frac{pv''}{RT}$	0,889	0,853	0,816	0,761	0,702	0,638	0,539	0,468	0,422	0,396	0,2764
u'	3,150	2,783	2,472	2,147	1,866	1,600	1,321	1,167	1,066	1,029	0,778
u''	0,060	0,080	0,108	0,142	0,191	0,240	0,340	0,428	0,491	0,553	0,778
$\frac{u'}{u''}$	52,5	34,75	22,90	15,12	9,78	6,67	3,89	2,73	2,17	1,93	1
$\frac{v''}{v'}$	52,6	34,11	22,70	15,11	10,06	6,73	4,03	2,86	2,25	2,05	1

$$u' = \frac{\frac{RT}{\ln \frac{pv'}{p'v'}}}{1 - \frac{RT}{\ln \frac{pv'}{p'v'}}} - 1$$

$$u'' = \frac{\frac{RT}{\ln \frac{pv''}{p''v''}}}{1 - \frac{RT}{\ln \frac{pv''}{p''v''}}} - 1$$

*) N. N. Nagornov et L. A. Rotinanz: Annales de l'Inst. d'Analyse Physico-Chimique, Leningrad, 1924, 2, 386. Рачун је вршен помоћу лењира за рачунање.

Када је израз $\frac{RT}{pv''}$ мало већи од јединице, онда израз u'' постаје неодређен при израчунавању обичним путем. У том случају боље је поступити на следећи начин. Стаavimo:

$$\frac{RT}{pv''} = 1 + \varepsilon$$

па ће бити

$$u'' = \frac{\ln \frac{RT}{pv}}{\frac{pv''}{RT} - 1} = \frac{(1 + \varepsilon) \ln(1 + \varepsilon)}{\varepsilon} - 1$$

Како је

$$\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \frac{\varepsilon^4}{4} + \dots$$

то се добива

$$u'' = (1 - \frac{1}{2}) \cdot \varepsilon - (\frac{1}{2} - \frac{1}{3}) \cdot \varepsilon^2 + (\frac{1}{3} - \frac{1}{4}) \cdot \varepsilon^3 - \dots$$

или

$$u'' = \frac{1}{2} \varepsilon - \frac{1}{6} \varepsilon^2 + \frac{1}{12} \varepsilon^3 - \dots \quad 16$$

Из таб. 1 и 2 види се да је доста добро задовољен услов (15). Разлике између десне и леве стране су мале и засад је тешко знати да ли ове разлике заиста постоје или потичу од недовољне прецизности експерименталних вредности.

*

3) Наше истраживање једначине стања тела напредовало је знатно налажењем израза за функцију $\varphi(p, T)$. Показало се да је φ функција само од температуре и да садржи као параметре температуре критичне и тројне тачке:

$$\varphi(T) = \frac{T_k}{T} - \left(1 - \frac{T_k}{T}\right) \cdot e^{-\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)} \quad 17$$

Применимо једначине 14 и 17 на угљен диоксид, за који је:

$$T_k = 31 + 273 = 304 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ и } T_k' = -56,6 + 273 = 216,4 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Тада је:

$$\varphi(T_k) = 0,784,$$

те једначина 14 постаје

$$-\ln \frac{p_k v_k}{RT_k} = \left(1 - \frac{p_k v_k}{RT_k}\right) \cdot 1,784$$

одакле се налази:

$$\frac{p_k v_k}{RT_k} = 0,273 \quad 18$$

Ако се узме за CO_2 $p_k = 74,96 \text{ kg/cm}^2$, добива се из 18 за критичну запремину вредност:

$$v_k = 2,13 \text{ dm}^3/\text{kg},$$

док је експериментална вредност $2,15 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

Резултати експерименталног проверавања једначине 14 за CO_2 наведени су у таб. 3, при чему је за функцију φ узет израз 17.

Применимо још једначине 14 и 17 на воду, за коју је:

$$T_k = 374 + 273 = 647 \text{ }^\circ\text{K} \text{ и } T_k = 0 + 273 = 273 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Тада је:

$$\varphi(T_k) = 0,6754,$$

те једначина 14 гласи:

$$-\ln \frac{p_k v_k}{RT_k} = \left(1 - \frac{p_k v_k}{RT_k}\right) \cdot 1,6754$$

одакле је:

$$\frac{p_k v_k}{RT_k} = 0,32 \quad \text{и} \quad \frac{RT_k}{p_k v_k} = 3,13 \quad 19$$

Ако се узме за H_2O $p_k = 225 \text{ kg/cm}^2$, добива се $v_k = 4,325 \text{ dm}^3/\text{kg}$.
У литератури се знатно разликују један од другог експеримен-

тални подаци за параметре критичне тачке воде, што се види из таб. 4.

Таб. 4*

T_k °K	p_k kg/cm ²	v_k dm ³ /kg	$p_k v_k / RT_k$
647	225	3,10	0,229
647	225	3,67	0,271

Резултаги експерименталног проверавања једначине 14 за горњу граничну криву засићености воде наведени су у таб. 5, при чему је функција $\varphi(T)$ дата изразом 17.

*

4) Даља испитивања су показала да једначине 14 и 17 важе и за стварне гасове и то за сва она стања за која притисак није већи од критичног притиска. Према овоме једначина стања стварних гасова, када је притисак $p \leq p_k$, гласи:

$$\frac{RT}{pv} = e \left(1 - \frac{pv}{RT} \right) \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T) \right]$$

или

$$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}} = 1 + \frac{v_k}{v} \varphi(T) \quad 20$$

где је

$$\varphi(T) = \frac{T_k}{T} - \left(1 - \frac{T_{k'}}{T} \right) \cdot e^{-\left(1 - \frac{T_{k'}}{T} \right)} \quad 21$$

Директно проверавање једначине 20 извршено је на циклохексану (C_6H_{12}), угљендиоксиду и води.

Циклохексан. $p_k = 30835$ mm Hg, $T_k = 554,2$ °K ($t_k = 281,02^\circ$) и $v_k = 3,63$ dm³/kg (експериментална вредност $v_k = 3,67$ dm³/kg).

* Hütte I, 27 издање, (1943); R. W. Pohl, Mechanik, Akustik und Wärmelehre. (1941).

Таб. 3 Угљен-диоксид (CO₂): R = 1,927 ат·дм³/°K·кг; p_k = 74,96 ат; T_k = 304,15 °K

t° C	-56,6	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20	25	30	31
T	216,55	223	233	243	253	263	273	283	293	298	303	304
$\frac{T_k}{T}$	1,405	1,364	1,304	1,250	1,200	1,156	1,113	1,073	1,038	1,020	1,003	1
$\frac{T - T_k}{T} = \alpha$	0	0,0296	0,0712	0,1094	0,1445	0,1770	0,2071	0,2352	0,2612	0,2735	0,2858	0,2880
e^α	1	1,030	1,074	1,115	1,155	1,194	1,230	1,265	1,298	1,315	1,330	1,334
$\alpha \cdot e - \alpha$	0	0,0287	0,0663	0,0982	0,1252	0,1483	0,1683	0,1858	0,202	0,208	0,215	0,216
$\varphi(T)$	1,405	1,335	1,238	1,152	1,075	1,008	0,947	0,887	0,836	0,812	0,788	0,784
$\frac{v_k}{v'} = \frac{2,13}{v'}$	2,550	2,458	2,374	2,290	2,193	2,090	1,970	1,830	1,640	1,505	1,270	0,988
$\frac{v_k}{v''} = \frac{2,13}{v''}$	0,0295	0,0385	0,0558	0,0788	0,1093	0,150	0,205	0,283	0,406	0,512	0,713	0,988
u'	3,58	3,325	2,970	2,652	2,353	2,080	1,820	1,575	1,319	1,243	0,974	0,778
$\frac{v_k}{v'} \cdot \varphi(T)$	3,58	3,28	2,95	2,64	2,358	2,11	1,86	1,625	1,369	1,222	1,002	0,775
u''	0,0425	0,0545	0,0702	0,0909	0,1135	0,1469	0,1880	0,2504	0,334	0,418	0,569	0,778
$\frac{v_k}{v''} \cdot \varphi(T)$	0,0414	0,0513	0,0692	0,0908	0,1175	0,1510	0,194	0,251	0,339	0,416	0,562	0,775

Горня границна крива засищености воде (H₂O)* (v_k = 4,325 dm³/kg)

t T	70 343	100 373	140 413	180 453	230 503	290 563	310 583	340 613	360 633	370 643	374 647
p at v'' dm ³ /kg	0,3175 5052	1,033 1675	3,684 509,6	10,23 194,4	28,53 71,55	75,92 25,52	100,64 18,30	148,96 10,76	190,42 6,96	214,68 5,00	225 4,325
$\frac{pv}{RT}$	0,995	0,987	0,966	0,933	0,863	0,732	0,672	0,556	0,445	0,355	0,320
$\frac{T_k}{T}$	1,885	1,734	1,565	1,426	1,285	1,148	1,108	1,054	1,022	1,006	1
$\frac{T_k'}{T}$	0,797	0,732	0,660	0,602	0,543	0,484	0,468	0,445	0,431	0,424	0,422
$1 - \frac{T_k'}{T} = \alpha$	0,203	0,268	0,340	0,398	0,457	0,516	0,532	0,555	0,569	0,576	0,578
e^α	1,225	1,307	1,405	1,489	1,580	1,675	1,702	1,742	1,766	1,778	1,783
$\alpha \cdot e^{-\alpha}$	0,1658	0,205	0,242	0,267	0,290	0,308	0,313	0,319	0,323	0,324	0,325
$\varphi(T)$	1,719	1,529	1,323	1,159	0,995	0,840	0,795	0,736	0,700	0,682	0,6754
$\frac{v_k = 4,325}{v''}$	0,000856	0,00258	0,00848	0,0223	0,0605	0,1695	0,2367	0,402	0,622	0,865	1
$\frac{v_k}{v''} \cdot \varphi(T)$	0,0015	0,0040	0,0112	0,0258	0,0602	0,159	0,188	0,296	0,435	0,590	0,6754
u''	0,0025	0,0065	0,0174	0,0351	0,0753	0,165	0,212	0,320	0,458	0,605	0,6754

$p \rightarrow at$
 $v \rightarrow dm^3/kg$
 $R = 4,70 \frac{at \cdot dm^3}{kg \cdot K}$
 $p_k = 225$
 $v_k = 4,325$
 $T_k = 647$

*) 1) Hütte I. 25 издание, стр. 490 (до 230° C) и 2) М. П. Вукалович, Термодинамические свойства водяного пара, 1946, Москва (од 290° C до 370° C).

Таб. 6.

Циклоhexан (C_6H_{12}): критична изотерма

$t_k = 281,02^\circ C$, $T_k = 554,2^\circ K$; $\varphi(T_k) = 0,784$					
$p_{mm\ Hg}$	$v \frac{dm^3}{kg}$	$\frac{pv}{RT}$	$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}}$	$\frac{v_k}{v} = \frac{3,63}{v}$	$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)$
5349	72,91	0,950	1,026	0,0498	1,039
7437	50,93	0,922	1,041	0,0712	1,056
10565	34,174	0,877	1,066	0,1063	1,083
14530	23,179	0,819	1,103	0,1565	1,123
18205	17,208	0,763	1,141	0,211	1,165
23335	11,702	0,664	1,219	0,310	1,243
28410	7,565	0,523	1,359	0,480	1,375
29755	6,346	0,460	1,438	0,572	1,448
30280	5,699	0,420	1,496	0,638	1,501
30700	4,879	0,365	1,588	0,743	1,583
30805	4,088	0,307	1,700	0,887	1,696
30835	3,670	0,273	1,784	1	1,784

Таб. 7.

Циклоhexан (C_6H_{12}): изотерма $t = 300,60^\circ$

$\varphi(T) = 0,738$					
$p_{mm\ Hg}$	$v \frac{dm^3}{kg}$	$\frac{pv}{RT}$	$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}}$	$\frac{v_k}{v} = \frac{3,63}{v}$	$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)$
12910	28,373	0,862	1,076	0,128	1,094
17595	19,505	0,808	1,110	0,186	1,137
20530	15,865	0,765	1,139	0,229	1,169
23445	13,066	0,722	1,172	0,277	1,205
27095	10,351	0,661	1,222	0,351	1,259
28830	8,926	0,606	1,271	0,407	1,300
30510	8,219	0,589	1,288	0,442	1,326
31640	7,582	0,565	1,312	0,478	1,353
32945	6,854	0,516	1,367	0,529	1,391
34140	6,189	0,497	1,390	0,587	1,433
35800	5,232	0,441	1,465	0,693	1,512
36695	4,715	0,407	1,516	0,771	1,569

Таб. 8.

Угљен-диоксид (CO_2): изотерма $t = 25^\circ \text{C}$

$\varphi(T) = 0,812$					
$p \text{ at}$	$v \frac{\text{dm}^3}{\text{kg}}$	$\frac{pv}{RT}$	$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}}$	$\frac{v_k}{v} = \frac{2,13}{v}$	$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)$
20	25,90	0,902	1,052	0,0822	1,067
30	16,00	0,836	1,092	0,133	1,108
40	10,95	0,765	1,139	0,195	1,158
50	7,90	0,688	1,197	0,270	1,219
60	5,59	0,583	1,294	0,384	1,311
65	4,20	0,477	1,414	0,508	1,412
65,59	4,17	0,476	1,415	0,512	1,416

Таб. 9.

Угљен-диоксид (CO_2): изотерма $t = 40^\circ \text{C}$

$\varphi(T) = 0,7455$					
$p \text{ at}$	$v \frac{\text{dm}^3}{\text{kg}}$	$\frac{pv}{RT}$	$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}}$	$\frac{v_k}{v} = \frac{2,13}{v}$	$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)$
20	27,70	0,918	1,044	0,077	1,057
30	17,45	0,867	1,073	0,122	1,091
40	12,20	0,810	1,109	0,174	1,130
50	9,20	0,762	1,141	0,231	1,172
60	6,90	0,687	1,198	0,309	1,230
70	5,27	0,612	1,266	0,404	1,301
75	4,71	0,584	1,292	0,453	1,338
80	3,80	0,503	1,383	0,561	1,418
85	2,99	0,422	1,493	0,712	1,531

Таб. 10.

Вода (H₂O): изотерма $t = 370^\circ \text{C}$

$\varphi(T) = 0,683$					
$p \text{ ат}$	$v \frac{\text{dm}^3}{\text{kg}}$	$\frac{pv}{RT}$	$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}}$	$\frac{v_k}{v} = \frac{4,325}{v}$	$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)$
10	297,9	0,987	1,006	0,0145	1,010
20	146,5	0,970	1,015	0,0295	1,020
40	70,70	0,936	1,033	0,0612	1,042
70	38,10	0,882	1,064	0,0114	1,078
100	24,81	0,822	1,101	0,1743	1,119
120	19,52	0,776	1,132	0,221	1,151
140	15,58	0,722	1,171	0,278	1,190
170	11,16	0,627	1,251	0,388	1,265
200	7,46	0,493	1,394	0,580	1,390
214,68	5,00	0,355	1,660	0,865	1,592

Таб. 11.

Вода (H₂O) изотерма $t = 400^\circ \text{C}$

$\varphi(T) = 0,633$					
$p \text{ ат}$	$v \frac{\text{dm}^3}{\text{kg}}$	$\frac{pv}{RT}$	$\frac{-\ln \frac{pv}{RT}}{1 - \frac{pv}{RT}}$	$\frac{v_k}{v} = \frac{4,325}{v}$	$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)$
10	312,6	0,987	1,006	0,0138	1,009
30	101,3	0,961	1,019	0,0428	1,027
60	48,45	0,918	1,044	0,0893	1,057
90	30,70	0,873	1,069	0,141	1,089
120	21,68	0,823	1,100	0,200	1,126
150	16,13	0,764	1,140	0,268	1,170
180	12,31	0,701	1,187	0,351	1,223
200	10,33	0,653	1,228	0,418	1,265
220	8,62	0,599	1,278	0,503	1,319
240	7,08	0,537	1,344	0,612	1,388
260	5,66	0,465	1,431	0,767	1,486
280	4,27	0,378	1,564	1,015	1,643

Проверавање једначине 20 извршено је за изотерме: $T = T_k$ (критична изотерма) и $T = 573,76 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ($t = 300,60^{\circ}\text{C}$). Добивени резултати наведени су у таб. 6 и 7.

Угљен диоксид. $p_k = 75 \text{ kg/cm}^2$, $T_k = 304 \text{ }^{\circ}\text{K}$ и $v_k = 2,13 \text{ dm}^3/\text{kg}$
Проверавање једначине 20 извршено је за изотерме $t = 25^{\circ}\text{C}$ и $t = 40^{\circ}\text{C}$, а резултати су наведени у таб. 8 и 9.

Вода. $p_k = 225 \text{ kg/cm}^2$, $T_k = 647 \text{ }^{\circ}\text{K}$ и $v_k = 4,325 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

Проверавање једначине 20 извршено је за изотерме $t = 370^{\circ}$ и $t = 400^{\circ}\text{C}$. Резултати су дати у таб. 10 и 11.

*

Још један начин проверавања једначине 20 састоји се у следећем. Кад је:

$$\varphi(T) = 0 \text{ или } \frac{T_k}{T} - \left(1 - \frac{T_{k'}}{T}\right) \cdot e^{-\left(1 - \frac{T_{k'}}{T}\right)} = 0 \quad 22$$

тада се гас поковава Boyle-Mariotte-овом закону. Овде ћемо применити једначину 22 на азот и водоник.

Азот. Критична температура T_k и температура $T_{k'}$ тројне тачке износе:

$$T_k = 273,16 - 147,13 \approx 126 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

и

$$T_{k'} = 273,16 - 209,86 = 63,3 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Када се унесу ове вредности у једначину 22 и изврши решавање по T , добива се следећа вредност за т. зв. Boyle-ову температуру:

$$T_B = 349 \text{ }^{\circ}\text{K}, \quad t_B = 76^{\circ}$$

Van der Waals-ова једначина даје¹⁰⁾: $T_B = 425 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ($t_B = 152^{\circ}$), а Clausius-ова $t_B = 38^{\circ}$, док су експериментална испитивања Schapius-а показала да се поменућа температура налази у интервалу од 50° до 70° .

Водоник.

$$T_k = 273,16 - 239,91 = 33,25 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$T_{k'} = 273,16 - 259,14 = 14 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

У овом случају једначина 22 даје за Boyle-ову температуру: $T_B = 91,5 \text{ }^{\circ}\text{K}$, $t_B = -181,7^{\circ}$. Ради упоређивања добивене вредности са експерименталном, наведимо директна мерења произ-

¹⁰⁾ G. Bruhat, Thermodynamique, p. 65, Paris, (1933).

вода $p \cdot v$ у функцији од p за температуре $T = 69,12^\circ\text{K}$; $90,35^\circ\text{K}$ и $133,20^\circ\text{K}$, која су извршили Onnes и Penning¹¹⁾ (за јединицу је узета вредност производа $p \cdot v$ при 0° и 1 Atm).

$T = 69,12^\circ\text{K}$ ($t = -204^\circ$)		$T = 90,35^\circ\text{K}$ ($t = -182,8^\circ$)	
p At	$p \cdot v$	p At	$p \cdot v$
16.970	0,24247	20,159	0,32742
19.335	0,24124	22,995	0,32718
21.764	0,24000	23,010	0,32730
$T = 133,20^\circ\text{K}$ ($t = -140^\circ\text{C}$)		26,255	0,32708
p At	$p \cdot v$	26,281	0,32711
29,800	0,49537	29,530	0,32696
35,132	0,49758		
40,172	0,49907		

На основу наведених експерименталних података за $p \cdot v$ може се закључити да код водоника T_B има вредност нешто већу од 90°K .

*

5) Често пута може се једначина 13 упростити. Кад се десна страна једначине 13 развије у ред, добива се:

$$\frac{RT}{pv} = 1 + \left(1 - \frac{pv}{RT}\right) \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)\right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{pv}{RT}\right)^2 \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)\right]^2 + \dots$$

$$\frac{RT}{pv} \left(1 - \frac{pv}{RT}\right) = \left(1 - \frac{pv}{RT}\right) \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot$$

$$\varphi(T)\right] \left(1 + \frac{a}{2} + \frac{a^2}{6} + \frac{a^3}{24} + \dots\right)$$

$$\frac{RT}{pv} = \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)\right] \left(1 + \frac{a}{2} + \frac{a^2}{6} + \frac{a^3}{24} + \dots\right) \quad 23$$

$$\text{где је: } a = \left(1 - \frac{pv}{RT}\right) \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T)\right] \quad 24$$

¹¹⁾ H. Kamerling, Onnes et F. M. Penning, Comm. Phys. Lab. Leiden, 165 b, (1923).

За она стања водене паре која имамо код парних машина и парних турбина једначина 23 може се упростити:

$$\frac{RT}{pv} = \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T) \right] \cdot \left(1 + \frac{a}{2} \right) \quad 25$$

или

$$\frac{RT}{pv} = 1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T) \quad 26$$

На пример, за прегрејану водену пару: $t = 370^\circ$, $p = 70 \text{ at}$ и

$v = 38,10 \text{ dm}^3/\text{kg}$ је $\frac{RT}{pv} = 1,133$ док је:

$$1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T) = 1,078 \text{ и } \left[1 + \frac{v_k}{v} \cdot \varphi(T) \right] \left(1 + \frac{a}{2} \right) = 1,143$$

Извод

Велики број физичара бавио се истраживањем једначине стања гасова и течности. Наведене су једначине Knoblauch-a, Raich-a, Hausen-a и Koch-a, М. П. Вукаловић-a и Joffe-a Све ове једначине састављене су углавном у духу Van der Waals-ових идеја.

У циљу истраживања једначине стања материје, изнели смо сасвим нове принципе:

1. Једначина стања садржи, поред променљивих величина p , v и T , константне величине, које имају потпуно одређено физичко значење. Те константне величине назвали смо параметрима топлотног стања тела. Оне претстављају гасну константу R , притисак, запремину и температуру критичне и тројне тачке.

2. Поједини чланови једначине стања немају димензија.

3. Једначина стања није алгебарска једначина типа Van der Waals-ове једначине, већ у њој главну улогу игра функција e^x .

Држећи се ових претпоставки пошло нам је за руком да дођемо до једначине 13 која важи за стања на кривим засићености. Значајан успех у истраживању једначине стања је одређивање функције $\varphi(T)$ која је дата под 17. Најзад, утврдили смо да једначине 13 и 17 важе и за све реалне гасове, под условом да притисак није већи од критичног притиска.

Завод за Физику Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено децембра 1947

Resumé

Recherche de l'équation d'état de la matière

par

Dragoljub Milosavljevič

Un grand nombre de physiciens se sont occupés de la recherche de l'équation d'état des gaz et des liquides. Nous avons cité l'équation (2) de Mollier³⁾ et l'équation (6) de Knoblauch, Raisch, Hausen et Koch⁴⁾ qui est obtenue en utilisant l'équation empirique (3) et l'équation thermodynamique (5). Ensuite, nous avons cité l'équation (8) de Voukalovitch⁶⁾ qui est obtenue de l'équation (1) de van der Waals en tenant compte de l'association des molécules. L'équation (9) a proposé J. Joffe⁷⁾.

Toutes ces équations se distinguent de celle de van der Waals en ce qu'elles partent d'hypothèses plus précises sur les forces moléculaires et sur le volume propre des molécules. Ces prolongements permettent de réaliser, non pas un changement de point de vue, mais seulement une extension de la théorie de van der Waals.

En cherchant l'équation d'état de la matière, nous sommes partis d'hypothèses nouvelles, tout à fait différentes de celles de van der Waals:

1.) L'équation d'état contient, en dehors des grandeurs variables de pression p , de volume v et de température T , des grandeurs constantes qui ont une signification physique bien déterminée. Ce sont: la constante des gaz parfaits r , la pression p_k , le volume v_k et la température T_k du point critique, de même que la pression p_k , le volume v_k et la température T_k du point triple.

2.) Tous les termes de l'équation d'état sont sans dimension.

3.) L'équation d'état n'est pas une équation algébrique, comme celle de van der Waals; c'est une équation dans laquelle le rôle principal joue la fonction naturelle e^x .

En tenant compte des hypothèses exposées ci-dessus nous avons trouvé que l'équation pour les états correspondant aux courbes de saturation est donnée par (13) ou bien par (14), où

$\ln$ designe le logarithme naturel. Si l'on pose pour le liquide bouillant;

$$u' = \frac{\ln \frac{RT}{pv'}}{1 - \frac{pv'}{RT}} - 1$$

(v' le volume du liquide bouillant), et pour la vapeur saturée:

$$u'' = \frac{\ln \frac{RT}{pv''}}{1 - \frac{pv''}{RT}} - 1$$

(v'' le volume de la vapeur saturée), on obtient de (14) l'équation (15). Les résultats de la vérification expérimentale de l'équation (15) pour CO_2 sont donnés dans le tableau 1 (donnés numériques d'après Hütte I, 27 édition) et pour le cyclohexane (C_6H_{12}) dans le tableau 2 (donnés numériques d'après N. N. Nagornow et L. A. Rotinianz, Annales de l'Inst. d'Analyse Physico-chimique, Leningrad, 2, 386, 1924).

Le succès remarquable dans la recherche de l'équation d'état était la détermination de la fonction φ . Cette fonction est donnée par (17); elle contient la température T comme variable et les températures T_k et T_{k1} comme paramètres. Le tableau (3) contient les résultats de vérification de la fonction φ pour CO_2 et le tableau (5) pour H_2O .

Enfin, nous avons constaté que l'équation (14) avec (17) sont valables pour tous les gaz réels tant qu'on a $p \leq p_k$. Les tableaux 6 et 7 contiennent les résultats de vérification pour C_6H_{12} , les tableaux 8 et 9 pour CO_2 et les tableaux 10 et 11 pour H_2O . L'équation (14) avec (17) est appliquée à la détermination du point T_B de Boyle pour l'azote et l'hydrogène. La température T_B est déterminée par l'équation (22), d'où l'on trouve:

$$T_B = 349^\circ \text{K}, t_B = 76^\circ \text{ pour l'azote et } T_B = 91,5 \text{ K}, t_B = -181,7^\circ \text{ pour l'hydrogène.}$$

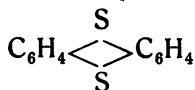
Chappuis a déterminé expérimentalement $t_b = 50^\circ$ à 70° par les expériences sur les thermomètres à gaz à pression ou à volume constants (Bruhat, Thermodynamique, 65, 1933). L'équation de van der Waals donne $t_B = 152^\circ$.

Sumporna jedinjenja toluola, ksilola, naftalina, antracena i fenantrena tipa tiantrena

A. F. Damanski i K. D. Kostić

Proučavanje sumpornih jedinjenja tipa tiantrena (difenilendisulfida) i njegovih derivata počelo je 1866 godine. J. Stenhouse¹⁾ je prvi dobio tiantren kao sporedni proizvod pri suvoj destilaciji natriumove soli benzolsulfokiseline. Na osnovu elementarne analize, J. Stenhouse je dao formulu C_6H_4S , nazvao ga fenilensulfidom i odredio mu tačku topljenja $159,4^{\circ}$.

C. Graebe²⁾ je prilikom studija o dejstvu fosforpentasulfida na fenol dobio u neznatnim količinama jedinjenje identično po svojim osobinama sa fenilensulfidom po Stenhouse-y. Na osnovu elementarne analize i određene molekularne težine sračunao je formulu $C_{12}H_8S_2$ i nazvao ga difenilendisulfidom, dajući mu, kao eventualno moguću, sledeću strukturnu formulu:



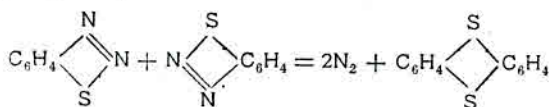
C. Friedel i J. Crafts³⁾ dali su dve principiellno nove metode za dobivanje tiantrena koje se osnivaju na katalitičkom dejstvu aluminijumhlorida*). Po prvoj metodi tiantren se dobiva dejstvom sumpormonohlorida na benzol u prisustvu aluminijumhlorida. Pored tiantrena stvaraju se u oba slučaja i druga jedinjenja (kao vodonik-sulfid, tiofenol, fenilsulfid itd.) i nisu uspeli da potpuno odvoje ova jedinjenja od tiantrena. Pozivajući se na

¹⁾ A 140, 284 (1866); A 149, 247 (1869); A 156, 332 (1870); ²⁾ A 174, 185 (1874); A 179, 178 (1875); B 7, 50 (1874); ³⁾ Ach VI, 1 530 (1884) i Ach VI, 14 438 (1888).

*) Vredno je spomenuti da je katalitičko dejstvo aluminijum hlorida pronašao ruski hemičar Gustavson A 172, 173 (1874) koji je ukazao da se pomoću aluminijumhlorida i aluminijumbromida kao katalizatora mogu lako hlorovati i bromovati benzol i njegovi derivati. Friedel i Crafts su se pozvali takođe na radove Gustavson-a i odaju mu puno priznanje, ali je ipak katalitičko dejstvo aluminijum hlorida vezano sada samo sa imenom Friedel-Crafts-a. Ach VI, (14) 464 (1888).

radove Stenhouse-a i Graebe-a, Friedel i Crafts dolaze do zaključka da je njihovo jedinjenje $(C_6H_4)_2S_2$ slično jedinjenjima pomenutih autora.

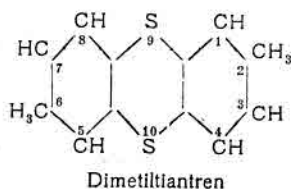
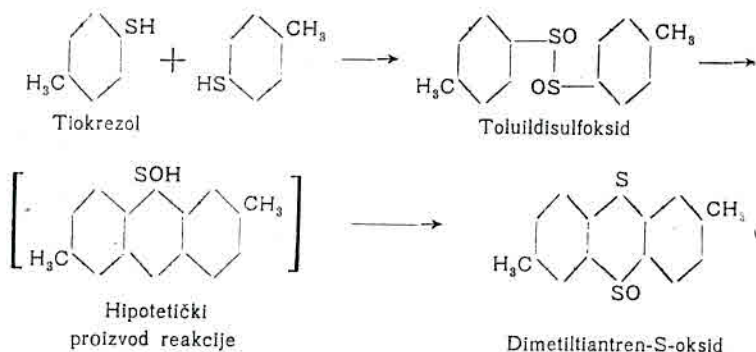
Čist tiantren bez sranih proizvoda dobili su P. Jacobson i E. Ney⁴⁾ zagrevajući o-fenilendiazosulfid



Ova je sinteza važna, jer se na osnovu nje sa sigurnošću zaključuje da su oba atoma sumpora vezana s obe strane u o-položajima benzolovih jezgara.

Istom metodom oni su sintetizovali dimetil (t. top. 116°) i tetrametil tiantren (t. top. 118°) polazeći od toluilendiacosulfida i ksililendiacosulfida. Elementarnom analizom utvrđeno je da se, zaista, radi o hemiski čistom dimetil (odnosno tetra-metil) tiantrenu. Prinos je kvantitativan.

K. Fries i W. Volk⁵⁾ dobili su tiantren iz difenilsulfida digerirajući ga s pušljivom sumpornom kiselinom, a na isti način i dimetiltiantren iz tio-p-krezola; najzad istom metodom napravili su i naft-tiantren dejstvom pušljive sumporne kiseline na naftildisulfid. Prema njihovom mišljenju shema reakcije je sledeća:



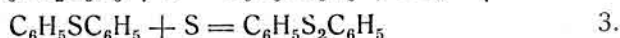
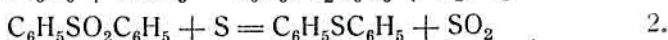
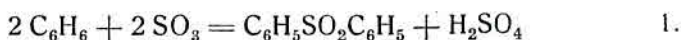
⁴⁾ B 22, 910 (1889) i A 227, 225 (1893).

⁵⁾ B 42, 1171 (1909); A 407, 194 (1914); A 381, 315, 326 (1911).

Izolovani su i intermediarni proizvodi ili su sintetizovani.

Fries sa svojim saradnicima opisao je da se tiantren i njegove homologe boje sa sumpornom, azotnom i hlorosirćetnom kiselinom kao i sa stanihloridom, cinkhloridom, antimonpentahloridom itd. i protumačio na čemu se to osniva. Dalje oni su proučavali oksidacione proizvode tiantrena kako u pogledu njihove sinteze, tako i u pogledu studije njihove strukture i izomernih odnosa. U vezi s ovim O. Hinsberg⁶⁾ je dao svoj prilog za proučavanje ovih jedinjenja. P. Genvresse⁷⁾ i Cohen-Skirrow⁸⁾ opisali su 2—6 dimetiltiantrendisulfon, ali nisu mogli da dobiju u čistom stanju oksidacione proizvode tiantrena.

U jednom saopštenju izneli su F. Krafft i W. Vorster⁹⁾ sintezu difenilsulfida $C_6H_5SC_6H_5$ i fenildisulfida $C_6H_5S_2C_6H_5$ i to dejstvom sumpor-trioksida na benzol i daljim zagrevanjem sulfo-benzida sa sumporom u retorti. Ove reakcije se mogu predstaviti jednačinama na sledeći način:



Jedinjenja u jednačini 2 i 3 su stalan pratilac tiantrena po sintezi Friedl-a i Crafts-a. Poznavanje njihovih osobina i sinteze, čak i pod drugim uslovima, korisno je za razumevanje mehanizma reakcija tiantrena i njegovih derivata. Zagrevanjem fenilsulfida sa sumporom bez katalizatora na temperaturi od 290° postaje tiantren sa dobrim prinosom.

Gregg Dougherti i Philip Hammond¹⁰⁾ temeljno su proučavali sintezu tiantrena po Krafft-Vorster-u i našli su kad se difenil-sulfid i sumpor greju sa aluminium-hloridom u rastvoru ligroina dobiva se skoro kvantitativno tiantren. Isto tako se dobiva tiantren u dobrom prinosu zagrevanjem fenilsulfida u ligroinu sa dvostrukom količinom sumpora, a u prisustvu aluminium hlorida.

F. Krafft i R-L y o n s¹¹⁾ opisuju sintezu tiantrena iz difenilsulfida sa sumporom u prisustvu selena.

F. Krafft i Kaschau (isto saopštenje) dobili su dimetil-tiantren dejstvom sumpordihlorida na toluol u prisustvu aluminium hlorida uz hlađenje na temperaturi 15°. Reakcija se za-

⁶⁾ B 41, 2836, 4294 (1908); ⁷⁾ B1 15, (3) 424 (1895); ⁸⁾ Jour. Ch. Soc 75, 887 (1899); ⁹⁾ B 26, 2813 (1893); ¹⁰⁾ Am Soc. 57, 117 (1935); ¹¹⁾ B 29, 435 (1896)

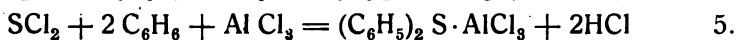
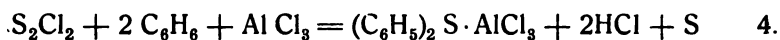
vršava na temperaturi od 40°. Prinos je skoro kvantitativan, tako da oni preporučuju ovu metodu za dobivanje dimetiltiantrena. Bitno je ovde istaknuti uticaj temperature na pravac i prinos reakcije. O tome ćemo docnije još govoriti.

Činjeni su pokušaji da se tiantren dobije pomoću drugih katalizatora. Tako E. Schmidt¹²⁾ dejstvom sumpor monohlorida na benzol u prisustvu cinka kao katalizatora, dobiva tiantren pored tiofenola, fenilsulfida itd.

I. Cohen i F. Skirrow¹³⁾ (1899) upotrebljavaju amalagam aluminiuma kao katalitičku supstancu. Potrebno je obratiti pažnju da ovako dobiveni dimetiltiantren sadrži uvek tragove žive od kojih se nismo mogli osloboditi ni više puta ponovljenom rektifikacijom kada smo spravljali tiantren po ovoj metodi. Verovatno usled toga dimetiltiantren i pored konstantne temperature ključanja nije kristalisao.

P. Genvresse¹⁴⁾ je dobivao tiantren po metodi Friedl-Crafts-a a tako isto i dinitrodimetiltiantren.

I. Boeseken i D. Wittop Koning¹⁵⁾ su iscrpno i sistematski opisali reakcije između sumpornih hlorida i sumpora, s jedne strane, i benzola, toluola i hlorbenzola, s druge strane, a u prisustvu aluminiumhlorida kao katalizatora. Glavni cilj njihovog rada bilo je upoznavanje mehanizma reakcije po metodi Friedel-Crafts-a. Prema prvom njihovom objašnjenju reakcija se vrši na sledeći način:



Sumporni hloridi teško grade adicione proizvode sa aluminium hloridom, a međutim produkt reakcije difenilsulfid lako gradi takve proizvode. Ove reakcije teku pod sledećim uslovima:

Za prvu se uzima 300 gr. benzola, 50 gr. aluminium hlorida i 50 sumpormonohlorida. Reakcija se vrši na temperaturi od 0°.

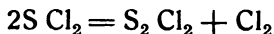
Druga reakcija u početku ide na temperaturi od 0° i završava se na 60°. Uzima se veća količina katalizatora.

Reakcije su namerno vođene na niskim temperaturama da bi se izbeglo formiranje tiofenola i tiantrena. Formiranje tiantrena tumači se, s jedne strane, dejstvom sumpora na difenilsulfid u prisustvu katalizatora na temperaturi ključanja benzola, s druge

¹²⁾ B II, 1168 (1878); ¹³⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 826 (1895); 75, 890 (1899); ¹⁴⁾ Bul. 15 (3) 424 (1896); ¹⁵⁾ Rec 24, 210 (1905); 30, 312 (1911).

strane, dejstvom sumpora na difenilsulfid. Oni su utvrdili u toku destilacije:

1. — da se sumpordihlorid na povišenim temperaturama raspada po jednačini:

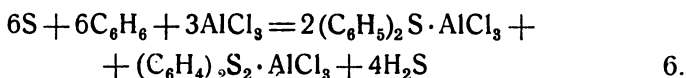


i da se prema tome, reakcija svodi praktično na reakciju (4);

2. — da sumpor monohlorid, kao što je već poznato, reaguje sa benzolom po jednačini 4. sa izdvajanjem sumpora.

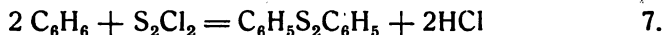
3. — da izdvojeni sumpor na temperaturi od 60° stupa u reakciju sa difenilsulfidom, gradeći tiantren uz izdvajanje vodoniksulfida.

Oni prave ozbiljnu primedbu na saopštenje Krafft-a i Lyons-a¹¹⁾, što pomenuti autori nisu dali podatke o vremenu koje je potrebno za reakciju. Ovim njihovim radom dosta je rasvetljen uticaj temperature na pravac reakcije. Važno je takođe spomenuti reakciju sumpora i benzola u prisustvu aluminium hlorida. Reakcija se vrši po sledećoj jednačini:

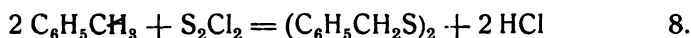


Oni misle da je tiantren sekundaran produkt reakcije i da se stvara dejstvom sumpora na $(C_6H_5)_2S$, ali u isto vreme primećuju da sâm $(C_6H_5)_2S$ sa sumporom na temperaturi od 80° u prisustvu aluminium hlorida, prelazi u tiantren sasvim sporo. Prema ovome moglo bi se zaključiti da je tiantren takođe primaran proizvod reakcije. Odvajanje $(C_6H_5)_2S$ od $(C_6H_4)_2S_2$ vrši se na običnoj temperaturi pomoću alkohola u kome se tiantren ne rastvara. Oni utvrđuju takođe važnu činjenicu da količina benzola utiče na pravac reakcije, pa prema tome i na prinos tiantrena i nalaze da za veći odnos tiantrena prema disulfidu treba uzimati manje benzola i daju iscrpne podatke.

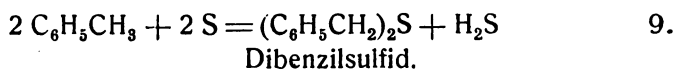
Docnije unose popravku u reakcije izražene jednačinama 4 i 5 i 6 i pretpostavljaju da reakcija može praktično teći po jednačinama:



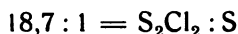
u slučaju toluola reakcija se komplikuje još više s obzirom na metil grupu.



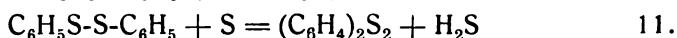
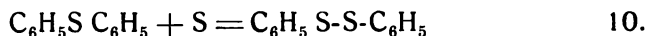
Dibenzildisulfid



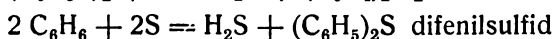
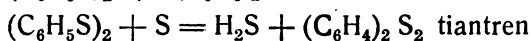
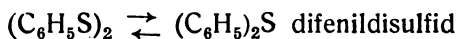
Oni su proučavali takođe mehanizam reakcije kada se uzima za sintezu rastvor sumpora u sumpor monohloridu u odnosu



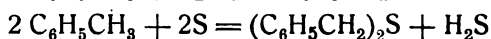
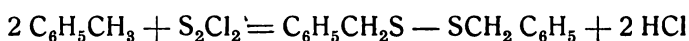
i nalaze da slobodan sumpor potstiče stvaranje tiantrena.



A. Holleman je sa svojim saradnicima proučavao uticaj vrlo malih količina aluminium hlorida na supstitucione reakcije sumpora kod aromatičnih jedinjenja i našao da i male količine aluminium-hlorida mogu menjati pravac reakcije i ubrzavati ili usporavati stvaranje sporednih proizvoda reakcije. Rezultat njihovog rada može se predstaviti sledećim jednačinama:



Sa toluolom se reakcija više komplikuje i može teći još i, na primer, po sledećim jednačinama:



O uticaju aluminiumhlorida na sumporne hloride, odnosno da li aluminiumhlorid gradi jedinjenja sa sumpornim hloridima postoji samo nekoliko podataka.

Ruff¹⁶⁾ je izdvojio jedinjenje sastava $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ koje na temperaturi od 25° gubi deo hlora, a na temperaturi 60° i deo sumpora, u obliku S_2Cl_2 , i pri tome ostaje aluminium hlorid kao tvrda suva masa sa nešto pomešanim S_2Cl_2 .

Boeseken misli da je moguće da se grade i jedinjenja $\text{AlCl}_3 \text{S}_2\text{Cl}_2$ i $\text{AlCl}_3 \text{S} \text{Cl}_2$, ali ovu tvrdnju on ničim nije dokazao. On je zapazio da se na površini aluminiumhlorida u prisustvu sumpordihlorida stvara uljasta masa neodređenog sastava.

Za vreme prvog svetskog rata, 1914—1918 god. kada je u južnoj Nemačkoj vladala epidemija šuge traženi su efikasniji lekovi. Dimetiltiantren se pokazao kao najbolji. Zbog toga se far-

¹⁶⁾ B 34, 1756 (1901).

maceutska industrija trudila da što lakše dođe do ove supstance. Na ovom putu su bili prvi Švajcarci (1920) koji su patentovali postupak za dobivanje dimetiltiantrena pod br. R. 89238. Njihov patent je bio varijanta metode po Friedel-Crafts-y samo sa tom razlikom, što su bile upotrebljene manje količine aluminiumhlorida kao katalizatora.

Nemci, odnosno *I. G. Farbenindustrie*, sa svojim patentima *DRP* 365169 (1922) i *DRP* 376718 (1923) osigurali su proizvodnju i plasman na tržištu. Godinu dana docnije bio je pušten u prodaju preparat protiv šuge pod imenom „*Mitigal*“ koji je bio označen 2—6 dimetiltiantren sa sadržajem sumpora, od 24,5—25%. Teoriski 2—6 dimetiltiantren treba da sadrži 26,2% sumpora.

Našim analizama se utvrdilo da je „*Mitigal*“ sadržavao sumpora oko 24%. Danska firma Alfred Benzon iz Kopenhagena stavila je u promet 1935 g. preparate koji su takođe sadržavali dimetiltiantren pod imenom „*Sulfotol*“ i „*Mesulfen*“. Industrijske metode proizvodnje opisane su uglavnom u patentima. Mi smo pokušali da reprodukujemo navedene nemačke patente, ali u tome nismo potpuno uspeali. Po prvom nemačkom patentu dimetiltiantren se spravlja dejstvom sumpora na toluol u prisustvu aluminiumhlorida kao katalizatora. Drugim rečima, ovaj patent se zasniva još uvek na metodi Friedel-Crafts-ove reakcije. Bitna je razlika u tome što je za dobivanje upotrebljeno znatno manje aluminiumhlorida.

Kao primer, u patentu se navode sledeće količine: 1000 gr toluola, 330 gr sumpora i 80 gr aluminiumhlorida ili 75 gr ksilola, 25 gr sumpora i 6 gr aluminiumhlorida.

Po drugom nemačkom patentu, principijelno novom, dimetiltiantren se dobiva iz toluola, sumpora i elementarnog aluminijuma kao katalizatora i uz uvođenje suve hlorovodonične kiseline u reakcioni sud. Po ovom pitanju uzima se samo oko 0,8% aluminijuma. Proizilazi, dakle, da je po ovom patentu upotrebljeno četiri puta manje aluminiumhlorida, no što zahteva propis po metodi Friedel i Crafts-a. Mi smo pokušali da reprodukujemo ovu metodu, ali nismo mogli da dobijemo navedene rezultate. Reakcija zavisi od mnogih okolnosti, a uglavnom od brzine uvođenja hlorovodonične ktseline, brzine mešanja i početne temperature. Patent u suštini nije jasan.

Saradnik farmaceutske visoke škole iz Kopenhagena H. Ramer¹⁷⁾ opisao je detaljno metode dobivanja „*Mesulfen-a*“ br.

¹⁷⁾ Dansk Tidsskrift for farmaci 2, L3 bind.

1, 2, 3, 4 koje ćemo u kratkom izvodu na ovom mestu izložiti.

Mesulfen 1 je dobiven po već poznatoj metodi Boeseken-Koning, odnosno prema osnovnim principima Friedel-Krafts-ove metode. Tehnička strana metode je razrađena do sitnica. Za sintezu se uzima 180 gr aluminium hlorida, 1150 gr toluola i 150 gr sumpornog hlorida. Reakcija ide na temperaturi od 120°. Način odvajanja dimetiltiantrena od sporednih proizvoda reakcije i način rektifikacije opisani su do detalja.

Dobivanje mesulfena br. 2 izvršeno prema propisima Cohen-Skirrow: Dati su uslovi pod kojima se priprema amalgam aluminiuma.

Metodika rada je kao u patentu za mesulfen 1. Prinos je neznatan. Po ovoj metodi dobiva se mešavina sumpornih jedinjenja koja nisu stabilna i koja na temperaturi ključanja izdvajaju sumpor.

Spravljanje mesulfena br. 3 je izvršeno prema nemačkom patentu DRP 365159, samo s tom razlikom što je primenjena aparatura, metodika i vreme kao pri sintezi mesulfena 4.

Mesulfen br. 4, građen je kao i mesulfen 3 po nemačkom patentu DRP 365169, ali s razlikom što je za dobivanje upotrebljen hemiski čist toluol sa tačkom ključanja 109—110,5°. Rame upozorava da je po ovoj metodi potrebno da se brzo radi i da se izbegne uvođenje većih količina vazduha u reakcioni sud. Prinos je nešto veći nego kod mesulfena 3. Pojednosti nisu date. Mi smo ponovili postupak za dobivanje mesulfena 4 i došli smo do zaključa da je u slučaju upotrebe čistog toluola prinos veći i da sinteza dimetiltiantrena u atmosferi azota ide posle početka reakcije lakše nego u atmosferi vazduha.

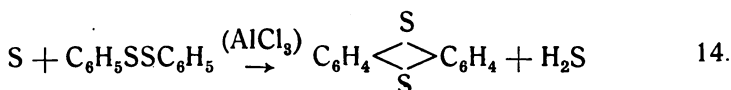
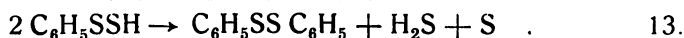
Rame definiše dimetiltiantren na sledeći način: 2—6 dimetiltiantren je jedinjenje koje se dobiva iz ulja mitigala, sulfolola i mesulfena 1, 3 i 4, po koji put, tek posle višemesečnog stajanja, izdvajanjem u vidu belih, finih kristala, Pranje se vrši pomoću petroletra, a kristalizacija iz alkohola prethodnim kuvanjem sa ugljenom. Izdvajaju se dugi igličasti kristali sa velikim indeksom prelamanja i tačkom topljenja 121—123°. Sa kvarcnom lampom ne daju istu fluorescenciju.

Mi smo reprodukovali postupke za dobivanje mesulfena 1, 2, 3 i 4 i našli smo da su sve supstance bile viskozne i više manje žuto obojene. Posle dužeg ili kraćeg stajanja od 1—5 meseci izdvajaju se kristali. Pranjem ovih kristala u petroletru i ponovnom kristalizacijom iz alkohola dobivaju se kristali sa

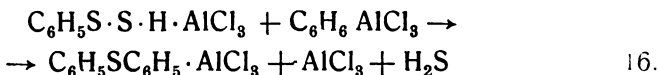
tačkom topljenja 118—124°. Procenat sumpora je u granicama teoriske vrednosti. Sa kvarcnom lampom daju različitu fluorescenciju s obzirom na metodu dobivanja, a i između kristala dobivenih po istoj metodi postoji takođe razlika.

Potrebno je da se spomene da su Gregg Dougherty i Oto Haas¹⁸⁾ svojim radovima rasvetlili mehanizam reakcije toluola i sumpora u prisustvu aluminiumhlorida.

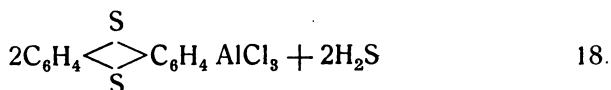
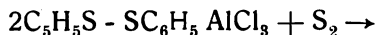
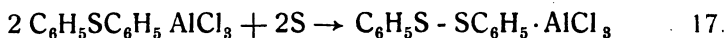
Oni zaključuju da sintezu tiantrena iz sumpora, benzola i aluminium hlrida treba tumačiti kao što pokazuju sledeće jednačine:



To znači da nije potrebno da se pretpostavi, kao što su mislili Dougherty i Hammond, da se difenildisulfid stvara od difenilsulfida i sumpora.



Za tiantren



Oni smatraju da reakcija teče preko jedinjenja koja se lakše stvaraju, kao što se vidi iz jednačina 12, 13 i 14.

Osim toga Dougherty i Hammond su u samom radu proširili oglede Baeseken-a koji se odnose na prinos.

Boeseken je pokazao da prinos $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ raste, a tiantrena opada pri povećanju koncentracije benzola, i ako je svaki put benzola bilo u priličnom višku.

U njihovom radu u cilju proučavanja mehanizma reakcije menjana je količina aluminium hlrida pri stalnoj količini ben-

¹⁸⁾ Am. Soc. 57, 117 (1935); 59, 2469 (1937). 113, 608 (1938);

zola i sumpora. Oni su došli do zaključka da višak aluminium hlorida sprečava stvaranje tiantrena, kao i da je potreban slobodan sumpor, a ne kompleks aluminium hlorida. Ovaj kompleks se verovatno gradi, i aktivan je samo pri stvaranju $(C_6H_4)_2S_2$.

Nađeni su optimalni uslovi za stvaranje tiantrena prema količini uzetog katalizatora.

U ovom pregledu izložen je i istorijat dobivanja dimetil-tiantrena kako u laboratoriji tako i u industriji.

Posle proučavanja celog ovog pitanja i posle niza izvršenih eksperimenata u vremenu 1938—1941, došli smo do sledećih rezultata:

1) Treba da se upotrebi katalizator *in statu nascendi*. Zato je potrebno da se namesto aluminium hlorida uzme elementarni aluminium. Količina katalizatora se smanjuje na 0.15%—0.2% u odnosu na toluol.

2) Treba da se upotrebi sumpor monohlorid sa sumporom. Time se omogućuje stvaranje $AlCl_3$ *in statu nascendi*.

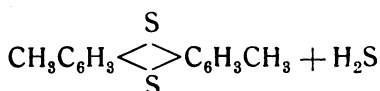
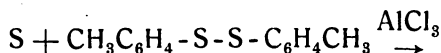
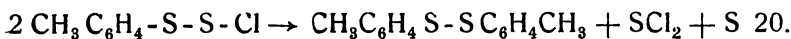
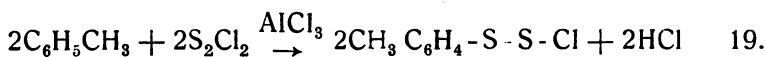
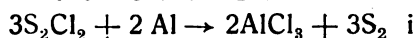
Na ovaj način se izbegava uvođenje hlorovodonične kiseline, a to je bitna razlika od nemačkog patenta DRP. 376718. Uvođenje hlorovodonične kiseline pod uslovima dobivanja po DRP. 376718 utiče negativno na tok reakcije. Vodonik koji se stvara *in statu nascendi* igra ulogu jakog redukcionog sredstva.

3) Treba brzo udaljavati hlorovodoničnu kiselinu koja se stvara u toku reakcije.

4. Treba staviti polovinu katalizatora u obliku folije od aluminiuma na samu mešalicu, a to je varijanta u pogledu metode rada.

Pri ovim uslovima dobiva se proizvod koji sadrži prosečno 25.4—25.6% sumpora, a prinos je dobar.

Reakciju možemo predstaviti sledećim jednačinama:



Oдавде proizilazi da je za prvu fazu reakcije tj. za stvaranje toluidisulfida (19) potrebno prisustvo sumpormonohlorida, a sama sinteza dimetiltiantrena vrši se iz ditolildisulfida (20) i sumpora.

Na osnovu ovih zaključaka bila je izrađena nova metoda za sintezu derivata tiantrena.

Eksperimentalni deo

a) Pripremanje aluminijuma

Aluminium ne sme da sadrži bakra, njegova čistoća je u granicama 99,6—99,7%.

Aluminium ovih osobina se može upotrebiti za katalizator sa sledećom prethodnom obradom: aluminium se pere pomoću 10% vrućeg rastvora natriumkarbonata pri energičnom mešanju, potom čistom destilovanom vodom i 3% rastvorom sirćetne kiseline. Na kraju se pere više puta destilovanom vodom, zatim alkoholom i etrom i suši. Aluminium kao katalizator upotrebljava se u dva oblika: u vidu folije i u vidu sitnih zrnaca.

Katalizator treba spremiti pred samu upotrebu.

b) Dobivanje 2,6 — dimetiltiantrena

U balon od 10 litra stavi se 5,6 litra čistog toluola tačke ključanja 109°—112° i 4 gr. aluminijuma u vidu sitnih zrnaca. Na samu mešalicu metne se još 5 gr listastog aluminijuma učvršćenog pomoću platinske žice.

Uz neprekidno mešanje (60—80 obrtaja u jednoj minuti) dodaje se oko 400 ml. sumpormonohlorida rastvorenog u 400 ml. toluola. Reakcioni sud je zagrejan prethodno na 45°. Pošto se unese sumpormonohlorid, brzinu mešanja treba smanjiti na polovinu. Posle 1—1½ časa počinje reakcija sa izdvajanjem hlorovodonične kiseline koja se najenergičnije i najbrže udaljava iz balona.

Sada se brzina mešanja povećava do 80 obrtaja u jednoj minuti. Temperatura reakcione smese ne sme da pređe 45°. U slučaju potrebe reakcioni sud se hladi pomoću leda. Burna reakcija traje desetak minuta. Kada je ona završena, temperatura se povećava do 85°—90° i reakciona smeša ostaje na ovoj temperaturi dok se ne završi izdvajanje hlorovodonične kiseline i vodoniksulfida.

U tom vremenskom razmaku dodaju se nove količine sumpormonohlorida po 70—100 ml. svega 1.300 ml., a ukupno se,

dakle, u reakcionim sudovima unosi 1.700 ml. sumporomonohlorida. Ovo dodavanje traje oko 2—2½ časa.

Prestanak izdvajanja hlorovodonične kiseline i sumporovodonika pokazuju kraj reakcije.

Zatim se reakcionim sudovima zajedno sa sadržajem ostavi da se ohladi do obične temperature, a to traje oko 12 časova.

Ohladjeni reakcionim proizvod razlaže se ledenom vodom pri čemu treba jako mešati i stalno dodavati leda. Posle toga se rastvor 1—2 puta propere hladnom a zatim vrućom vodom, pa se ova smeša cedi, da bi se udaljili poslednji tragovi aluminium-hlorida i drugo.

Procedeni proizvod se prvo pere 5% rastvorom natriumhidroksida, zatim 5% rastvorom natriumsulfida i na kraju destilovanom vodom.

Posle odvajanja, proizvod se suši sa kalciumhloridom. Odvajanje toluola od reakcionog proizvoda vrši se destilacijom u vakuumu od 14—16 mm na temperaturi 50—55°. Destilacija sumpornih jedinjenja koja dolaze u obzir kao lekoviti proizvod vrši se u vakuumu 1—3 mm Hg i temperaturi 165—190°. Destilat se zatim pere rastvorom natriumsulfida i destiliše se pregrejanom parom da bi se odstranili tragovi tiokresola. Potom se suši sa kalciumhloridom i eventualno se još jednom destiluje u vakuumu pod istim uslovima.

Karakteristike ovog proizvoda date su u sledećoj tab. (1). Navedeni brojevi ne predstavljaju prosečne rezultate iz više operacija, već jedan ogled koji je bio najbliži prosečnim vrednostima.

Tab. 1.

	Destilacija u vakuumu 1—3 mm Hg		Spec. tež. na 15° C.	E° Viskozitet na 50°	% S.
	Temperatura	%			
I	130—140	2 (2)	1.0741	1,25	15.81
II	140—150	1 (3)	1.0821	1,28	15.90
III	150—160	1,5 (4,5)	1.1572	1,50	17,41
IV	160—170	2,5 (7)	1.1631	2,22	21.90
V	170—180	1,5 (8,5)	1.1774	2,41	22.93
VI	180—185*)	79 (87,5)	1.2147	5,72	25.98
VII	185—190	9 (96,5)	1.2136	5,75	25.79
VIII	190—195,	0,5(97)	—	—	—
IX	preko 195—	—	—	—	—

*) Dimetiltiantren ključa na temperaturi 180—186°.

Frakcija koja predestiluje na 183—188° pod 1—3 mm pritiska sadrži sav 2,6 dimetiltiantren. Ponovnim čišćenjem ove frakcije propirajući je natriumsulfidom, vodom i apsolutnim alkoholom na običnoj temperaturi dobiva se 2—6 dimetiltiantren sa sadržajem sumpora od 26.16%. Posle stajanja od 3—5 meseci izdvajaju se žuti kristali tačke topljenja 120—124°, ali veći deo kristalizata ima tačku topljenja 122,8° (određena pod mikroskopom). Dobiva se oko 75—80% dimetiltiantren računato na toluol. Toluol se uzima u višku oko 15%.

c) Dobivanje 2, 3, 6, 7-tetrametil-tiantrena

Ovo jedinjenje dobiveno je po već opisanoj metodi pod (b). Uzeto je 6,2 litra ortoksilola Merck a količine ostalih jedinjenja su ostale nepromenjene. Zagrevanje se vrši do 100° mesto do 85—90°, kako je to bilo pri dobivanju 2,6-dimetiltiantrena.

Odvajanje ksilola koji nije stupio u reakciju vrši se destilacijom u vakumu od 12—15 mm. Destilacija sumpornih jedinjenja — proizvoda same reakcije — vrši se u vakumu od 1—3 mm Hg na temperaturi 175—205°.

Tab. 2.

Broj	Destilacija u vakumu		Sp. tež. na 15° C	E°	
	Temperatura	%		Viskozitet na 50°	% S
1.	130—175	8	1.1762	2,27	18.92
2.	175—185	10.5	1.2002	3.21	21.32
3.	185—195	12	1.2211	3.90	21.68
4.	195—200	89,8	1.2402	6.91	23.45
5.	200—205	97.2	1.2400	6.87	23.40

2, 3, 6, 7-tetrametiltiantren ključa u vakumu od 1—3 mm Hg. na temperaturi 197—202°.

Čišćenje se vrši na isti način, kao što je opisano pod (b). Kristali imaju tačku topljenja 125—128°.

Po ovoj metodi je takođe dobiven 2, 4, 6, 8-tetrametiltiantren, ali su podaci uništeni u toku rata za vreme bombardovanja Beograda aprila 1944 god.

Dobivanje naft-tiantrena

Ovo jedinjenje dobiva se na isti način kako je to već opisano pod b.

Uzete količine su: 500 gr. naftalina, 2 gr aluminium i 155 ml sumpormonohlorida. U početku reakcije ovaj rastvor se zagreva od 30—35° i pri prvim znacima same reakcije (izdvajanje kise-

line) potrebno je reakcioni balon naglo hladiti do 10° . Na ovoj temperaturi je potrebno ostaviti reakcioni smešu sve dok traje burna reakcija. Posle se rastvor zagreva do 85° . Reakcija se završava na temperaturi 120° . Prestanak izdvajanja HCl i H_2S je znak završetka reakcije.

Sadržina reakcionog balona pre nego što ne očvrstne izručiti se u vodu uz energično mućkanje. Posle odvajanja vode, reakcioni proizvod rastvara se u hloroformu ili toluolu i cedi se od aluminium-hidroksida, i ostalog. Nepromenjeni naftalin se odvaja pomoću petroletra. Čist naft-tiantren se dobiva ponovnim rastvaranjem u hloroformu i kristalizacijom iz vrućeg apsolutnog alkohola. Dobiveno je 455 gr. Nađeno je da naft-tiantren sadrži 20.12% sumpora, a teoriski treba 20.27% . Ostali podaci su uništeni u toku rata.

e) Sinteza fenantren-tiantrena

Primenjena je ista metoda kao i za sintezu već opisanih jedinjenja. Uzima se za sintezu 180 gr fenantrena, 85 ml sumpor-monohlorida i 1 gr aluminiuma. Rastvor se zagreva do 35° i čim počne reakcija naglo se hladi do 5° . Po završetku reakcije, balon se zagreva do 60° i reakciona smesa meša se na ovoj temperaturi u toku 4 časa, a sama reakcija se dovršava na temperaturi $95-100^{\circ}$. Proizvod se čisti vrućom vodom i hloroformom (toluolom) onako kako je to već opisano kod naft-tiantrena. Na vazduhu menja boju. Dobiveno je 170 gr. Proizvod sadrži sumpora 15.22% (teoriski 15.40%). Ostali podaci su uništeni u toku rata.

f) Sinteza antracen-tiantrena

Primljena je ista metoda i za dobivanje antracen-tiantrena s tom razlikom što reakcija počinje na običnoj temperaturi. Potrebno je energično mešanje i naglo snižavanje temperature do 2° na kojoj se temperaturi produžava mešanje u toku 3 časa, pa se postupno dovodi na običnu temperaturu. Posle se zagreva postepeno do 140° na uljanom kupatilu sve dok cela masa ne pređe u tečno stanje. Zatim se zagrevanje vrši do 165° na kojoj temperaturi se završava reakcija. Čišćenje se vrši na način opisan kod naft-tiantrena. Dobiveno je 182 g. antracen-tiantrena.

Jedinjenje sadrži 14.8% sumpora (teoriski 15.40%). Ova supstanca boji kožu postojanom žutom bojom. Ostali podaci su uništeni u toku rata.

d) Druge katalitične supstance

Za sintezu pomenutih jedinjenja, kao i drugih, na primer meztitlena, upotrebljeni su bili i drugi katalizatori, na primer CaCl_2 , Sn, Sb, As, Sb_2S_3 itd. u uslovima opisane metode pod (v).

Izvod

1. Data je opšta metoda za dobivanje derivata tiantrena, nafttiantrena, antracientiantrena i fenantrentiantrena. Ta metoda se osniva na upotrebi aluminium hlorida u *statu nascendi* kao katalizatora.

2. Primenjene su nove katalitičke supstance za sintezu jedinjenja tipa tiantrena.

Résumé

Les composés sulfurés du toluène des xylenes, du naphtalène, du anthracène et du phénanthrène analogues au type de la série thiantrénique

par

A. F. Damanski et K. D. Kostić

1. On donne une méthode générale pour obtenir les dérivés de la thianthrène, de la naphtanthrène, de l'anthracène-thianthrène et de la phénanthrène-thianthrène. On y emploie comme catalyseur le chlorure d'aluminium à l'état naissant.

2. On a trouvé des nouveaux catalyseurs pour la synthèse des dérivés du type thianthrène.

Процес сагоревања лигнита

од

А. Косицког

Испитивања процеса сагоревања лигнита у гвозденим пећима са периодичним ложењем*), употребљавајући апарат „Orsat“ за одређивање садржаја CO_2 , O_2 и CO у продуктима сагоревања, показала су, да коефицијент преноса топлоте за грејну површину пећи има сувише велику вредност. Истраживањем смо утврдили, да је оваква велика вредност коефицијента преноса топлоте последица нетачног одређивања губитка топлоте од несагорелих гасовитих састојака продуката сагоревања.

За тачно одређивање овог губитка потребно је познавање потпуне анализе продуката сагоревања у току целог периода сагоревања лигнита. Да би задовољили овај услов, за контролу процеса сагоревања лигнита у ложишту вертикалне гвоздене пећи, био је примењен следећи начин:

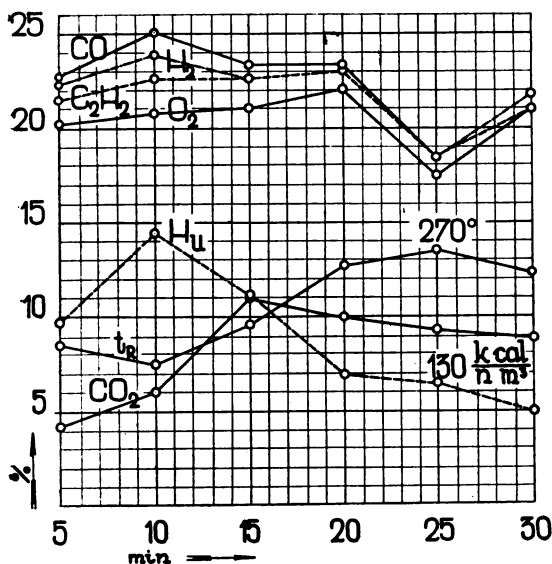
Огледом је био утврђен интервал времена сагоревања одређене количине лигнита при неким сталним условима, т. ј. при неким усвојеним вредностима јачине промаје и температуре излазних продуката сагоревања. Као интервал времена сагоревања узето је време између два узастопна убацивања у ложиште подједнаких количина лигнита у комадима одређених димензија. Ложење је вршено на такав начин да температура продуката сагоревања, при излазу из пећи, на крају периода сагоревања не падне испод унапред усвојене температуре. На овакав начин одређени интервал времена, подељен је на подједнаке размаке. У почетним моментима ових размака времена узимане су пробе за анализу продуката сагоревања.

*) Испитивање рада пећи за лигнит извео сам уз помоћ инж. М. Лукића у Машинској лабораторији Техн. фак. по жељи Планске комисије НРС. Изражавам моју дубоку захвалност проф. др. инж. П. Тутунџићу за дозволу рада у лабораторији, за савете и упутства, а доцентима, асистентима и свему персоналу лабораторије за помоћ у току рада.

Пробе продуката сагоревања за анализу узимане су из чунка који везује пећ са димњаком, непосредно иза пећи. За узимање проба служила је гвоздена цевчица са унутарњим пречником од 10 мм. Ради узимања пробе дуж целог пречника чунка, била је гвоздена цевчица, постављена попречно у чунак. Ова цевчица имала је рупе са једне стране, пречника 6 мм., у растојању 8 мм. једна од друге. Поред цевчице за узимање проба био је намештен термоелеменат за мерење температуре продуката сагоревања и намештена цевчица за мерење јачине промаје. Пробе за анализу узимане су пипетом запремине преко 300 мл. При узимању пробе бележено је време, температура продуката сагоревања и јачина промаје.

Анализа продуката сагоревања вршена је не на лицу места узимања проба, већ у лабораторији.

Анализе су показале, да највећи губитак топлоте, од несгорелих саставних делова у продуктима сагоревања, настаје при минималној температури продуката сагоревања између два уза стопна ложења. Другим речима, при овој температури топлотна моћ продуката сагоревања је максимална. Извршено је преко 150 анализа.



Сл. 1

Сл. 1 показује промену састава продуката сагоревања, њихову топлотну моћ (H_u) и температуру (t_r), између два уза стопна ложења. Из сл. 1 јасно се види, да узимање случајних проба продуката сагоревања даје потпуно погрешне претставе о сагоревању лигнита. Одређивање садржаја само CO и H_2 у продуктима сагоревања није довољно за одређивање губитка топлоте у продуктима сагоревања.

За добијање стварних величина губитака топлоте од несгорелих саставних делова у продуктима сагоревања потребно је

као што је већ казано, вршити потпуну анализу ових продуката, тј. одређивати у њима садржај: CO_2 ; C_mH_n ; O_2 ; CO ; H_2 и осталих угљоводоника.

Одређивање CO апсорпцијом много олакшава извршење анализе, јер много упрошћује одређивање угљоводоника и водоника, у коме случају је потребно решавати не три, већ две једначине. После сагоревања пробе неопходно је одредити само садржај CO_2 и промену запремине Δv .

Количине угљоводоника и водоника одређују се из образаца добивених из услова сагоревања ових гасова. На пример: у случају присуства ацетилена и водоника у продуктима сагоревања, њихове количине се одређују из образаца:

$$\text{C}_2\text{H}_2 = \frac{b}{2}$$

$$\text{H}_2 = \frac{2}{3} \Delta v - \frac{b}{2}$$

У случају метана и водоника

$$\text{CH}_4 = b$$

$$\text{H}_2 = \frac{2}{3} \Delta v - \frac{4}{3} b$$

где су: b — количина CO_2 после сагоревања пробе

Δv — промена запремине после сагоревања пробе.

Проучавање потпуних анализа продуката сагоревања лигнита показује да се у продуктима сагоревања богатим угљоводоникима не мења само однос саставних делова, већ да се стално мењају и саставни делови у току процеса сагоревања. Из овога се може закључити, да лигнит у току процеса сагоревања непрекидно мења свој састав.

Познато је да се сва чврста горива при загревању распадају на два неједнака дела и то: на гасовити и чврсти део. Гасовити део зове се испарљиви, а чврсти део коксов остатак горива или кокс.

На основу класификације чврстог горива коју је извршио Schulte¹⁾ види се да је лигнит Југославије најмлађе минерално гориво*), јер садржи од 50 до 72% испарљивих делова у сагоривој супстанци. Издвајањем испарљивих делова из лигнита при

¹⁾ Fr, Schulte, Z, V. D. I. 941 (1925).

*) Не узимајући у обзир тресет.

загревању у ложишту, врши се обогаћење чврстог остатка чврстим угљеником, тј. лигнит у ложишту трпи процес вештачког угљенисања, који се завршава стварањем кокса из лигнита. Другим речима у различитим тренутцима периода сагоревања, лигнит се нарочито мења, али се све време његов квалитет, као горива, повећава и непрекидно удаљава од свог првобитног састава.

Услед тога, што се при дестилацији лигнита дешава и издвајање кисеоника, то садржај слободног кисеоника у продуктима сагоревања не дозвољава одређивање вишка ваздуха на уобичајени начин.

Због тога што су гориво — лигнит — у моменту узимања прве пробе продукта сагоревања за анализу и гориво у моменту узимања последње пробе за исти циљ потпуно различити, а то важи и за све остале пробе, то је тачно одређивање количине продукта сагоревања могуће само непосредним мерењем.

Сасвим формално — условно — количина сувих продуката сагоревања за један килограм горива може се одредити на основу биланса угљеника по једначини:

$$V_1'' = \frac{C}{0,5 (CO_2 + CO + CH_4 + \sum m C_m H_n) + r} \text{ nm}^3/\text{kg}$$

где су:

C — количина сагорелог угљеника kg/kg

CO₂; CO; CH₄; C_mH_n m³

r — садржај угљеника у катрану и чађи kg/nm³

Количина влажних продуката сагоревања је:

$$V_{1b}'' = V_1'' + \left[(H - V_1'') \cdot \frac{H_2 + 2CH_4 + \sum \frac{n}{2} C_m H_n}{12} \right] \cdot 9 + \\ + \omega + \varphi x' \cdot n \cdot L_{\min} \left] \frac{4}{3} \frac{\text{nm}^3}{\text{kg}} \right.$$

где су: H — садржај водоника у гориву kg/kg

φ — степен влажности ваздуха

x' — количина вод. паре у засић. ваздуху kg/nm³

n — коефицијент вишка ваздуха

L_{min.} — минимална количина ваздуха за потпуно сагоревање горива nm³/kg

$$n = \frac{V_1''}{L_{\min.}}$$

Све овде изнето односи се не само на лигнит, већ и на све врсте младога горива и има утолико већи значај уколико је гориво удаљеније од завршетка процеса угљенисања.

Свако младо гориво, услед сталних јаких промена свог састава у току процеса сагоревања, не само што се да тешко рационално искористити, него и тражи неуобичајене начине контроле процеса сагоревања.

Извод

Младо гориво при сагоревању у ложишту пролази кроз фазе вештачког процеса угљенисања. Број ових фаза утолико је већи, уколико је гориво млађе. Гориво стално мења свој састав. Због тога није могуће одредити количину продуката сагоревања из њихове анализе и анализе првобитног горива. Количина продуката сагоревања може се тачно одредити само непосредним мерењем, у случају ложишта са периодичним ложењем.

Продукти сагоревања садрже сем CO_2 и O_2 , не само CO него и водоник и угљоводонике. Услед тога ради одређивања губитака топлоте у излазним гасовима потребно је познавање тачне анализе продуката сагоревања и узимање проба за анализу у одређеним моментима процеса сагоревања.

Лабораторија за Техн. анализу гасова при Заводу за физичку хемију и електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

28-XII-1947 год.

Выводы

Процесс сгорания лигнита

Александар И. Косицки

На основании данных, полученных из исследований сгорания лигнита в железных домашних печах, можно прийти к заключению:

Молодое топливо при сгорании в топке проходит через ряд фаз искусственного процесса углеобразования. Число этих фаз тем больше, чем топливо моложе. Топливо непрерывно изменяет в топке свой состав и тем сильнее, чем оно моложе. Поэтому невозможно определить количество продуктов сгорания, из их анализа и анализа топлива. Определить точно количество продуктов сгорания возможно только непосредственным измерением, если топка с периодической загрузкой топлива.

Так как продукты сгорания содержат кроме CO_2 и O_2 еще не только CO , но водород и углеводороды, то ради определения потери теплоты в отходящих газах, необходимо знать точный анализ продуктов сгорания и брать пробы газов для анализа в определенные моменты процесса сгорания.

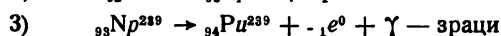
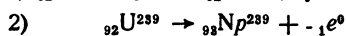
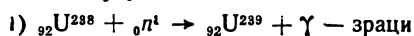
Лаборатория технических газовых анализов при Институте Физической химии и Электрохимии Технического факультета белградского Университета.

23-XII-1947 год.

РЕФЕРАТИ

Хемија плутонијума

Плутонијум су открили Seaborg, Mc Millan, Kennedy и Wahl крајем 1940 године, бомбардовањем U-238 неутронима у циклотрону. U-238 прелази у U-239, који емитује β -честице и после 23 минута се претвара у Np-239. Np-239 такође емитује β -честице и после 2,3 дана прелази у Pu-239, који је прилично стабилан елемент. Он емитује α -честице и полупериод распадања му је 24000 година.



До краја 1943 године добило се свега 1 милиграм плутонијума бомбардовањем у циклотрону. Веће количине плутонијума могле су се добити тек кад су саграђена постројења за добијање атомске енергије у којима су употребљене т. зв. ланчане реакције.

Утврђено је да је плутонијум тро-, четворо- и шесто-валентан. Хемију плутонијума су испитали B. G. Harvey, H. G. Neal, A. G. Maddock и E. L. Rowley. Добијен је велики број једињења плутонијума и многима су одређене њихове особине. Испитивања су вршили са око 5 мг Pu-239, који је био екстрахован из уранијума после бомбардовања овог последњег помоћу неутрона. Раствори, које су употребили за испитивања, били су или „концентрације трагова“ или око 1 mg/ml плутонијума; ова последња испитивања су се вршила микрохемиским методама.

G. T. Seaborg и A. G. Wahl су још 1941/42 године испитивали хемиске особине елемената 93 и 94 употребљавајући количине 10^{-7} до 1 μg а концентрације 10^{-5} до 10^{-6} моларне. Експериментално су доказали да се нижевалентни плутонијум-јон споро оксидише, односно вишевалентни јон споро редукује, док су одговарајуће реакције за нептунијум релативно брзе. Растворна и нерастворна једињења тровалентног и четворовалентног плутонијума и нептунијума врло су слична једињењима актинијума, торијума и четворовалентног уранијума.

Harvey и сарадници испитивали су плутонијум у сва три његова позната валентна стања. Према благој оксидацији, као и редукцији, показало се, да је плутонијум најстабилнији као четворовалентан. Плутонијум, као и уранијум, је базни елемент и припада т. зв. серији прелазних елемената.*)

Мерења оксидационо-редукционог потенцијала показала су, да је тровалентни плутонијум-јон много слабије редукционо средство него тровалентни уранијум-јон (уранијум ослобађа водоник из воде). Четворовалентни плутонијум-јон може се редуктовати у тровалентно стање помоћу четворовалентног уранијум-јона.

*) Гласник хемиског друштва, 11, [3-4], 104, (1940—46).

У воденим растворима четворовалентни плутонијум може да се редукује у тровалентни помоћу сумпор-диоксида, хидроксиламин-хидрохлорида, урано-јона, хидрацин-хидрохлорида, јодид-јона, електролитички на платинској катоди или мућкањем раствора хлорида са живом.

Реакција са сумпор-диоксидом тече полако на собној температури, али у врућим растворима иде до краја отприлике после 5 минута. Редуција четворовалентног плутонијума помоћу јодид-јона је такође нешто спорија на собној температури и у растворима сулфата и хлорида. Аутори сматрају да титрација ослобођеног јода није подесна метода за одређивање плутонијума у пракси.

Оксидација тровалентног плутонијума помоћу атмосферског кисеоника прилично је брза. Раствори соли тровалентног плутонијума се потпуно оксидишу у соли четворовалентног плутонијума, ако се 2—3 пута испаре до сува у отвореном суду на ваздуху. Раствори тровалентног плутонијума су стабилни у инертној атмосфери. Калијум-перманганат у киселим растворима квантитативно оксидише тровалентни плутонијум у четворовалентни на собној температури, а на 60° С плутонијум се оксидише у шестовалентни.

Употребом концентрације „трагова“ утврђено је да врућ калијум-перманганат, калијум-дихромат, соли сребра, оксидишу четворовалентни јон плутонијума у шестовалентни.

Употребом концентрација од око 1 mg/ml четворовалентни плутонијум-јон је оксидисан у шестовалентан помоћу калијум-перманганата у врућем киселом раствору, помоћу врућег натријум-персулфата, сребро-нитрата на собној температури или помоћу врућег раствора бромата, који садржи азотну киселину.

Шестовалентни плутонијум-јон се редукује у тро- и четворовалентан помоћу сумпор-диоксида, феро-цијанид-јона и водоник-супероксида. Последња реакција се компликује накнадном реакцијом између водоник-супероксида и четворовалентног плутонијум јона, при чему настаје талог плутонијум-супероксида.

Једињења тровалентног плутонијума. — Раствори соли тровалентног плутонијума су светло-плави. Сулфат, хлорид и перхлорат се лако растварају у киселинама. Додатком вишка амонијум-хидроксида издваја се као прљаво-плави талог плутонијум-хидроксид. Он се лако раствара у разблаженим киселинама, при чему настају раствори соли тровалентног плутонијума.

Плутонијум-трифлуорид је нерастворан у разблаженим киселинама и „трагови“ тровалентног плутонијума могу да се издвоје из раствора заједничким таложењем са лантан-флуоридом (који је овде носилац талог) у присуству флуороводоничне киселине.

Плутонијум може да се таложи, и то само 75%, на лантан-оксалату као носиоцу талог у присуству хидроксиламин-хидрохлорида, који спречава оксидацију тровалентног плутонијума. Плутонијум се може одвојити од носиоца талог, тј. од лантан-оксалата, испирањем са врућим раствором амонијум-оксалата; на обичној температури, међутим, не може да се одвоји.

Са ацетатним пуферима, рН 3,5 и 5,6, нађено је да се четворовалентни плутонијум много боље може издвојити из раствора на бизмут-

оксихлориду, него што је случај са тровалентним плутонијумом. Јони четворовалентног плутонијума много се лакше хидролизују у раствору него тровалентни плутонијум-јони. Увек треба радити у киселим растворима, иначе настају губици у плутонијуму услед адсорпције на стаклу.

Тровалентни плутонијум не може да се издвоји из раствора заједничким таложењем са цирконијумом и једним од типичних реагенса за четворовалентни плутонијум-јон, као што су фенил-арсинска киселина или *m*-нитробензојева киселина. На овај начин може да се одвоји тровалентни плутонијум од четворовалентног.

Једињења четворовалентног плутонијума. — Раствори соли четворовалентног плутонијума су бледо-ружичасти, изузетак је нитрат, чији су раствори зелени.

Жарењем нитрата, јодата или хидроксида четворовалентног плутонијума на око 500—600° настаје тамно-смеђи оксид PuO_2 . Ако се добије благим жарењем лако се поново раствара у врућој концентрованој сумпорној или азотној киселини. Ако се жари на светло-црвеном усијању, лако се раствара само у калијум-хидросулфату загрејаном на тамно-црвеном усијању.

Плутонијум-хидроксид се таложи из раствора соли четворовалентног плутонијума додатком амонијум-хидроксида. То је бледо-зелена желатинозна супстанца, која се врло лако може изцентрифуговати. Ово је један од најпогоднијих начина за издвајање плутонијума из раствора. Пошто се испере са разблаженим амонијум-хидроксидом и суши на 100°, хидроксид се лако раствара у *N*-минералним киселинама, али лакше у азотној него у сумпорној или хлороводоничној киселини.

Када се водоник-супероксид дода киселом раствору соли четворовалентног плутонијума, настаје црвенкасто-смеђа боја и затим се полако издваја волуминозан талог, чији састав није био одређен. Таложење је најпотпуније у границама pH 3-4,5.

Сличан се талог добија додатком водоник-супероксида растворима шестовалентног плутонијум-јона, само је таложење спорије него из раствора соли четворовалентног плутонијума. Аутори претпостављају да је пероксид једињење четворовалентног плутонијума и да водоник-супероксид редукује шестовалентни плутонијум. На основу овога, плутонијум-пероксид је сасвим друкчији од уранијум-пероксида (перуранска киселина). Нерастворан је у растворима натријум-хидроксида и вероватно да није пер-киселина. Пероксид се раствара у концентрованој азотној киселини, при чему се развија кисеоник, а настаје светло-плав раствор. Кад се овај раствор загреје, настаје знатан губитак кисеоника, при чему постаје бледо-зелени раствор нитрата четворовалентног плутонијума. Пероксид се може растворити у 6% раствору сумпорасте киселине.

Однос плутонијума према пероксидном кисеонику у пероксиду био је одређен титрацијом помоћу перманганата; нађено је да би формула пероксида могла бити $\text{PuO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{SO}_4$. Претпоставља се да је суви пероксид другог састава од првобитно добивеног талоба.

Флуорид четворовалентног плутонијума врло добро се таложи заједно са лантан-флуоридом. Таложење плутонијума на лантан-флуориду је потпуно, када је количина таложеног лантана већа од количине ра-

створеног плутонијума. Таложeње плутонијум-флуорида у отсуству носиоца талога било је несигурно.

Испаравањем раствора четворовалентног плутонијума, добивених дејством сумпорне киселине на хидроксид или сумпорасте киселине на пероксид у присуству сумпорне киселине, затим загревањем да би се уклонила слободна сумпорна киселина, добија се као прах безводни сулфат четворовалентног плутонијума бледо-ружичасте боје. Исто се једињење добија када се оксид PuO_2 испарава до сува са сумпорном киселином. Безводна со је растворна у разблаженим минералним киселинама и раствори су бледо-ружичасто обојени; разблажени раствори у сумпорној киселини су мета-стабилни и понекад стајањем добије се талог црвено-смењих кристала.

Раствор нитрата у азотној киселини је зелен. Хидратисани чврсти нитрат се лако раствара у нитро-метану.

Плутонијум-јодат, $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$, добија се као сасвим бледо-ружичаст волуминозан талог, ако се растворима соли четворовалентног плутонијума дода једна киселина или раствор неког јодата. Лако се раствара у 6% сумпорастој киселини, при чему настаје раствор тровалентног плутонијум јона.

Четворовалентни плутонијум се из киселих раствора врло добро талози заједно са цирконијум-фениларсинатом; погодни су и јако кисели раствори. У присуству редукционих средстава плутонијум се уопште не талози заједно са цирконијум-фениларсинатом, па се сматра да је фениларсинат тровалентног плутонијума растворан.

Четворовалентни плутонијум може да се талози на цирконијум-*m*-нитробензоату. Плутонијум се уопште не талози у присуству редукционих средстава, па су аутори закључили да је *m*-нитро-бензоат тровалентног плутонијума растворан.

Једињења шестовалентног плутонијума. Амонијум-плутонат може да се добије додатком амонијум-хидроксида врућем раствору неке соли плутонијума, који се претходно оксидише у шестовалентни помоћу сребро-нитрата. Плутонат је жуто-смењ талог; састав му није био одређен.

Због сличности између хемије плутонијума и уранијума у њиховом шестовалентном стању, аутори су употребили изразе „плутонат“ и „плутонил“ за једињења шестовалентног плутонијума.

Шестовалентни плутонијум се не талози на лантан-флуориду у вишку флуоро-водоничне киселине, супротно од четворовалентног плутонијум-јона. На основу овога плутонијум се може лако одвојити од лантана.

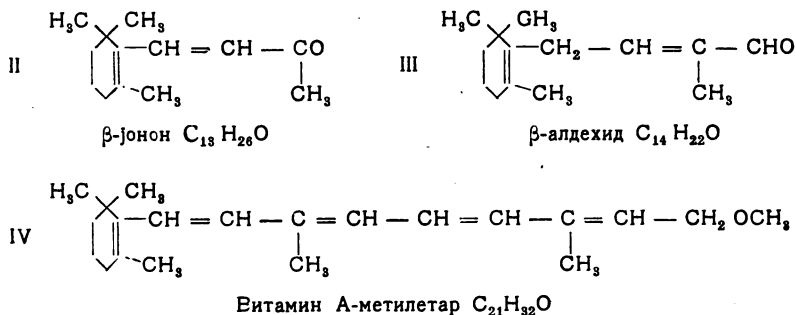
Амонијум-плутонат се лако раствара у азотној киселини дајући наранџаст раствор, вероватно плутонил-нитрат, $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$. За мање вредности рН раствор је ружичаст, а с повећањем рН постаје све више наранџаст. Етил-етар и нитро-метан екстрахују плутонијумнитрат из водених раствора засићених са амонијум-нитратом.

Додатком раствора натријумацетата мешавини раствора плутонил-и амонијум-нитрата (добивеног растварањем амонијум-плутоната у азотној киселини) полако се таложe кристали, вероватно натријум-плутонил-ацетат, слично натријум-уранил-ацетату, само су ови кристали бледо-црвенкасто љубичасти.

су многобројни покушаји синтезе витамина А при чему је скоро без изузетка β -јонон (II) употребљаван као полазна супстанца. Објављен је низ саопштења о успеху синтезе на основу физичко-хемијских налаза. Али ови су успеси морали бити оповргнути на основу накнадног биолошког испитивања, која је уствари једина специфична метода за одређивање витамина А²⁾.

Године 1937 саопштили су R. Kuhn и C. Morris да им је успело да добију неколико милиграма једног синтетичког продукта који садржи 7,5% витамина А. Њихова синтеза, међутим, у пркос многобројних покушаја, није се никако могла репродуковати. I. M. Heilbron³⁾ и сарадници пошли су новим путевима 1942 године, јер су као међупродукт увели β -алдехид $C_{14}H_{22}O$ (III). У низу радова са специјално одабраним супстанцама, успело је овим истраживачима да поставе сигурну основу за синтезу витамина А.

Полазећи од алдехида $C_{14}H_{22}O$ (III), пре две године, извели су синтезу а затим и пречишћавање витамин А-метилетра (IV) O. Isler, W. Huber, A. Ronco и M. Kofler⁴⁾. Ова би се синтеза могла шематски приказати, према начину изградње угљениковог низа, помоћу бројева $C_{13} \rightarrow C_{14} \rightarrow C_{20}$. Прво је β -јонон $C_{13}H_{20}O$ (II) преведен у алдехид $C_{14}H_{22}O$ (III) а затим овај повезан са метилетром једног угљениковог низа од 6 чланова т. ј. са 1-метокси-3-метилпентенином (в. XII).



Витамин А-метилетар има пуну биолошку вредност. Неколико месеци доцније N. A. Milas описао је добијање нечистих препарата витамин А-метилетра. Ускоро потом објавили су холандски хемичари I. F. Arens и D. A. van Dorp синтезу „витамин А-киселине“, која такође

²⁾ За биолошко одређивање витамина А у природном материјалу разрађена је метода одређивања пораста младих пацова, Ове животиње ослабе ако не добијају витамин А, а сем тога настаје обољење њихових очију, ослепе и угину. Разрађене су и две физичке методе за одређивање витамина А. Оне почивају на опажању да сви концентрати дитамина А показују у пољу ултра-љубичастог спектра абсорпциони максимум код 328 ми и да они дају са SbCl_5 карактеристично плаво обојење, т. зв. Carr-Price-ову реакцију са абсорпционим максимумом код 620 ми.

³⁾ J. Chem. Soc. London, 1948, 386.

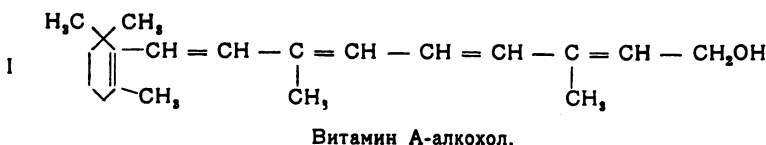
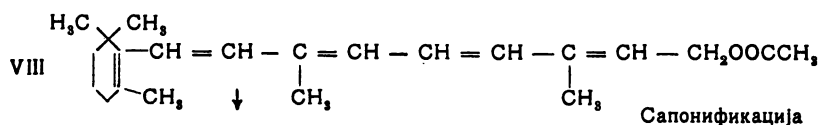
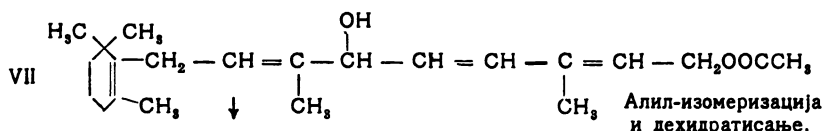
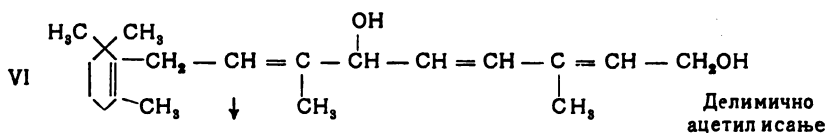
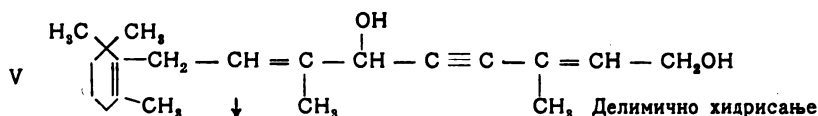
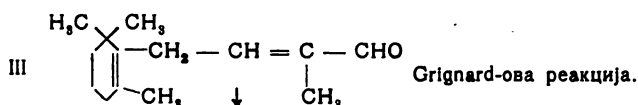
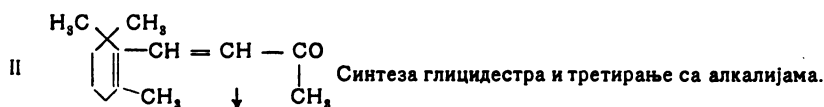
⁴⁾ Helv. Chim. Acta 30, 1911 (1947).

има биолошку вредност. Овај сасвим други начин тока синтезе могао би се шематски приказати, према начину изградње угљениковог низа, помоћу бројева $C_{13} \rightarrow C_{17} \rightarrow C_{18} \rightarrow C_{20}$. По већ раније познатом принципу изградње угљениковог низа $C_{13} \rightarrow C_{17} \rightarrow C_{18} \rightarrow C_{20}$, Agens и van Dorp су синтетизовали витамин А-алдехид. Редукцијом алдехида, и помоћу хроматографије, они су добили препарат који садржи 35% витамин А-алкохола.

Овде износимо шематски приказ синтезе витамин А-алкохола које су O. Isler, W. Huber, A. Ronco и M. Kofler остварили.

Синтеза витамин А-алкохола

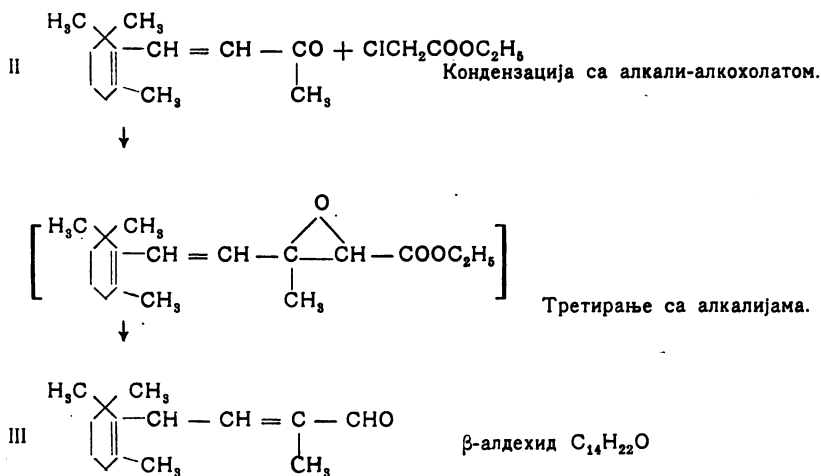
($C_{13} \rightarrow C_{14} \rightarrow C_{20}$)



Помоћу синтезе глицидестра и третирањем са алкалијама преводи се β -јонон (II) у β -алдехид $C_{14}H_{22}O$ (III). Овај се потом помоћу Grignard-ове реакције везује са 1-окси-3-метилпентенином C_6H_8O (XII). Добивени продукт кондензације $C_{20}H_{30}O_2$ (V) садржи у угљениковом скелету (витамина А) три двогубе и једну трогубу везу. Делимичним хидрисуњем уведе се 1 мол водоника у трогубу везу (VI). Делимичним ацетилисањем естерификује се диол $C_{20}H_{32}O_2$ (VI) у крајњој хидроксилној групи. Оксациацетат (VII) садржи 4 двогубе везе, од којих су само 2 међусобно коњуговане. Алил-изомеризацијом и увођењем једне нове двогубе везе помоћу дехидратисања, добија се најзад систем од 5 међусобно коњугованих двогубих веза. Међупродукт VIII одговара витамин А-ацетату. Он има пуну биолошку вредност. Помоћу алкалне сапонификације из њега се најзад добија витамин А-алкохол (I).

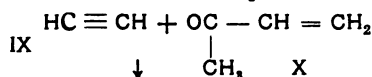
Поједине етапе реакција теку на следећи начин:

Добијање алдехида $C_{14}H_{22}O$ из β -јонона (Етапа 1.)

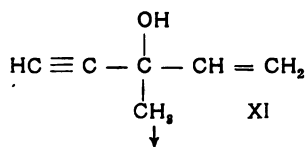
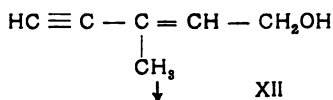


У првој етапи кондензује се β -јонон (II) са естром хлорсирћетне киселине до естра глицидне киселине. Продукт синтезе глицидестра се сапонификује и декарбоксилише, при чему се двогуба веза у α , β -положају помера ка алдехидној групи. Овај ток реакције је већ више пута описан. Н. Lindlar је у току рада сасвим неочекивано утврдио да је естар глицидне киселине врло осетљив на топлоту (загревање) и да се чиста глицидна киселина, добијена сапонификацијом естра, већ у алкохолном раствору алкалија разлаже до алдехида. Стога се избегава, супротно свим ранијим радовима, свако загревање при кондензацији и при третирању са алкалијама. Принос алдехида $C_{14}H_{22}O$ (III) је врло добар из водено-алкохолних раствора алкалија без изоловања међупродуката. Затим се C_{14} -алдехид (III) кондензује са Grignard-овом соли 1-окси-3-метилпентенина (XIII). Изградња овог бочног угљениковог низа може се приказати следећом шемом реакција.

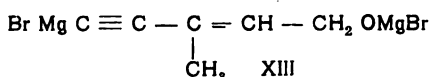
Изградња бочног угљениковог низа



Натријум у течном амонијаку.

Алил-изомеризација у присуству H_2SO_4 

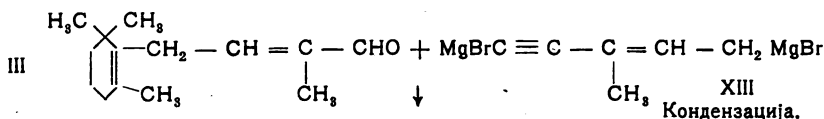
Grignard-ова реакција са 2 мола етил-магнезијум-бромида



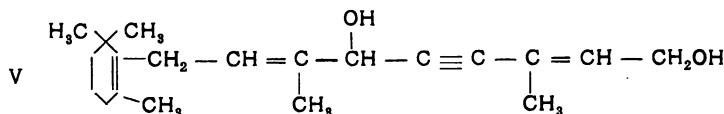
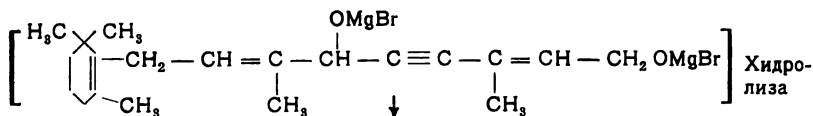
1-окси-3-метилпентен-(2)-ин-(4)-димагнезијумбромид.

Продукт кондензације 3-окси-3-метилпентенин (XI), добијен из ацетилена и метил-винил-кетона (X) са натријумом у течном амонијаку, подвргава се на познат начин алил-изомеризацији дејством разблажене H_2SO_4 . При томе двогуба веза прелази у коњугацију са трогубом везом а терцијарна хидроксилна група прелази из положаја 3 у положај 1. Кувањем са 2 мола етил-магнезијум-бромида преводи се ово једињење у ди-магнезијум-бромид-једињење (XIII) у коме је заштићена крајња хидроксилна група, а угљеников атом на другом крају још увек је способан за кондензацију. На овај начин, по Grignard-у изграђени бочни угљеников низ (XIII) кондензује се уобичајеним путем у раствору етра са C_{14} -алдехидом (II) а потом хидролизује под врло благим условима.

Grignard-ова реакција (Етапа 2)



Кондензација.



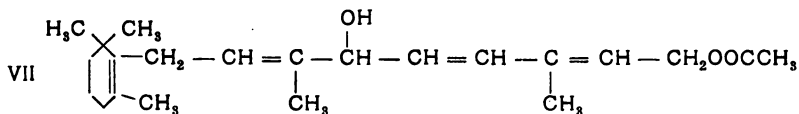
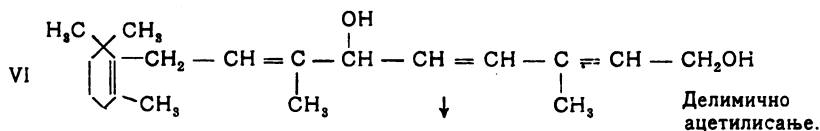
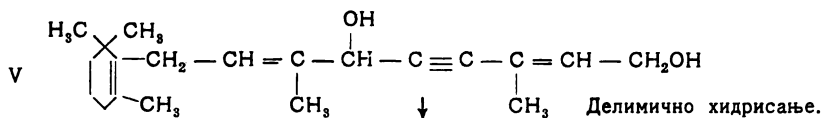
1,6-диокси-3,7-диметил-9-[триметил-циклохексенил]-нонадиен-(2,7)-ин-(4).

Кондензациони продукт се ради чишћења извуче из раствора петролетра помоћу 75% метилалкохола у води.

Делимично хидрисуње постиже се увођењем 1 мола H_2 . При томе се целисходно ради у раствору петролетра са делимично дезактивисаним

паладијум-угљеном. На продукт који је добијен делимичним хидрисањем делује се у раствору пиридина на собној температури са 1 молем ацетилхлорида при чему се естерификује само крајња примарна хидроксилна група.

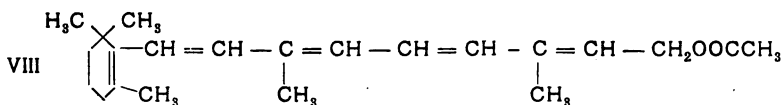
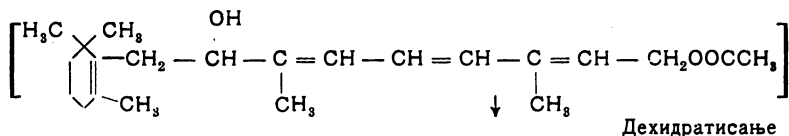
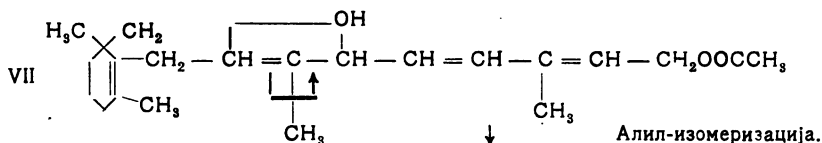
Делимично хидрисање и ацетилисање (Етапе 3 и 4)



1-ацетокси-3,7-диметил-6-окси-9-[триметил-циклохексенил]-нонатриен-(2, 4, 7).

Међу продукти VI и VII прерађују се даље без пречишћавања. Ради спровођења алил-изомеризације и дехидратисања једињење VII се кува са малим количинама J_2 у раствору петролетра ($T_k = 80-116^\circ$). Притом прелази хидроксилна група са 6-ог у 8-ми положај, а двогуба веза са 7-ог у 6-ти положај. При датим условима реакције најзад ће се издвојити хидроксилна група, која је прешла у положај 8, заједно са једним атомом водоника из положаја 9, уз настајање једне даље двогубе везе. Тако настаје низ са 5 коњугованих двогубих веза.

Алил-изомеризација и дехидратисање (Етапа 5.)



Витамин А-ацетат



I Витамин А-алкохол.

Сапонификација

На основу мерења апсорпције у ултра-љубичастом пољу спектра и на основу Carr-Price-овог одређивања, сирови продукти добијени помоћу јода садрже од 25—35% витамин А-ацетата. Благом, пажљивом сапонификацијом са метилалкохолним раствором калијум-хидроксида настаје продукт са одговарајућом количином витамин А-алкохола. R. Jürgens и H. Pfalz биолошки су испитали ове препарате и утврдили су да дејство пораста скоро потпуно одговара физичко-хемијској прорачунатој вредности. Добијени сирови продукти су и без нарочитих мера пречишћавања истог биолошког дејства као и куповни високи витамин А-концентрати, који су добијени помоћу молекулске дестилације из рибљег уља (око 1 милион интерн. јединица/гр).

Да би се витамин А-алкохол добио у чистом стању пречишћен је 25% витамин А-ацетат кроз стуб алуминијум-оксида у т. зв. „пролазном“ хроматограму. Најбоља фракција која је садржала 50% витамин А-ацетата сапонификована је, а затим у раствору пиридина естерификована једним делом са хлоридом антрахинон-β-карбонске киселине, а другим са хлоридом β-нафтојеве киселине. Добијени естри поново су пречишћени кроз стуб алуминијум-оксида у „пролазном“ хроматограму. Главне фракције искристалисане су при стајању у ледењачи. Прекристалисане су све док није постигнута константна температура топљења, а потом сапонификоване. Тако добијени витамин А-алкохол кристалише из 5 запреминских делова етилформијата на —30° у облику призми и топи се на 60—62°.

Таб. 1.

Упоређење идентичности синтетичког и природног витамина А.

		Тачка топљења	Тачка топљења смеше	У.-љуб.- спект.		Carr-Price	
				макс. 328 m μ E 1% 1 cm	мин. 280 m μ E 1% 1 cm	Pulfr. S 61 E 1% 1 cm	Pulfr. S 57 E 1% 1 cm
Витамин А-алкохол	синт.	60—62°		1720	180	3660	1830
	прир.	62—64°	60—63°	1680	180	3685	1770
Естар антрахинон- β-карбонске кис.	синт.	122—123°		1680		1600	1350
	прир.	122—123°	122—123°	1120		1620	1300
Естар β-нафтоје- ве киселине	синт.	74—75°		1210	220	2320	1480
	прир.	74—75°	74—75°	1210	220	2320	1425
Естар п-фенил- азобензојеве кис.	синт.	79—80°		1650	200	1620	1285
	прир.	79—80°	79—80°	1550	200	1620	1265

Ради упоређања са чистим синтетичким једињењима стајао је на расположењу природни кристални витамин А-алкохол. Идентитет обеју супстанци доказан је помоћу тачке топљења смеше и упоређивањем вредности апсорпције у ултра-љубичастом пољу спектра аналитички чистих естра антрахинон-β-карбонске киселине, естра β-нафтојеве киселине и естра п-фенилазобензојеве киселине по Carr-Price-у (табл. 1).

H. Waldmann је потврдио истоветност деривата на основу кристалографских испитивања. R. Jürgens и H. Pfalz показали су да

синтетички витамин А, који је испитан у облику естра антрахинон-β-карбонске киселине и естра п-фенилазобензојеве киселине у еквимолекуларним дозама, има исто дејство као и β-каротин⁵⁾ (биолошка вредност).

Таб. 2.

Биолошко упоређење синтетичког витамина А са природним витамином А.

Препарат	Дневне дозе	Број пацова	Просечни пораст теж. за 21 дан	Дејство
β-каротин	1,02 γ	20	36,5	1,7 И.Ј.
	1,44 γ	20	42,0	2,4 И.Ј.
	1,80 γ	20	45,5	3,0 И.Ј.
Синтет. естар антрахинон-β-карбонске киселине	1,09 γ	10	37	1,85 И.Ј.
	2,18 γ	10	46,3	> 3,0 И.Ј.
Синтет. естар п-фенилазобензојеве киселине	1,3 γ	10	51,5	> 3,0 И.Ј.
	1,6 γ	10	51,4	> 3,0 И.Ј.

Е. Brandenburger и F. Ganz снимили су Debye-Sherrer-ове дијаграме као и дијаграме апсорпције у ултра-црвеном пољу спектра изабраних деривата. Криве апсорпције показују потпуно исти ток код синтетичког и природног витамин А-алкохола као и њиховог естра β-нафтојеве киселине. Такође и рендгенограми синтетичког и природног естра антрахинон-β-карбонске киселине, као и β-нафтојеве киселине поклапају се међусобно у свакој појединости. На основу свих ових налаза не може се више сумњати у идентичност синтетичког и природног кристалног витамина А. Благодарећи овој синтези, сада је могуће производити витамин А у већим количинама.

Пре кратког времена С. D. Robeson и I. G. Baxter изоловали су из уља рибљих цигерица један стерео-изомерни облик витамина А, наиме неовитамин А. L. Pauling и L. Zechmeister теориски су указали на могућност 4 стерео-изомерна облика витамин А-молекула. Пошто је доказан идентитет пречишћеног синтетичког продукта са природним витамином А-алкохолом, претпоставља се да би се из матичних лужина могле добити мање количине стерео-изомерних облика.

⁵⁾ Провитамин β-каротин садржи у молекули два β-јонон језгра. Његов се молекул због хидролизе управо „цепа“ по средини угљениковог низа који спаја оба језгра и тако настају 2 молекула витамина А.



Обична биљна храна садржи највише β-каротина од каротиноидних пигмената (α-, β-, γ-каротин и криптоксантин) и стога је он најважнији као провитамин. Уносећи га храном у наше тело, молекул β-каротина се ипак хидролитички не „цепа“ овако симетрично у нашим органима, већ се само једно од оба језгра користи за стварање молекула витамина А. Отуда је биолошка активност β-каротина у пола мања од витамина А.

Р. Д. Живадиновић

Errata:

На крају чланка И. И. Риковског: „Индекс преламања смеша фенил-тиоизоцијаната са триметиламином, Гласник 12, 121, (1947) на страни 121 овог часописа, стоји Завод за хемију Пољопр.-шумарског факултета Универзитета у Београду, а треба: Хемиски институт Мед. факултета и Завод за Физичку хемију и електрохемију, Техничког факултета у Београду.

Списак чланова Српског хемиског друштва

1. Алмажан Владимир, инж. Технички факултет, Београд;
2. Антић Михајло, дипл. хем. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
3. Арсенијевић Мило, инж. Технички факултет, Београд
4. Ђимовић Сима, канд. инж. Бул. Црвене Армије 125, Београд;
5. Васиљевић Коста, инж. Голсвортијева 35, Београд;
6. Велички Јован, инж. Фабрика стакла, Параћин;
7. Вељковић Радомир, инж. Фабрика шећера, Црвенка;
8. Витковић Миливоје, инж. Гл. дир. ватросталног материјала, Беогр.:
9. Викторовић Јован, инж. Комбинат шећера и врења, Београд;
10. Војводић Милан, лабор. Тршћанска 1, Београд;
11. Бајаловић Иван, инж. Фармацеутски факултет, Београд;
12. Бастић Боривоје, инж. Технички факултет, Београд;
13. Бесарић др. Риста, Интернационалне бригаде 27, Београд;
14. Бешлин Стеван, инж. Подгоричка 3, Београд;
15. Бесарабић Михајло, инж. Хилендарска 4, Београд;
16. Бингулац Радомир, канд. инж. Технички факултет, Београд;
17. Борели Мирко, инж. Ген. дир. савезне хем. индустрије, Београд;
18. Бошковић Вранка, канд. инж. Светозара Марковића 41, Београд;
19. Гајић Владета, инж. Генерала Жданова 14, Београд;
20. Гајић Стеван, инж.;
21. Дамански др. Александар, Фармацеутски факултет, Београд;
22. Делић др. Дејан, Ген. дир. савезне хем. инд. Француска 9, Београд;
23. Дамјановић Бланка, инж. Научно истраживачки институт, Кр. Милутина 25, Београд;
24. Диздар Зденко, инж. Истраживачки институт, Мин. инд. Србије, Београд;
25. Димитријевић Ђорђе, инж. Технички факултет, Београд;
26. Доброцветов Ексакустодиан, дипл. хем. Технички факултет, Београд;
27. Драгичевић Јован, инж. Хем. лаб. Мин. саобраћаја, Београд;
28. Дреновац Светолик, дипл. хем. Врњачка 7, Београд;
29. Ђорић др. Јелена, Научно истраж. институт, Кр. Милутина 25, Београд;
30. Ђорђевић Спасоје, инж. Технички факултет, Београд;
31. Ђурковић Олга, инж. Технички факултет, Београд;
32. Живадиновић Бранислав, инж. Гл. дирекција хем. инд. Србије, Београд;
33. Ивковић Властимир, инж. Технички факултет, Београд;
34. Инђић Марко, инж. Хем. лаб. Мин. саобраћаја, Београд;
35. Исаковић Душан, инж. Хем. лаб. Мин. саобраћаја, Београд;
36. Јовановић Божић, инж. Хем. лаб. Мин. саобраћаја, Београд;
37. Јовановић Милутин, инж. Јевремова 57, Београд;
38. Јовановић др. Светозар, Прир. мат. факултет, Београд;

39. Јенић Чедомир, инж. Ген. дир. сав. хем. индустрије, Београд;
40. Кановић Миодраг, инж. Јована Ристића 6, Београд;
41. Каршулин др. Милан, Марулићев трг 20, Загреб;
42. Карапанџић Добрила, дипл. хем. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
43. Клинц др. Ладислав, Институт за исхрану народа С. А. Н., Београд;
44. Којић Слободан, инж. Комбинат шећера и врења, Београд;
45. Кончар-Ђурђевић Слободан, инж. Технички факултет, Београд;
46. Костић Иванка, инж. Фармацеутски факултет, Београд;
47. Костић Косовка, дипл. хем. Фармацеутски факултет, Београд;
48. Кожухар Петар, инж. Технички факултет, Београд;
49. Крстов Стеван, дипл. хем. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
50. Ладањ Дионисије, инж. Институт прехранбене индустрије, Личка 1, Земун;
52. Лазаревић Ђорђе, лаб. Колашинска 1, Београд;
53. Лалић Милорад, Технички факултет, Београд;
54. Лаковић Богдан, инж. Ген. дир. мед. производње, Београд;
55. Лебедев др. Сергије, Академија наука, Београд;
56. Лeko др. Александар, Технички факултет, Београд;
57. Лозанић др. Миливоје, Прир. мат. факултет, Београд;
58. Лукић Емилија, дипл. хем. Хем. лаб. ИНО, Београд;
59. Љубичић Љубеша, инж. ул. 27 марта 87, Београд;
60. Макаров Владимир, дипл. хем. Грачаничка 4, Београд;
61. Максимовић Тома, инж. Мин. лаке индустрије, Гавр. Принципа, Београд;
62. Максимовић Радивоје, дипл. хем. Београд;
63. Марковић Нада, инж. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
64. Марић Михајло, дипл. хем. Планска комисија НРС, Београд;
65. Марковић Зора, инж. Ивана Милутиновића 94, Београд;
66. Милић Миленко, дипл. хем. Ветеринарски факултет, Београд;
67. Милићевић Душан, инж. Хем. лаб. Мин. саобраћаја, Београд;
68. Милутиновић Никола, инж. Вишњићева 11, Београд;
69. Микијељ Ђуро, дипл. хем. Влајковићева 28, Београд;
70. Миловановић Миленко, дипл. хем. Св. Марковића 25, Београд;
71. Мирков Корнелије, инж. Карађорђева 48, Београд;
72. Мирковић Љубомир, инж. Љубићска 26, Београд;
73. Мићовић др. Вукић, Прир. мат. факултет, Београд;
74. Михолић др. Станко, Ђорђевићева 31, Загреб;
75. Младеновић др. Милош, Фармацеутски факултет, Београд;
76. Млакар Иван, инж. Електробосна, Јајце;
77. Мокрањач др. Момчило, Фармацеутски факултет, Београд;
78. Мошић Аврам, инж. Кн. Михајлова 33, Београд;
79. Мундарић др. Григорије, инж. Саве Ковачевића 49, Београд;
80. Мушицки Душан, инж. Бранкова 23, Београд;
81. Митрашиновић Миодраг, инж. Космајска 45, Београд;
82. Марјановић Божидар, инж. Гаврила Принципа 20, Београд;
83. Мирковић Миодраг, канд. инж. Поп Лукина 21, Београд;
84. Николић Данило, инж. Ђуре Даничића 13, Београд;
85. Николић Даринка, инж. Хем. лаб. ИНО, Београд;
86. Николић др. Радомир, инж. Технички факултет, Београд;
87. Николић др. Стеван, инж. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
88. Нешић Драгомир, инж. Ген. дир. инд. стакла, Београд;
89. Облат др. Андрија, Добрачина 17, Београд;

90. Павловић Васа, лаб.- Технички факултет, Београд;
91. Павлов Павле, инж. Московска 79, Београд;
92. Пајевић Милан, инж. Страхињића Бана 69, Београд;
93. Петровић др. Божидар, Јове Илића 74, Београд;
94. Поповић Атанасије, инж. Страхињића Бана 15, Београд;
95. Поповић Тадија, инж. Чика Љубина 16, Београд;
96. Протић Живојин, инж. Мин. лаке инд., Београд;
97. Поповић Миодраг, инж. Голсвортијева 35, Београд;
98. Радоичић др. Милка, инж. Технички факултет, Београд;
99. Радосављевић Слободан, инж. Технички факултет, Београд;
100. Рашајски Славко, инж. Институт прехранбене инд., Земун;
101. Риковски др. Илија, Пољоприв. шум. факултет, Земун;
102. Ристић Софија, инж. Фармацеутски факултет, Београд;
104. Савић др. Павле, Прир. мат. факултет, Београд;
105. Семец др. Макс., Академија знаности ин уметности, Љубљана;
106. Станковић Синиша, инж. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
107. Станојевић Аца, проф. Каептана Зивишића 6, Београд;
108. Стефановић др. Ђорђе, Прир. мат. факултет, Београд;
109. Стојшић Светислав, инж. Фабрика шећера, Ђуприја;
110. Сиротановић Ксенија, дипл. хем. Прир. мат. факултет, Београд;
111. Тодоровић Милан, дипл. хем. Ген. дир. хем. индустрије, Београд;
112. Тодоровић Мисљуб, дипл. хем. Врњачка 2, Београд;
113. Трпица др. Павле, Медицински факултет, Београд;
114. Трпковић Антоније, инж. Хем. лаб. Министарства саобраћаја, Београд;
115. Тутунџић др. Панта, инж. Технички факултет, Београд;
116. Туцаков др. Јован, Фармацеутски факултет, Београд;
117. Чулић Марија, дипл. хем. Медицински факултет, Београд;
118. Ђосић-Драгаш Ранка, дипл. хем. Теодора Драјзера 5-а, Београд;
119. Угљеша Радмила, канд. инж. Ђорђа Вашингтона 9, Београд;
120. Филиповић Павловић Загорка, дипл. хем. Фармацеутски факултет, Београд;
121. Хојман др. Јоланда, Фармацеутски факултет, Београд;
122. Хоровић др. Александар, Теразије 13, Београд;
123. Хрустановић Касим, инж. Држ. кож. школа, Високо;
124. Христић Павле, инж. Научно истраживачки институт, Кр. Милутина 25, Београд;
125. Цанић Велимир, инж. Технички факултет, Београд;
126. Шевић Зора, дипл. хем. Фармацеутски факултет, Београд;
127. Шонда Коста, инж. Косовска 5, Београд;
128. Шолаја др. Богдан, Пољоприв. шум. факултет, Земун;
129. Шуговић Матеја, дипл. хем. Прир. мат. факултет, Београд.
130. Живадиновић др. Радивоје, Фармацеутски факултет, Београд;
131. Матић Вера, дипл. хем., I меш. гем., Београд;
132. Радовановић Радмила, дипл. хем., Комитет за научне установе, Универзитет и високе школе НРС, Београд;
133. Радуловић Миладин, дипл. хем., Таковска 39-а, Београд;
134. Милосављевић Вида, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
135. Окрајиновић Божица, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
136. Миловановић Радмила, дипл. хем., Комитет за научне установе, Универзитет високе школе НРС, Београд;
137. Тагасин Анка, дипл. хем., II меш. гим., Београд;
138. Симић Милица, дипл. хем., IV муш. гим., Београд;
139. Урошевић Радмила, дипл. хем., Прир. мат. фак., Београд;

Садржај књиге 12

Свеска 1

	Страна
<i>N. A. Pušin</i> : O granicama kristalnog i tečnog stanja materije	1
<i>N. A. Pušin (u saradnji s O. Đurković, M. Smiljanić i D. Stojković)</i> : O smešama alil- i fenil-sefnog ulja s aminima	15
<i>A. M. Лео и С. Д. Радосављевић</i> : О дејству цинка на азотну киселину	32
<i>Милош Младеновић и Крешимир Баленовић</i> : О двоструким везама елеми киселина	38
<i>С. Јовановић</i> : Промена реакционе топлоте енантиоморфне трансформације белог калаја са температуром	51
<i>Нов индикатор за јодометрију</i>	62
<i>Силика-гел у техници</i>	63
<i>Из Српског хемиског друштва</i>	66
<i>Саопштење</i>	71

Свеска 2—3

<i>N. A. Pušin i S. Altarac</i> : Toplota mešanja pikrinske oksalne i limunske kiseline sa aminima, kamforom i cinetnom tosnom i vodenom rastvoru	83
<i>N. A. Pušin i S. Altarac</i> : O toploti mešanja sa m-dinitrobenzolom u acetonu	98
<i>N. A. Pušin i P. Kožuhar</i> : Dijagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže pikrinsku kiselinu	101
<i>Б. Л. Бастић и Н. А. Пушин</i> : Дијаграми топљења смеша мравље киселине с аминима	107
<i>I. I. Rikovski</i> : Indeks prelamanja smeša feniltioizocijanata sa trietilaminom	118
<i>С. Д. Радосављевић</i> : Дејство кадмијума на азотну киселину	122
<i>Сл. Кончар-Ђурђевић</i> : Могућност прерада страгарског азбеста на силика-гел	129
<i>С. Љ. Јовановић и сарадници</i> : Лабораториска инсталација за пирогену дестилацију шкриљаца	143
<i>О природи осмотског притиска и механизму осмозе</i>	161
<i>Пеницилин</i>	175

Свеска 4

<i>Некролог: Д-р Никола Пушин</i>	189
<i>Н. А. Пушин и Ђ. Димитријевић</i> : Дијаграми топљења бинарних система етилендиамина са дифениламином, пинаконом, дифенилкарбинолом, трифенилкарбинолом и салицилалдехидом	205
<i>В. Л. Бастић</i> : Ravnoteža binarnih sistema mравље kiseline s alifatičnim aminima	213
<i>Драгољуб Милосављевић</i> : Истраживање једначине стања материје	221
<i>A. F. Damanski i K. D. Kostić</i> : Sumporna jedinjenja toluola, ksilola, naftalina, antracena i fenantrena tipa tiantrena	243
<i>А. Косицки</i> : Процес сагоревања лигнита	258
<i>Хемија плутонијума</i>	264

<i>Синтеза витамина А</i>	268
<i>Списак чланова Српског хемиског друштва</i>	275

Sommaire de Vol. 12

Fascicule 1

<i>N. A. Pushin</i> : On the limits of the crystalline and liquid state of matter	14
<i>N. A. Pushin (in collaboration with O. Đurkovitch, M. Smilyanitch, and D. Stoykovitch)</i> : On mixtures of allyl- and phenyl-mustard oil with amines	30
<i>A. M. Lecco and S. D. Radosavljević</i> : On the action of zinc upon nitric acid (preliminary communication)	37
<i>Miloš Mladenović und Krešimir Balenović</i> : Zur Kenntnis der Doppelbindungen in Elemisäuren	50
<i>S. Jovanović</i> : On the change of heat of reaction of the enantiomorphic transition of white tin into gray with temperature	61

Fascicule 2—3

<i>N. A. Pushin and S. Altarac</i> : The heat of mixing of picric, oxalic and citric acid with amines, kamphor and cinnamic acid in acetone and aqueous solution	96
<i>N. A. Pushin and S. Altarac</i> : The heat of mixing of naphthalene with m-dinitrobenzene in acetone	100
<i>N. A. Pushin and P. Kožuhar</i> : Equilibrium diagrams of binary systems containing picric acid	108
<i>B. L. Bastitch and N. A. Pushin</i> : Binary Systems of Formic acid with Amines	117
<i>I. I. Rikovski</i> : Refractive indices of mixtures of phenyl-isothiocyanate with triethylamine	121
<i>S. D. Radosavljević</i> : On the action of cadmium upon nitric acid	127
<i>Sl. Končar-Đurđević</i> : Possibilité d'utilisation de l'asbest de Stragari pour la production de silica-gel	141
<i>S. Lj. Jovanović</i> : Instalation de laboratoire pour distillation pyrogénée des schistes bitumineux	160

Fascicule 4

<i>Dr Nikola Pushin</i>	189
<i>N. A. Pushin and D. Dimitrijević</i> : Melting Point Diagrams of Binary Systems of Ethylenediamine with Diphenylamine, Pinacone, Diphenylcarbinol, Triphenylcarbinol and Salicylaldehyde	212
<i>B. L. Bastitch</i> : L'Equilibre thermique dans les systèmes binaires de l'acide formique et des différantes amines aliphatiques	219
<i>Dragoljub Milosavljević</i> : Recherche de l'état de la matière	241
<i>A. F. Damanski et K. D. Kostić</i> : Les composés sulfurés du toluène des xylenes, du naphthalène, du antracene et du phénantrène analogues au type de la série thiantrénique	257
<i>A. Косицки</i> : Процес сораня лигнита	262

**„Гласник Хемиског друштва“ је једновременно и стручни
часопис Универзитета у Београду за теориску
и примењену хемију**

„Гласник“ излази тромесечно

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

Редакција:
Булевар Црвене Армије 73.
Технички Факултет, Београд.

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

Редакциони одбор:
Проф. А. М. Леко, проф. П. Тутунџић, проф. Ђ. Стефановић,
др. Р. Д. Живадиновић

<i>N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski:</i> Refractive indices of liquid mixtures IX. Mixtures of benzyl amine with phenols . .	173
<i>N. A. Pushin, Đ. Lukavečki and I. I. Rikovski:</i> An the orcinol compounds with amines and acids	191
<i>Alexandre Lecco and Borivoje Bastić:</i> Contribution to the study o quinolinic acid	203
<i>A. F. Damanski and K. D. Kostić:</i> Synthesis of the sulfur derivates of benzene, toluene ond m-xylene of the thianthrene type with the use of As, Sb, Sn and Bi as catalyst	209
<i>I. I. Rikovski and R. Bessarittch:</i> Research of vitamin „C“ content in some indigenious fruits	211
<i>S. D. Radosavljević ano M. M. Dudić:</i> Die Wirkung einer Mischung von Magnesiumchlorid, bzw. Calciumchlorid mit Salzsäure auf den Harzfluss der Kiefer (Pinus nigra)	219
<i>П. Кожевхар:</i> Получение окиси магния из эмеевика	245