
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 13

1948

Свеска 1—2

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur:
prof. A. M. LECCO

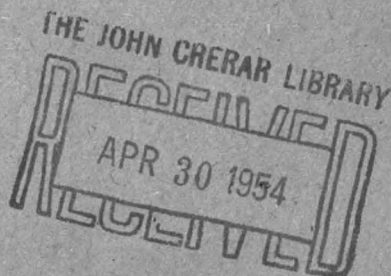
Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ

Rédacteur adjoint:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ

Редакција:
Бул. Црвене Армије 73
Технички Факултет, Београд

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

1948



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

„Гласник“ излази тромесечно.

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Некролог:</i> Д-р Петар Матавуљ	1
<i>Е. Н. Доброцвешов:</i> Специфична топлота чврстих тела као функција координационог броја и броја честица у специфичној запремини	5
<i>Е. Н. Доброцвешов:</i> Зависност специфичне тежине и специфичне топлоте бинарних хемиских једињења од растојања између центара јона	16
<i>Јованка М. Живојнов:</i> Прилог одређивању зависности температуре кључања од притиска	24
<i>Н. А. Пушин и И. И. Риковски:</i> Смеше камфора са сирћетном, моно- и дихлорсирћетном киселином	34
<i>Н. А. Пушин, П. Матавуљ и И. И. Риковски:</i> Индекс преламања течних смеша. VI - Системи толуола с аминима и фенолима	38
<i>Н. А. Пушин, Р. Матавуљ и И. И. Риковски:</i> Индекс преламања течних смеша. VII - Смеша анилина са фенолима	45
<i>Н. А. Пушин, Л. Марић и И. И. Риковски:</i> Diagrami topljenja binarnih sistema sastavljenih od timola sa raznim organskim jedinjenjima	50
<i>Панша С. Тушунџић:</i> Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда. II Бакреносни кварцити Источне Србије	59
<i>Panta S. Tutundžić:</i> Elektrometalurška ispitivanja domaćih oksidnih bakarnih ruda. III Bakronosni beli pešćari Istočne Srbije	71
<i>С. Д. Радосављевић:</i> Растварање кадмијума у азотној киселини	83
<i>А. М. Леко и С. Д. Радосављевић:</i> О растварању цинка у азотној киселини	90
<i>Н. И. Милер:</i> Одређивање живе у органичким спојевима живе јодометријском методом	96
<i>А. Косицки и С. Кончар-Ђурђевић:</i> Прилог познавању генераторског гаса добијеног из домаћих младих горива	99
<i>А. Станојевић:</i> Српски и хрватски уџбеници из хемије и хемиске технологије (Библиографски преглед)	103
<i>Реферати:</i> Високи вакуум	122

Редакциони одбор:

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

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

Књига 13

1948

Свеска 1-2

Д-р Петар Матавуљ

професор Универзитета

14 јануара 1948 преминуо је у Паризу после дуге и тешке болести др. Петар Матавуљ, редовни професор Медицинског факултета у Београду и оснивач Хемиског института Медицинског факултета.

Петар Матавуљ родио се 1890 године у Шибенику у породици нашег познатог књижевника Симе Матавуља. Основну школу и гимназију свршава у Шибенику. Медицину студира у Бечу где је 1914 године промовисан за лекара. Од 1914 до 1916 др. Матавуљ је клинички асистент у Ахену. Међутим практична медицина га не привлачи. Одаје се студијама физике и хемије и даје дисертацију из хемије у Лозани.

Д-р Петар Матавуљ долази 1923 године на Медицински факултет за хонорарног професора хемије. Од свог доласка на факултет па све до своје смрти др. Петар Матавуљ остаје само наставник, непрекидно везан за школу. 1930 године постаје ванредни а 1940 редовни професор. Од школе је био једино одвојен када је за време окупације лежао као таоц у логору на Бањици.

Од свог доласка на Медицински факултет професор Матавуљ живи искључиво за институт и за своје ђаке. С великим успехом организовао је Хемиски институт. Непријатељско бомбардовање уништава све оно што је годинама под тешким околностима стварано. После ослобођења се неуморно одаје подизању новог института и реорганизацији Универзитета. Улаже



велики напор да помогне студентима — демобилисаним борцима да лакше спреме предмет. Професор Матавуљ је био међу онима који су схватили огромне и хитне потребе земље у лекарима, па је стога био за то да се прими што већи број студената на факултет. У своја предавања је уносио новине идући у корак с временом. Предавања је брижљиво спремао. Одликовао се великом тачношћу. На испите и предавања је увек тачно долазио. Када је било потребно на испите је долазио чак ујутру у 4 сата само да би могао све студенте испитати. На испитима је био строг али праведан. Имао је само једну жељу, да своје ђаке што боље спреми да би што лакше савладали физиологију и друге предмете. Колико је професор Матавуљ волео школу најбоље се види по томе што је долазио на предавања и када је већ био тешко болестан. Једном је морао прекинути час и позвати једног свог ђака да га изведе из амфитеатра. То је био његов последњи час хемије.

Много се залагао за оснивање Фармацеутског факултета чији је био први декан. Окупљао је око себе младе људе желећи да их што боље употреби као наставнички подмладак. Најсрећнији је био када је могао своје младе сараднике послати на стручно усавршавање. Он је то чинио и када је био свестан да ће сам надокнадити одсуство свога сарадника.

При оснивању Ветеринарског факултета професор Матавуљ преузима и води наставу из хемије све дотле док га послови и оронуло здравље нису приморали да ту дужност напусти.

Професор Матавуљ је био искрен поборник присне сарадње Фармацеутског и Медицинског факултета. Та се сарадња огледала нарочито у заједничким семинарима одржаваним још прерата. Професор Матавуљ у заједници са професорима Драгољубом Јовановићем и Павлом Савићем организује и води овај семинар. На овим семинарима обрађиване су нове тековине физике и хемије. И кад је фебруара 1947 године први пут професор Матавуљ изостао, био је то лош знак његовог здравственог стања.

Проф. Матавуљ је редован члан Српског Хемиског друштва и неколико година члан редакциског одбора Гласника Хемиског друштва.

Научни рад проф. Матавуља креће се углавном у области физичке хемије. Бавио се поглавито испитивањем бинарних система (рефракција, вискозитет, површински напон, термиска ана-

лиза итд.). Публиковао је 20 научних радова у домаћим и страним стручним часописима.

Проф. Матавуљ био је човек високе културе и свестрано образован. Поред сјајне стручне спреме он је показивао велико интересовање за све природне науке. Није постојала ни једна област људске делатности која га не би интересовала. Музика, сликарство и књижевност су му биле веома блиске.

Иако привидно хладан према околини, он је уствари био веома приступачан и благ према својим сарадницима, када су стекли његово поверење. Умео је млађе не само да саслуша већ и да прими њихове сугестије, када су оне биле умесне. Ако је некад погрешно, био је увек спреман да своју грешку призна и да је исправи. Кроз цео живот био је увек скроман.

Професор др. Петар Матавуљ је својим неуморним радом задужио Медицински факултет и после његове смрти осећаће се снажан утицај његовог наставничког рада код његових многобројних ученика.

Слава Професору Петру Матавуљу!

Др. П. Трпицац

Списак радова

Д-р Петра Матавуља

1928 г. Časopis Lěkaru Českých:

1. Glykaemie a pH iontová koncentrace v anaphylaktickém choku
2. Hyperglykaemie a anaphylaktický chok.
3. Vliv kyselich a alkalických nárazníků na glykaemie v choku.
4. Cukr v krvi arteriální a venozní v anaphyl choku.

1929 г. Hoppe — Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie:

5. Enzymatische Hydrolyse des Keratins mit dem Krapfsaft des Astur palumbarius (Habicht) und Vultur monachus (Kuttengeier).

1931 г. Медицински преглед

6. Дигестивни ферменти код јастреба и састав његове крви.
7. Прогресивност варења кератина помоћу сока из орлове вољке.

1932 г. Zeitschrift für physikalische Chemie:

8. Brechungsindex flüssiger Gemische mit Benzol als Komponente.
9. Brechungsindex flüssiger Gemische mit Piperidin als Komponente.
10. Brechungsindex flüssiger Gemische mit Essigsäure als Komponente.
11. Der Brechungsindex flüss. Gemische mit Pyridin als Komponente.
12. Споменаца Рихарду Буријану 1936, „Индекс преламања течних смеша мравље и сирћетне киселине са алифатичним аминима.

1934 г. Helvetica Chimica Acta:

13. La catalyse du diazoacetate d'éthyle en solutions très diluées l'acides organiques.

1939 г. Гласник Хемиског Друштва Кр. Југославије:

14. Утицај асоцијације на индекс преламања
 систем: хинолин — органске киселине
 „ пиридин — органске киселине
 „ амини — изовалеријанска киселина
 „ амини — изобутерна киселина.

1940-46 г. Гласник Хемиског Друштва:

15. Индекс преламања: мравља киселина — амини

1948 г. Гласник Хемиског Друштва:

16. Индекс преламања: толуол — с аминима и фенолима
 анилин — с фенолима.

Спремљено за штампу :

Индекс преламања: смеша монометиланилина са фенолима

- „ бензиламина са фенолима
 „ фенилхидрацина са фенолима
 „ хинолина са фенолима
 „ толуола са аминима и фенолима
 „ анилина са фенолима.

Специфична топлота чврстих тела као функција координационог броја и броја честица у специфичној запремини

од
Е. Н. Доброцветова

Проучавајући зависност специфичне топлоте хемиских једињења и елемента од бројних вредности физичких константи утврдили смо следеће: да је специфична топлота, код тела истог координационог броја, сразмерна броју честица које се налазе у специфичној запремини.

Ова правилност важи само за тела са јонском кристалном решетком, код којих је кристална решетка састављена из појединих у простору правилно распоређених јона, где се сваки јон подједнако понаша према свима јоновима супротног набоја који га непосредно опкољавају.

Горе наведена зависност специфичне топлоте може бити приказана следећим обрасцем:

$$C = K_x \frac{\frac{1}{d} \cdot 10^{24}}{\frac{4}{3} \pi R^3} \quad (1)$$

где је K_x — коефициент пропорционалности чија бројна вредност за тела са координационим бројем $N = 12$ износи: $7,45 \cdot 10^{-24}$

за $N = 8$ „ $6,45 \cdot 10^{-24}$

за $N = 6$ „ $5,25 \cdot 10^{-24}$

за $N = 4$ „ $3,65 \cdot 10^{-24}$

C — специфична топлота; d — специфична тежина; π — Лудолфов број ($\pi = 3,1416$); R — половина растојања између центара јона, односно центара атома изражена у онгстремима ($\text{\AA}$). Израз $\frac{4}{3} \pi R^3$ — је запремина појединих честица (атома, јона), изражена у кубним онгстремима.

Израз $\frac{1}{d} \cdot 10^{21}$ — је специфична запремина изражена у кубним онгстремима.

Према томе израз: $\frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3} \cdot 10^{21}$ показује број честица, које се налазе у специфичној запремини.

Кад обележимо број честица у специфичној запремини са n , онда имамо:

$$C = K_x \cdot n \quad (a)$$

Образац (a) показује да је специфична топлота за тела истог координационог броја управо сразмерна броју честица у специфичној запремини.

Полазећи од познатог правила Dulong-Petit-a, а које гласи: да је производ из атомске тежине A и специфичне топлоте C код хемиских елемената у чврстом стању једнак приближно 6,2, можемо доћи до обрасца који је сличан обрасцу ().

Правило Dulong-Petit-a: $A \cdot C = 6,2$, приказано у облику за одређивање специфичне топлоте

$$C = 6,2 \cdot 1/A \quad (b)$$

показује да је специфична топлота елемената обрнуто сразмерна атомској тежини, где је 6,2 — коефициент пропорционалности.

Поделимо и помножимо атомску тежину у обрасцу (b) са d -специфичном тежином, онда имамо:

$$C = 6,2 \frac{1}{d \cdot \frac{A}{d}} \quad \text{или} \quad C = 6,2 \frac{\left(\frac{1}{d}\right)}{\left(\frac{A}{d}\right)} \quad (c)$$

У обрасцу (c) израз $\left(\frac{1}{d}\right)$ приказује специфичну запремину; док израз $\left(\frac{A}{d}\right)$ приказује атомску запремину, према томе у обрасцу (c) израз:

$$\frac{\left(\frac{1}{d}\right)}{\left(\frac{A}{d}\right)}$$

пропорционалан је броју атома у специфичној запремини.

Из овог се види да образац (с) изведен из правила Dulong-Petit-а показује да је специфична топлота елемената сразмерна броју атома у специфичној запремини.

Из горе наведеног могло би се сматрати да образац (1) произилази као нужна последица Dulong-Petit-овог правила. Али између обрасца (с) изведеног из Dulong-Petit-овог правила и обрасца (1) поред сличности постоје и битне разлике.

1) Образац (с) не води рачуна о координационом броју тела, што није случај код обрасца (1).

2) Коэффициент пропорционалности у обрасцу (с) једнак 6,2 — варира у широким границама од 5,9 до 6,7 чега нема код обрасца (1).

3) Образац (с) обухвата само хемиске елементе док ће образац (1) важити и за елементе и за хемиска једињења изграђена по јонском типу, код којих је кристална решетка састављена из појединих, у простору правилно, распоређених јона, где се сваки јон подједнако понаша према свима јонима супротног набоја — т. ј. за тела код којих је изгубљена индивидуалност молекула.

Образац (1) важи за метале услед тога, што и метали, према данашњем гледишту, имају кристалну решетку јонскога типа. Позитивни јони (катјони) се стварају услед одвајања од атома валентних (свих или појединих) електрона, док одвојени електрони врше функцију анјона. За разлику од једињења типа NaCl код метала анјони (електрони) нису чврсто везани за катјон. Мале димензије анјона (електрона) упоредо са катјонима проузрокују то, да се подједнаки по величини катјони распоређују по једном или другом типу максимално могућег паковања лопти. Услед тога је за већину метала карактеристичан координациони број $N = 12$.

Тачност обрасца (1) можемо видети на низу следећих примера:

Na Cl

Координациони број $N = 6$ [(2), стр. 290]

Специфична тежина $d = 2,163$ (1)

Полупречник јона $\text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$ [(3), стр. 211]

Полупречник јона $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ \AA}$ [(3), стр. 211]

Половина растојања између центара јона:

$$R = \frac{0,98 + 1,81}{2} = 1,395 \text{ \AA}$$

Пошто је координациони број NaCl једнак $N = 6$ треба узети у обрасцу (1) $K = 5,25 \cdot 10^{24}$.

$$C = 5,25 \cdot 10^{-24} \frac{\left(\frac{1}{2,163}\right) \cdot 10^{24}}{\sqrt[4]{\frac{1}{3} \pi (1,395)^3}} = 0,2135$$

Експериментом утврђена $C = 0,2146$ (0°) Weber 1).

Таб. 1.

Израчуната специф. топлота за тела са координационим бројем $N = 6$ по обрасцу:

$$C = 5,25 \cdot 10^{-24} \frac{\left(\frac{1}{d}\right) \cdot 10^{24}}{\sqrt[4]{\frac{1}{3} \pi R^3}}$$

Тело и његов координациони број N	Специф. тежина d	Полупречник анјона $\text{\AA}$	Полупречник катјона $\text{\AA}$	Половина растојања између центара јона R	Израчуната специф. топлота	Утврђена експериментална специф. топлота C
KCl *) N = 6	1,989 ¹⁾	Cl - *) 1,81	K + *) 1,33	$R = \frac{1,33 + 1,81}{2} = 1,57$	0,162 ₈	0,1615 (0° — 19,6° Brönsted ¹⁾)
LiCl *) N = 6	2,07 ¹⁾	Cl - *) 1,81	Li + *) 0,78	1,295	0,278 ₈	0,282 ₁ (13° — 97° Regnault ¹⁾)
RbCl *) N = 6	2,76 ¹⁾	Cl - *) 1,81	Rb + *) 1,49	1,65	0,101 ₁	0,101 ₅ (0° — 19,6° Brönsted ¹⁾)
Na Br *) N = 6	3,214 ¹⁾	Br - *) 1,96	Na + *) 0,98	1,47	0,122 ₄	0,121 ₈ (17° — 99° Magnus ¹⁾)
KBr *) N = 6	2,75 ¹⁾	Br - *) 1,96	K + *) 1,33	1,645	0,100 ₁	0,103 ₃ (0° — 19,6° Brönsted ¹⁾)
Rb Br *) N = 6	3,281 ¹⁾	Br - *) 1,96	Rb + *) 1,49	1,725	0,074 ₄	0,074 ₄ — 19,6° Brönsted ¹⁾)
Li Br N = 6	3,46 ¹⁾	Br - *) 1,96	Li + *) 0,78	1,37	0,140 ₉	0,143 ₈ (3,6° — 91° Hüttig ¹⁾)

Таб. 1. (продужење)

Тело и његов координациони број N	Специф. тежина d	Полупречник анјона $\overset{\circ}{A}$	Полупречник катјона $\overset{\circ}{A}$	Половина растојања између центара јона R	Излучена специф. топлота	Утврђена експериментална специф. топлота C
KJ ²⁾ N = 6	3,129 ¹⁾	J - ³⁾ 2,20	K + ³⁾ 1,33	$R = \frac{1,33 + 2,20}{2} = 1,765$	0,072 ₈	0,074 ₂ (0° — 19,6°) Brönsted
Na J ³⁾ N = 6	3,66 ¹⁾	J - 2,20	Na + 0,98	1,59	0,080	0,086 ₈ (20° — 99°) Regnault ¹⁾
AgCl ⁴⁾ N = 6	5,37 ¹⁾	Посматрано растојање између центара јона $\overset{\circ}{A}$ ³⁾ 277, Å		1,385	0,087 ₈	0,087 ₇ (0° — 19,6°) Brönsted ¹⁾
AgBr ²⁾ N = 6	5,80 ⁶⁾	Посматрано растојање између центара јона $\overset{\circ}{A}$ ³⁾ 288 Å		1,44	0,072 ₈	0,073 ₉ 15° — 98° Regnault ¹⁾
NiS ²⁾ N = 6	5,65 ¹⁾	Посматрано растојање између центара јона $\overset{\circ}{A}$ ³⁾ 2,42 Å		1,21	0,125 ₂	0,124 ₀ (15° — 100°) Tilden ¹⁾

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch — chemische Tabellen, 1923-27.²⁾ А. М. Китайгородский: Справочник по рентгеноструктурному анализу, 1940. Стр. 290, 294.³⁾ А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий: Основы кристаллографии, 1940. Стр. 211, 214, 215.⁵⁾ Tables Annuelles de constantes et données numeriques de chimie, de physique, de...⁶⁾ Н. Н. Мурач: Справочник металлурга по цветным металлам, Т. I. 1940. Стр. 166.

Таб. 2.

Израчуната специф. топлота за тела са координационим бројем $N = 8$ по обрасцу:

$$C = 6,45 \cdot 10^{-24} \left(\frac{1}{d} \right) \cdot 10^{24} \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3}$$

Тело и његов координациони број N	Специф. тежина d	Полупречник анијона $\text{\AA}$	Полупречник катјона $\text{\AA}$	Половина растојања између центара јона R	Израчуната специф. топлота C	Утврђена специфична топлота C
CsCl ²⁾ $N = 8$	3,982 ¹⁾	Cl — ²⁾ 1,81	Cs + ²⁾ 1,65	1,73	0,074 ₇	0,074 ₇ (0°—19,6°) Brönsted ¹⁾
CsBr ²⁾ $N = 8$	4,455 ¹⁾	Br — ²⁾ 1,96	Cs + ²⁾ 1,65	1,805	0,058 ₇	0,058 ₈ (0°—19,6°) Brönsted ¹⁾
CsJ ²⁾ $N = 8$	4,51 ¹⁾	J — ²⁾ 2,20	Cs — ²⁾ 1,65	1,925	0,047 ₈	0,047 ₈ (0°—19,6°) Brönsted ¹⁾
Cr ²⁾ $N = 8$	7,23 ¹⁾			1,24 ²⁾	0,111 ₇	0,111 ₈ (18°—100°) Schübel ¹⁾
V ²⁾ $N = 8$	5,96 ¹⁾			1,32 ²⁾	0,112 ₈	0,115 ₈ (0°—100°) Mache ¹⁾
Mo ²⁾ $N = 8$	10,2 ¹⁾			1,36 ²⁾	0,060	0,058 ₈
W ²⁾ $N = 8$	19,1 ¹⁾			1,36 ²⁾	0,032 ₀	0,032 ²⁾ ²⁾ (0°)
Sn ²⁾ (6eo) $N = 8$	7,311 ¹⁾			1,53 ²⁾	0,058 ₈	0,055 ₈ (17°—100°) Schimpff ¹⁾
Li ²⁾ $N = 8$	0,534 ¹⁾			1,52 ²⁾	0,821 ₁	0,836 (0°—19°) Bernini ¹⁾
Na ²⁾ $N = 8$	0,97 ¹⁾			1,84 ²⁾	0,255 ⁰	0,234 (— 185°—20°) 0,281 (0°)

Таб. 2. (продужење)

Тело и његов координациони број N	Специф. тежина d	Полу-пречник анјона	Полу-пречник катјона	Половина растојања између центара јона R	Израчуната специф. топлота	Утврђена специфична топлота C
K ¹⁾ N = 8	0,784 ¹⁾ (15°/4°)			2,29 ²⁾	0,163 ₈	0,166 ⁴⁾ (15°)
Rb ²⁾ N = 8	1,5248 ¹⁾			2,40 ²⁾	0,073	0,079 ₂ (20°—35° Deuss ¹⁾
Cs ²⁾ N = 8	1,87 ¹⁾			• 2,62 ⁴⁾	0,045 ₈	0,048 ₂ (0°—26° Eckard ¹⁾

¹⁾ Landolt-Börnstein: Physikalisch — chemische Tabellen, 1923-27.

²⁾ А. М. Китайгородский: Справочник по рентгеноструктурному анализу. — 1940. Стр. 294, 283.

³⁾ А. В. Шубников, Е. Флинт и Г. В. Бокий: Основы кристаллографии, 1940. Стр. 211, 214.

⁴⁾ Б. В. Некрасов: Курс общей химии, 1939. Стр. 668.

⁵⁾ Tables Annuelles des constantes et données numériques de chimie, de physique, de... 1930/31. Стр. 1504.

⁶⁾ Н. Н. Мурач: Справочник металлурга по цветным металлам, Т. I. 1940. Стр. 235, 234.

Таб. 3.

Израчуната специфична топлота за тела (метале) са координационим бројем N = 12 по обрасцу

$$C = 7,45 \cdot 10^{-24} \left(\frac{1}{d} \right) \cdot 10^{24} \cdot \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3}$$

Тело	Координациони број N	Специфична тежина d	Половина растојања између центара атома R	Израчуната специф. топлота C	Утврђена специфична топлота C
Cu	12 ²⁾	8,959 ¹⁾	1,28 ²⁾	0,094 ₆	0,094 ₆ (19°) Kolossowsky ¹⁾

Таб. 3. (продужење)

Тело	Координатни број N	Специфична тежина d	Половина растојања између центара атома R	Израчуната специф. топлота C	Утврђена специфична топлота C
Ag	12 ²⁾	10,5 ¹⁾	1,442 ⁵⁾	0,056 ₈	0,056 ₀ (18°—100°) Schübel ¹⁾
Au	12 ²⁾	19,25 ¹⁾ (20°/4°)	1,437 ⁵⁾	0,031 ₁	0,031 ₂ (18°) Jaeger ¹⁾
Mg	12 ²⁾	1,74 ¹⁾	1,60 ²⁾	0,249 ₈	0,249 ₂ (20°—100°) Schücker
Ca	12 ²⁾	1,55 ¹⁾	1,97 ²⁾	0,150 ₁	0,149 ₀ (0°—100°) Bernini ¹⁾
Sr	12 ²⁾	2,504 ¹⁾	2,135 ⁵⁾	0,073 ₀	0,073 ₈ ⁶⁾ (15°)
Ba	12 ²⁾	3,50 ¹⁾	2,17 ⁵⁾	0,049 ₇	0,050 ₀ ⁶⁾ (0°—100°)
Zn	12 ²⁾	7,14 ¹⁾	1,37 ²⁾	0,096 ₈	0,094 ₄ (15°—100°) Magnus ¹⁾
Cd	12 ²⁾	8,66 ¹⁾	1,52 ²⁾	0,058 ₄	0,055 ₈ (28,3°) Griffiths ¹⁾
Hg	12 ²⁾	14,193 ¹⁾ (-38,8°) чврста	1,55 ²⁾	0,033 ₀	0,033 ₀ (-43°) Pollitzer ¹⁾
Al	12 ²⁾	2,713 ¹⁾	1,43 ²⁾	0,22 ₄	0,21 ₇ (18°—100°) Schübel ¹⁾
La	12 ²⁾	6,14 ¹⁾	1,86 ²⁾	0,045 ₀	0,044 ₈ (0°—100°) Hillebrand ¹⁾

Таб. 3. (продужење)

Тело	Координати број N	Специ- фична тежина d	Половина растојања између цен- гара атома R	Тзачуната специф. топлота C	Утврђена специфична топлота C
In	12 ³⁾	7,25 ¹⁾	1,62 ⁴⁾	0,057 ₇	0,056 ₉ (0°—100°) Bunsen ¹⁾
Tl	12 ³⁾	11,85 ¹⁾	1,71 ²⁾	0,030	0,031 ₁ (28°) Ewald ¹⁾
Tl	12 ²⁾	4,49 ¹⁾	1,45 ²⁾	0,129 ₈	0,1125 (0°—100°) Nilson ¹⁾ 0,1462 (0°—100°) Hunter ⁴⁾ средња вредност 0,129 ₈
Zr	12 ³⁾	6,4 ¹⁾	1,60 ²⁾	0,067 ₈	0,068 ₈ ⁶⁾ (0°—100°)
Th	12 ³⁾	11 ¹⁾	1,80 ²⁾	0,027 ₇	0,027 ₆ (0°—100°) Nilson ¹⁾
Pb	12 ³⁾	11,34 ¹⁾	1,74 ²⁾	0,029 ₈	0,029 ₉ (15°) Nilson ¹⁾
Nb	12 ²⁾	8,5 ⁴⁾	1,43 ⁴⁾	0,071 ₈	0,068 ₉ (15°)
Ta	12 ²⁾	16,64 ¹⁾	1,461 ⁵⁾	0,034 ₂	0,034 ₉ (0°)
Bi	12 ³⁾	9,8 ¹⁾	1,82 ²⁾	0,030 ₁	0,030 ₃ (18°) Glebe ¹⁾
U	12	18,68 ¹⁾	1,49 ⁴⁾	0,028 ₇	0,028 ₉ (0°—98°) Blümke ¹⁾
Mn	12 ²⁾	7,376 ¹⁾	1,30 ²⁾	0,109 ₇	0,107 ₂ (0°) Laemmel ¹⁾

Таб. 3. (продужење)

Тело	Координатни број N	Специфична тежина d	Половина растојања између центара атома R	Израчуната специф. топлота C	Утврђена специфична топлота C
Fe	12 ²⁾	7,86 ¹⁾	1,27 ²⁾	0,110 ₈	0,109 ₈ (18°—100°) Schübel ¹⁾
Co	12 ²⁾	8,718 ¹⁾	1,26 ²⁾	0,102 ^o	0,103 ₀ (15°—100°) Tilden ¹⁾
Ni	12 ²⁾	8,93 ¹⁾	1,24 ²⁾	0,104 ₄	0,103 ₄ (0°—20°) Schlett ¹⁾
Ru	12 ²⁾	12,304 ¹⁾	1,32	0,062 ₈	0,061 ₁ (0°—100°) Bunsen ¹⁾
Rh	12 ²⁾	12,472 ¹⁾	1,34	0,059 ₂	0,058 ₀ (0°—97°) Regnault ¹⁾
Pd	12 ²⁾	11,5 ¹⁾	1,37 ²⁾	0,060	0,059 ₂ (0°—100°) Violle ¹⁾
Os	12 ²⁾	22,48 ¹⁾	1,34 ²⁾	0,032 ₈	0,031 ₁ (19°—98°) Regnault ¹⁾
Ir	12 ²⁾	22,4 ¹⁾	1,35 ²⁾	0,032 ₈	0,032 ₈ (0°—100°) Violle ¹⁾

¹⁾ Landolt-Börnstein: Physikalisch — chemische Tabellen (1923-27).²⁾ А. И. Китайгородский: Справочник по рентгеноструктурному анализу 1940. стр. 283³⁾ Б. В. Некрасов: Курс общей химии, Москва 1939. стр. 576, 408, 305⁴⁾ Tables Annuelles de constantes et données numeriques de chimie, de physique, de . ? 1930/31. стр. 1504, 1311, 1312.⁵⁾ Н. Н. Мурач: Справочник металлурга по цветным металлам. Том I, Москва — 1940.

Таб. 4.

Израчуната специфична топлота за тела са координационим бројем $N = 4$ по образцу;

$$C = 3,65 \cdot 10^{-24} \cdot \left(\frac{1}{d} \right) \cdot 10^{24} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{3} \pi R^3}$$

Тело и његов координациони број N	Специф. тежина d	Полу-пречник анијона	Полу-пречник катјона	Половина растојања између центара јона R	Израчуната специф. топлота C	Утврђена специфична топлота C
HgS ²⁾ $N = 4$	8,2 ³⁾	Растојање између ⁵⁾ центара јона 2,54		1,27	0,051 ₈	0,051 ₅ (24°) Russell ¹⁾
AgJ ²⁾ $N = 4$	5,674 ¹⁾	Растојање између центара јона ⁴⁾ 2,81		1,405	0,055 ₄	0,055 ₅ (28°) Ewald ¹⁾
CuS $N = 4$	4,65 ¹⁾	Растојање између ⁵⁾ центара јонова 2,32		1,16	0,120	0,124 ₃ (25°) Russell ¹⁾
Sn(сиви) ¹⁾ $K = 4$	5,7 ¹⁾			1,40 ²⁾	0,055 ₇	0,050 (0°—15°) Wigand ¹⁾

Вывод

Удельная теплоемкость твердых тел как функция координационного числа и числа частиц в удалном объеме

от

Е. Н. Доброцветова

В этой работе показано; что удельная теплоемкость твердых тел с одинаковым координационным числом прямо пропорциональна числу частиц находящихся в удельном объеме.

Это правило относится к телам построенным по ионному типу, кристаллическая решетка которых состоит из отдельных закономерно расположенных ионов, где каждый ион в равной мере относится ко всем непосредственно окружающим его ионам противоположного знака.

Химико-технический институт Технического факультета Университета в Белграде.

сдано в печать
Марта 1948.

Зависност специфичне тежине и специфичне топлоте бинарних хемиских једињења од растојања између центара јона.

од
Е. Н. Доброцветова

Као што је познато, помоћу рендгенске анализе можемо одредити просторни распоред честица (атома, јона) код неке материје.

При проучавању кристалне структуре једињења типа NaCl , дошло се до закључка да су честице које изграђују таква кристална тела јони. Кристална решетка таквих тела састављена је из појединих правилно распоређених јона, где се сваки јон истоветно понаша према свим јонима супротног знака, који га непосредно опкољавају. Услед тога код таквих тела је изгубљена индивидуалност појединих молекула.

Координациони број неког јона се одређује бројем најближих јона супротног знака који опкољавају дотични јон. Тако на пример: кристалној структури NaCl одговара координациони број $K = 6$.

При симетричном распореду јона супротног знака око другог јона, сматра се да ови јони имају облик лопте, њихова се величина карактерише величином њиховог полупречника.

Помоћу ових (ефективних) полупречника одређује се међусобно одстојање центара јона у кристалном телу.

Проучавајући код бинарних хемиских једињења зависност физичких константи од растојања између центара јона утврдили смо да постоји извесна правилност која нам показују зависност специфичне тежине, специфичне топлоте и координационог броја од тог растојања између центара јона.

Утврђену правилност можемо приказати помоћу следећих образаца, који су дати у облику за израчунавање растојања између центара јона код бинарних хемиских једињења.

1. За једињења са координационим бројем 8:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4 \sqrt{3 \pi}}{c \cdot d}} \quad (1)$$

2. За једињења са координационим бројем 6:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4 \sqrt{2 \pi}}{c \cdot d}} \quad (2)$$

3. За једињења са координационим бројем 4:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4 \sqrt{\pi}}{c \cdot d}} \quad (3)$$

где је: c — специфична топлота

d — специфична тежина

π — Лудолфов број ($\pi = 3,1416$.)

S — растојање између центара јона.

Тачност образаца (1), (2) и (3) можемо видети на низу следећих примера.

Таб. 1

Једи- њење	Коорди- национи број	Специф. тежина d	Специф. топлота C	Полупреч- ници јона	S нађено експер. $\text{\AA}$	S израчу- нато $\text{\AA}$
NaCl	6 ²⁾	2,168 ¹⁾	0,2142 (0°) R Veber ¹⁾	Na+ Cl— 0,98 1,81 ²⁾	2,79	2,78 ₈
KCl	6 ²⁾	1,989 ¹⁾	0,1616 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	K+ Cl— 1,33 1,81 ²⁾	3,14	3,14 ₈
LiCl	6 ²⁾	2,07 ¹⁾	0,2821 (13°-97°) Regnault ¹⁾	Li+ ce— 0,78 1,81 ²⁾	2,59	2,58
RbCl	6 ²⁾	2,76 ¹⁾	0,1015 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Rb+ Cl— 1,49 1,81 ²⁾	3,30	3,29 ₈
CsCl	8 ²⁾	3,982 ¹⁾	0,0747 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Cs+ Cl— 1,65 1,81 ²⁾	3,46	3,45 ₈
Na Br	6 ²⁾	3,214 ¹⁾	0,1216 (17°-99°) Magnuss ¹⁾	Na+ Br— 0,98 1,96 ²⁾	2,94	2,94 ₈

Таб. 1 (продужење)

Једи- њење	Коорди- национи број	Сцециф. тежина d	Специф. топлота С	Полупреч- ници јона $\text{\AA}$		S нађено експер. $\text{\AA}$	S изра- чунато $\text{\AA}$
K Br	6 ²⁾	2,75 ¹⁾	0,1033 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	K+	Br- 1,33 1,96 ³⁾	3,29	3,28
Rb Br	6 ²⁾	3,281 ¹⁾	0,0744 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Rb+	Br- 1,49 1,96 ³⁾	3,45	3,45
LiBr	6 ²⁾	3,46 ¹⁾	0,1438 (3,6°-91°) Hüttig ¹⁾	Li+	Br- 0,78 1,96 ³⁾	2,74	2,72 ₂
CsBr	8 ²⁾	4,445 ¹⁾	0,0583 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Cs+	Br- 1,65 1,96 ³⁾	3,61	3,61 ₆
LiJ	6 ²⁾	4,00 ¹⁾	0,09843 (3,6°-99,6°) Hüttig ₁	Li+	J- 0,78 2,20 ³⁾	2,98	2,94 ₂
KJ	6 ²⁾	3,129	0,0742 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	K+	J- 1,33 2,20 ³⁾	3,53	3,51
NaJ	6 ²⁾	3,66 ¹⁾	0,0868 (20°-99°) Regnault ¹⁾	Na+	J- 0,98 2,20 ³⁾	3,18	3,16
CsJ	8 ²⁾	4,5 ¹⁾	0,0478 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Cs+	J- 1,65 2,20 ³⁾	3,85	3,85

Специфична тежина и специфична топлота, која се овде наводи, одговарају телима без кристализационе воде.

¹⁾ Landolt — Börnstein: Physikalisch — chemische Tabellen 1923—1927.

²⁾ А. И. Китайгородский: Справочник по рентгеноструктурному анализу, 1940 год.

³⁾ А. Шубников, Е. Флинт, Ј. Бокий: Основы кристаллографии 1940 год.

Поларизација

У кристалном телу сваки јон се налази у електричном пољу других јона, услед тога настаје поларизација јона, која се обично испољава у томе што се смањује растојање између центара јона.

Код већине случајева поларизација је врло мала и зато можемо сматрати да је стварно растојање између центара јона једнако збиру полупречника јона ($S = R_{\text{катјон}} + R_{\text{анјон}}$).

Док код појединих тела, услед нарочите природе јона (као што је на пример: осамнаестоелектронски слој катјона, однос димензија јона и др.) поларизација је доста велика, зато код њих стварно растојање између центара јона бива мање но што показује збир полупречника јона.

Тако на пример за халогениде сребра утврђено је следеће [3], стр. 215].

Једињење	Посматрано растојање	Збир полупречника јона
AgF	2,46	2,46
AgCl	2,77	2,94
AgBr	2,88	3,09
AgI	2,99	3,33

Таб. 2

Једињење	Координациони број	Специфична тежина d	Специфична топлота C	Нађено растојање између цент. јона S	Израчунато S
AgCl	6 ²⁾	5,37 ¹⁾	0,0877 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	2,77 ¹⁾	2,77
AgBr	6 ²⁾	5,8 ¹⁾	0,0739 (15°-98°) Regnault ¹⁾	2,88 ¹⁾	2,86
AgI	4 ²⁾	5,674 ¹⁾	0,0555 (28°) Ewald ¹⁾	2,81 ¹⁾	2,82 ₄

Таб. 2 (продужење)

Једи- њење	Коорди- национи број	Специ- фична тежина d	Специ- фична топлота C	Нађено растојање између цент. јона S	Израчунато S
NiS	6 ²⁾	5,65 ¹⁾	0,1248 (15°-100°) Tilden ¹⁾	2,42 ⁵⁾	2,42 ₂
HgS	4 ²⁾	8,20 ⁶⁾	0,0515 (24°) Russell	2,54 ⁵⁾	2,56
FeS	6 ²⁾	4,62 ⁶⁾	0,1664 (0-100°) Ewald ¹⁾ 0,1357 (17-98°) ⁶⁾ сред. вред. 0,1510	2,45 ⁵⁾	2,43 ₂
CuS	4	4,65 ¹⁾	0,1243 (25°) Russell ¹⁾	2,32 ⁵⁾	2,30 ₈

¹⁾ Landolt — Börnstern: Physikalisch — chemische Tabellen 1923—1927²⁾ А. И. Китайгородский: Справочник по рентгеноструктурному анализу 1940.³⁾ А. Шубников, Е. Флинт, Г. Бокий: Основы кристаллографии 1940⁴⁾ Б. В. Некрасов: Курс общей химии, 1939.⁵⁾ Tables Annuelles de constantes et données numeriques de chimie, de physique.

Утицај другог електронског слоја анјона

Као што је познато хлор, бром, јод и сумпор имају у претпериферном електронском слоју по 8 или 18 електрона. Флуор и кисеоник имају у претпериферном електронском слоју само по два електрона.

Према томе можемо очекивати да ће присуство само два електрона код анјона у претпериферном електронском слоју имати извесног утицаја.

Заиста, тај утицај, и ако у врло малој мери, ипак се испољава у томе, што по обрасцу (1), (2) и (3) израчунате вредности за S, бивају по правилу, код флуорида веће за 2 до 3%, а код оксида за 4 до 5% од утврђених.

Пошто се код бинарних флуорида и оксида растојање између центара јона одређено збиром полупречника јона, врло добро слаже са посматраним, то је врло вероватно да ће претпериферни електронски слој код анјона, састављен само од два електрона, утицати у правцу смањења специфичне топлоте тела.

У прилог овоме гледишту говори и та чињеница, да хемиски елементи, као што су на пример: литијум, берилијум, бор и угљеник који у претпериферном електронском слоју имају само два електрона, имају смањену специфичну топлоту.

Услед тога атомска топлота ових елемената, на обичној температури, место да буде једнака 6,2 као што је случај код већине других елемената износи:

за литијум 5,45;

за берилијум 3,83;

за бор 2,77—2,51 (према модификацији);

за угљеник 1,35—3,13 (према модификацији).

Услед горе наведеног да би се могло служити обрасцима (1), (2) и (3) за одређивање растојања између центара јона код бинарних флуорида и оксида, потребно је код S (специфична топлота) увести множилац m :

за флуориде $m_1 = 1,08$

са оксиде $m_2 = 1,16$

Флуориди по обрасцу:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot \sqrt{2\pi}}{m_1 \cdot c \cdot d}}$$

Таб. 3

Једињење	Координациони број	Специф. тежина d	Специф. топлота C	Полупречници јона	S нађено експер.	S израчунато
LiF	6 ²⁾	2,64 ¹⁾	0,373 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Li+ F— 0,78 1,33 ²⁾	2,11	2,11 ₂
KF	6 ²⁾	2,49 ¹⁾	0,200 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	K+ F— 1,33 1,33 ²⁾	2,66	2,64 ₈

Таб. 3 (продужење)

Једи- њење	Коорди- национи број	Специф. тежина d	Специф. топлота C	Полупреч- ници јона	S уђено експер.	S израчу- нато
NaF	6 ²⁾	2,809 ¹⁾	0,2675 (15°-53°) Band ¹⁾	Na+ F- 0,98 1,33 ²⁾	2,31	2,31 ₂
RbF	6 ²⁾	3,557 ¹⁾	0,1155 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Rb+ F- 1,49 1,33 ²⁾	2,82	2,86 ₈
CsF	6 ²⁾	4,115 ¹⁾	0,0797 (0°-19,6°) Brönsted ¹⁾	Cs+ F- 1,65 1,33 ²⁾	2,98 3,00	3,04 ₈

Оксиди по образцу:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4 \sqrt{2\pi}}{m_2 c \cdot d}}$$

MgO	6 ²⁾	3,65 ¹⁾	0,244 (24°-100°) ²⁾	Mg ²⁺ O ²⁻ 0,78 1,32 ²⁾	2,10	2,13 ₂
CaO	6 ²⁾	3,40 ²⁾	0,1882 (18°-100°) Magnus	Ca ²⁺ O ²⁻ 1,06 1,32 ²⁾	2,38	2,38
HgO	6 (По пра- вилу Магнуса)	11,14 ²⁾	0,051C (5°-98°) ²⁾	Hg ²⁺ O ²⁻ 1,12 1,32 ²⁾	2,44	2,46 ₈
MnO	6 ²⁾	5,18	0,1370 (13°-98°) ²⁾	Mn ²⁺ O ²⁻ 0,91 1,32 ²⁾	2,23	2,20
FeO	6 ²⁾	5,99 ¹⁾	0,146 ²⁾	Fe ²⁺ O ²⁻ 0,83 1,32	2,15	2,14 ₈
PbO	6 ²⁾	9,27 ¹⁾	0,0519 (23°) Russell	Pb ²⁺ O ²⁻ 1,32 1,32 ²⁾	2,64	2,62

¹⁾ „Landolt — Börnsteln: Physikalisch — chemische Tabellen 1923—1927“²⁾ А. И. Китайгородский: „Справочник по рентгеноструктурному анализу 1940 г.“

3) А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий: „Основы кристаллографии 1940 г.“

4) Б. В. Некрасов: „Курс общей химии 1939 г.“

5) „Tables Annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique...“

6) Н. Н. Мурач: „Справочник металлурга по цветным металлам Том I. Хемиско-технички завод Техничког факултета Универзитета Београд. 1940 г.“

Примљено фебруара 1948 г.

Вывод

Зависимость удельной теплоемкости и удельного веса бинарных химических соединений от расстояния между центрами ионов

од

Е. Н. Доброцветова

Для бинарных химических соединений с ионной кристаллической решеткой зависимость удельного веса и удельной теплоемкости от величины расстояния между центрами ионов может быть выражена посредством следующих математических формул:

1) Для тел с координационным числом 8:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4\sqrt{3}\pi}{c \cdot d}} \quad (1)$$

2) Для тел с координационным числом 6:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4\sqrt{2}\pi}{c \cdot d}} \quad (2)$$

3) Для тел с координационным числом 4:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4\sqrt{\pi}}{c \cdot d}} \quad (3)$$

Где: S — расстояние между центрами ионов.

c — удельная теплоемкость

d — удельный вес

π — Лудольфово число ($\pi = 3,1416$).

Химико-технический институт Технического факультета Университета Белграде,

сдано в печать
Февраль 1948 г.

Прилог одређивању зависности температуре кључања од притиска

од

Јованке М. Живојинов

Веза између притиска p и одговарајуће температуре кључања T дата је диференцијалним обликом Clausius-Clapeyron-ове једначине (1850):

$$r = AT(v'' - v') \frac{dp}{dT} \quad (1)$$

где је:

r — моларна топлота испаравања,
 v'' и v' — моларна запремина паре и течности.

Да би се једначина (1) могла интегралити, потребно је увести следеће услове):

1. Занемарује се моларна запремина v' течности, према моларној запремини v'' паре.

2. Претпоставља се да притисак паре није толико велики, да се не би могла применити једначина идеалних гасова, према којој је $v'' = \frac{RT}{p}$. Заменом ове вредности за v'' у једначини (1) добија се:

$$r = AT \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT} = A \frac{RT^2}{dT} \frac{dp}{p}$$

Како је:

$$d \ln p = \frac{dp}{p}, \text{ то је:}$$

$$r = ART^2 \frac{d \ln p}{dT}, \text{ одакле је:}$$

$$d \ln p = \frac{r}{ART^2} dT, \text{ те је:}$$

$$\ln p = \int_0^T \frac{r}{ART^2} dT + \text{const.} \quad (2)$$

Тако се, полазећи од Clausius-Clapeyron-ове формуле, долази до основне једначине за изналажење напона паре у функцији од температуре. Тиме нам Clausius-Clapeyron-ова једначина пружа могућност за решавање два основна проблема при кључању течности. Наиме, из једначине (1), можемо наћи моларну топлоту испаравања у зависности од спољашњег притиска, док нам једначина (2), даје везу између спољашњег притиска и одговарајуће температуре кључања.

Белики број физичара покушао је да емпириским путем дође до једначине која даје везу између спољашњег притиска и одговарајуће температуре кључања, да би тиме избегли, колико је могуће више, отступања у резултатима добијеним помоћу једначине (2) и експеримената.

У недавно објављеном раду Д. Милосављевић ²⁾ је изнео једну нову методу за изналажење везе између притиска и одговарајуће температуре кључања, полазећи од наведене Clausius-Clapeyron-ове једначине (1), и извршивши следеће трансформације:

Према првом принципу термодинамике, латентна топлота испаравања r , једнака је збиру унутрашње топлоте испаравања ρ и рада ширења $Ap (v''-v')$, тј.

$$r = \rho + Ap (v''-v') \quad (3)$$

де је A топлотни еквивалент јединице механичког рада, то је из једначине (1):

$$\rho + Ap (v''-v') = AT (v''-v') \frac{dp}{dT}, \text{ одакле је}$$

$$\rho = A (v''-v') \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \quad (4)$$

С друге стране је:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{T \frac{dp}{dT} - p}{T^2}$$

те је одавде:

$$T \frac{dp}{dT} - p = T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right).$$

Заменом ове вредности у једначину (4) добијамо:

$$\rho = A (v'' - v') T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right), \text{ или}$$

$$\frac{\rho}{Ap (v'' - v')} \frac{dT}{T} = \frac{T}{p} \frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right)}{\frac{p}{T}} \quad (5)$$

Али пошто је:

$$d \left(\ln \frac{p}{T} \right) = \frac{\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right)}{\frac{p}{T}}, \text{ те заменом ове вредности у јед-}$$

начину (5) добијамо:

$$\frac{\rho}{Ap (v'' - v')} \frac{dT}{T} = d \left(\ln \frac{p}{T} \right) \quad (6)$$

Да би се ова једначина могла интегралити, треба образац

$$y = \frac{\rho}{Ap (v'' - v')} \quad (7)$$

изразити у функцији од температуре T .

На основу експерименталних података за p , v' , v'' и ρ , узетих из таблица, и израчуњавањем израза за y , Д. Милосављевић је показао да постоји линеарна зависност између y и једне друге величине z , одређене изразом:

$$z = \ln x - x \quad (8)$$

где је:

$$x = \frac{p}{p_k} \cdot \frac{T'_k}{T} \quad (9)$$

у коме је p_k критични притисак за посматрано течно тело, а T'_k температура тројне тачке. Ако у координатном систему нанесемо за једну супстанцу разне вредности за z по апцисној оси, а одговарајуће вредности за y по ординатној оси, то ће се спајањем добијених тачака добити права линија, чија је једначина:

$$y = - mz + b \quad (10)$$

где су m (тангенс правца) и b (отсечак на ординатној оси) позитивне величине за једно дато тело.

Циљ нам је да у овом раду испитамо са којом је тачношћу задовољена једначина (10), за следеће материје, до чијих смо података — нама непотребним — могли доћи:

Амонијак — NH_3

Према експерименталним податцима за T , p , v' 3) и v'' , p_k и T'_k 4) израчунате су величине за y , x и z , које се могу видети у приложеној таб. 1.

Како смо у таблицама налазили податке за латентну топлоту испаравања r , а у изразу за y у једначини (7), фигурише унутрашња топлота испаравања ρ , то је из једначине (3):

$$\rho = r - A p (v'' - v'), \text{ тј.}$$

$$y = \frac{\rho}{A p (v'' - v')} = \frac{r}{A p (v'' - v')} - 1$$

Наношењем вредности за z по апцисној оси и одговарајућих вредности за y по ординатној, добили смо тачке, које леже, као што показује линија (1) на приложеном дијаграму, на правој линији, чија је једначина:

$$y = -1,4 z + 4,4$$

Код амонијака нисмо, дакле, наишли на тачке, чији би се положај приметно удаљавао од праве, а тиме смо показали да одиста постоји линеарна веза између израза за y и z у случају за амонијак.

Сумпордиоксид — SO_2

Истим поступком добили смо за сумпордиоксид 3) и 4) вредности за y , x и z , које смо унели у таб. 2, па смо опет преношењем вредности за z и y добили низ тачака, које се налазе на правој линији (2), чија је једначина:

$$y = -1,4 z + 3,1$$

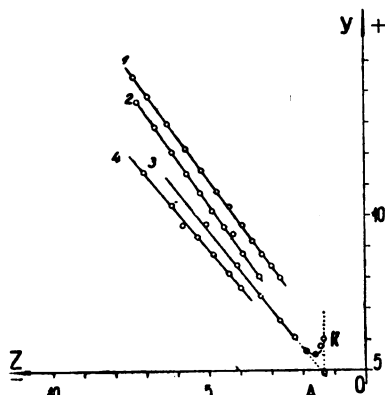
И у овом случају нема тачака које би се приметно удаљавале од праве линије.

Жива — Hg

Како за ову супстанцу нисмо могли наћи податке за v' , то смо до њих дошли следећим путем:

$$v'_t = v'_0 (1 + \alpha t)$$

где нам је:



Сл. 1

$$v'_0 = 0,0000735 \text{ m}^3/\text{kg}^*, \text{ а } \alpha = 0,000543(^{\circ}\text{C})^{-1}$$

Изрaчунате вредности за y и z помоћу експерименталних података 4) и 5) дате су у таб. 3. Преношењем одговарајућих вредности за y и z у координатни систем, добили смо опет низ тачака, које леже на правој линији (3), као што показује дијаграм, а чија је једначина:

$$y = -1,2 z + 2,9$$

Интересантно је, да и за ову материју нисмо наишли на тачке, чији би се положај знатно удаљавао од праве линије (3), а знамо, да је због тешкоће у раду са живином паром, поготово на високој температури, као што смо ми узели, било тешко да се оне одреде, а ипак нам се положај добијених тачака врло добро слаже са предвиђањима на основу испитивања претходних материја.

Етан — $\text{C}_2 \text{H}_6$

Истим поступком као код претходних тела, нашли смо вредности 3) и 4) за y и z које смо унели у таб. 4, па смо затим преношењем њихових одговарајућих вредности у координатни систем, добили низ тачака, које леже на правој линији (4), чија је једначина:

$$y = -1,3 z + 3,1$$

Из приложеног дијаграма се види, да се овде јављају већа отступања за тачке у близини критичне температуре етана $t_k = 32,1^{\circ}\text{C}$.

Пренашањем апсцисе $z = -1,4367$, која одговара тачки за критичну температуру, и продужавањем наше праве, добили смо, да би одговарајућа тачка за ту температуру требала да буде у тачки А, уместо у тачки К, коју смо добили у пресеку ординате из тачке А и продужетка криве, која се налази на тачкама код којих се јављају отступања.

Из наведених примера за амонијак, живу, сумпордиоксид и етан видимо, да заиста постоји линеарна веза између y и z , а тиме смо показали да је, у тим случајевима линеарна веза између y и z , коју постулира једначина Д. Милосављевића, доиста остварена са сасвим задовољавајућом тачношћу.

Отступања на која смо наишли у близини критичне температуре етана говоре нам, да бисмо, вероватно, и код амонијака, сумпордиоксида и живе наишли на слична отступања у близини критичне температуре, за коју у овим случајевима нисмо имали

p_k = 113, kg/cm² 4), T'_k = 195,3°K 4)

Т _в °K	p kg/m ²	v'' m ³ /kg*	v' m ³ /kg*	r Cal/kg*	v''—v' m ³ /kg*	y = $\frac{\rho}{Ap(v''-v')}$	x = $\frac{p}{pk} \cdot \frac{T'_k}{T}$	z = ln x—x
203	0,1114 · 10 ⁴	9,009	1,3788 · 10 ⁻³	349,8	9,00762	13,88	9,485 · 10 ⁻⁴	— 6,9598
213	0,2233 "	4,699	1,4010 "	343,9	4,6976	13,00	1,812 · 10 ⁻³	— 6,3152
223	0,4168 "	2,623	1,4245 "	337,9	2,6216	12,20	3,230 · 10 ⁻³	— 5,7385
233	0,7318 "	1,550	1,4493 "	331,3	1,5485	11,48	5,426 · 10 ⁻³	— 5,2231
243	1,2190 "	0,9630	1,4757 "	324,9	0,9615	10,82	8,670 · 10 ⁻³	— 4,7481
253	1,940 "	0,6236	1,5037 "	317,29	0,6221	10,33	1,325 · 10 ⁻²	— 4,3371
263	2,966 "	0,4184	1,5338 "	309,64	0,4169	9,69	1,949 · 10 ⁻²	— 3,9383
273	4,379 "	0,2897	1,5660 "	301,52	0,2881	9,20	2,772 · 10 ⁻²	— 3,6134
283	6,271 "	0,2058	1,6008 "	292,84	0,2042	8,77	3,830 · 10 ⁻²	— 3,3007
293	8,741 "	0,1494	1,6386 "	283,55	0,1478	8,37	5,156 · 10 ⁻²	— 3,0167
303	11,895 "	0,1107	1,6800 "	273,59	0,1090	8,01	6,785 · 10 ⁻²	— 2,7495
313	15,850 "	0,0833	1,7257 "	262,85	0,0816	7,67	8,752 · 10 ⁻²	— 2,5235
323	20,727 "	0,0635	1,7766 "	251,29	0,0617	7,39	1,109 · 10 ⁻¹	— 2,1992

Сулфурдиоксид — SO₂

Таб. 2

p_K = 77,7 kg/cm², T'_K = 100,9 °K 4)

T°K	p kg/m ²	v'' m ³ /kg*	v' m ³ /kg*	r Cal/kg*	v''—v' m ³ /kg*	y = $\frac{\rho}{Ap(v''-v')}$	x = $\frac{p}{p_K}$	$\frac{T'}{T} \cdot \frac{T'}{T}$	z = ln x — x
223	0,118 · 10 ⁴	2,4907	0,6423 · 10 ⁻³	101,22	2,4901	13,71	687,2 · 10 ⁻⁶	—	7,2836
233	0,220 "	1,3872	0,6523 "	99,21	1,3865	12,89	122,6 · 10 ⁻⁶	—	6,7052
243	0,388 "	0,8183	0,6627 "	97,20	0,8176	12,08	207,4 · 10 ⁻⁶	—	6,1804
253	0,648 "	0,5071	0,6739 "	95,17	0,5064	11,38	332,6 · 10 ⁻⁶	—	5,7093
263	1,034 "	0,3280	0,6859 "	93,13	0,3273	10,75	510,5 · 10 ⁻⁶	—	5,2826
273	1,585 "	0,2200	0,6974 "	91,02	0,2193	10,18	754,0 · 10 ⁻⁶	—	4,8950
283	2,347 "	0,1523	0,7097 "	88,86	0,1523	9,65	107,5 · 10 ⁻⁴	—	4,5436
293	3,370 "	0,1084	0,7231 "	86,65	0,1077	9,43	148,6 · 10 ⁻⁴	—	4,2259
303	4,710 "	0,0790	0,7375 "	84,39	0,0783	8,77	202,0 · 10 ⁻⁴	—	3,9222
313	6,427 "	0,0588	0,7536 "	82,09	0,0580	8,40	266,2 · 10 ⁻⁴	—	3,6527
323	8,583 "	0,0446	0,7722 "	79,71	0,0438	8,05	345,0 · 10 ⁻⁴	—	3,4013

$p_K = 200 \text{ kg/cm}^2$ 4), $T'_K = 234,13^\circ\text{K}$ 5)

$T^\circ\text{K}$	$p \text{ kg/m}^2$	$v'' \text{ m}^3/\text{kg}^*$	$v' \text{ m}^3/\text{kg}^*$	$r \text{ Cal/kg}^*$	$v'' - v' \text{ m}^3/\text{kg}^*$	$y = \frac{\rho}{Ap(v'' - v')}$	$x = \frac{p}{p_K} \cdot \frac{T'_K}{T}$	$z = \ln x - x$
583,56	$0,42 \cdot 10^4$	0,5678	$0,086 \cdot 10^{-3}$	68,883	0,5677	11,43	$842,6 \cdot 10^{-5}$	— 7,0790
630,78	1,05 "	0,24299	0,088 "	67,844	0,2429	10,35	$194,9 \cdot 10^{-5}$	— 6,2404
682,44	2,46 "	0,11122	0,090 "	66,711	0,11113	9,42	$422,0 \cdot 10^{-5}$	— 5,4679
731,33	4,9 "	0,05891	0,092 "	65,639	0,05883	8,72	$784,4 \cdot 10^{-5}$	— 4,8480
774,11	8,44 "	0,03600	0,094 "	64,689	0,03591	8,12	$127,6 \cdot 10^{-4}$	— 4,3614
810,78	12,7 "	0,02491	0,095 "	63,894	0,02482	7,66	$183,4 \cdot 10^{-4}$	— 3,9987

Етан — C_2H_6

Таб. 4

$p_k = 50,3 \text{ kg/cm}^2$ 3), $T'_k = 101,0 \text{ }^\circ\text{K}$ 4)

$T \text{ }^\circ\text{K}$	$p \text{ kg/m}^2$	$v'' \text{ m}^3/\text{kg}^*$	$v' \text{ m}^3/\text{kg}^*$	$r \text{ Cal/kg}^*$	$v'' - v' \text{ m}^3/\text{kg}^*$	$y = \frac{\rho}{Ap(v'' - v')}$	$x = \frac{p}{p_k} \cdot \frac{T'_k}{T}$	$z = \ln x - x$
173	$0,5354 \cdot 10^4$	$888,8 \cdot 10^{-8}$	$1,789 \cdot 10^{-3}$	119,55	0,8870	9,75	$621,4 \cdot 10^{-5}$	— 5,0872
178	0,7229 "	673,1 "	1,808 "	117,97	0,6712	9,042	$840,3 \cdot 10^{-5}$	— 4,7875
193	1,606 "	320,9 "	1,863 "	112,94	0,3190	8,413	$167 \cdot 10^{-4}$	— 4,1090
213	3,861 "	140,9 "	1,951 "	105,65	0,1389	7,412	$364 \cdot 10^{-4}$	— 3,3495
233	7,929 "	70,46 "	2,062 "	97,24	0,0684	6,622	$683,3 \cdot 10^{-4}$	— 2,7516
253	14,51 "	38,30 "	2,209 "	86,36	0,0361	6,040	$115,2 \cdot 10^{-3}$	— 2,2764
273	24,32 "	21,75 "	2,429 "	72,44	0,0193	5,590	$181,3 \cdot 10^{-3}$	— 1,8889
293	38,49 "	11,43 "	2,856 "	50,21	0,00857	5,499	$263,8 \cdot 10^{-3}$	— 1,5964
303	48,0 "	7,06 "	3,49 "	27,01	0,00357	5,730	$318,1 \cdot 10^{-3}$	— 1,4635
304	49,1 "	6,43 "	3,69 "	21,39	0,00274	5,79	$324,3 \cdot 10^{-3}$	— 1,4505
305	50,3 "	4,70 "	4,70 "	0	0		$331 \cdot 10^{-3}$	— 1,4367

потребне податке. Пошто је у другим случајевима изложена метода Д. Милосављевића остварена, то би ова отступања требало приписати евентуалним непоузданостима експериментално одређених вредности, пошто су тешкоће таквих одређивања у близини критичне температуре доста велике.

Технички факултет Универзитета Београд, Завод за физику.

Примљено јуна 1948

Извод

Прилог испитивању везе између притиска p и одговарајуће температуре кључања T

У недавно објављеном раду Д. Милосављевић је дао једну нову методу за одређивање везе између притиска p и одговарајуће температуре кључања T . Основна поставка овог рада јесте, да постоји линеарна зависност између величине y , дате једначином (7) и величине z , одређене једначинама (8) и (9). Ову смо претпоставку проверили за амонијак NH_3 , сумпордиоксид SO_2 , живу Hg и етан C_2H_6 , а добијени резултати дати су у таб. 1, 2, 3 и 4 и на дијаграму.

Résumé

Contribution à la recherche de la liaison entre la pression p et la température d'ébullition correspondante T

par

Jovanka M. Zivojnov

Dans une publication récente, D. Milosavlievitch expose une nouvelle méthode pour la détermination de la liaison entre la pression p et la température d'ébullition correspondante T . Le point de départ de cette méthode est l'hypothèse qu'il existe une liaison lineaire entre la grandeur y , donnée par (7), et la grandeur z , donnée par (8) et (9). Nous avons vérifié cette hypothèse pour le gaz ammoniak NH_3 , le gaz sulfureux SO_2 , le mercure Hg et l'éthane C_2H_6 , et les resultats obtenus sont données dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 ainsi que dans la figure (1).

Faculté Technique de l'Université de Belgrad, Institut de Physique.

Juin 1948

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Ђ. Eggert i Л. Нокс, (прев. Сл. Ристић), Уџбеник Физичке хемије Београд, 1947.; Др. Д. Јовановић, Топлота и термодинамика, Београд, 1948.;
- 2) Comptes rendus de l'Academie des Sciences de Paris. t. 224 p. 1345. 1947.;
- 3) В. Е. Цыдзик, Холодные машины и аппараты, Москва, 1946.; 4) Charles de Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio, 1945.; 5) Grisehl—Tomaschek, Lehrbuch der Physik, Berlin, 1944.

Смеше камфора са сирћетном, моно- и дихлорсирћетном киселином

од
Н. А. Пушина и И. И. Риковског

Кетони као и алдехиди садрже у свом молекулу карбонилну групу $>C=O$ која има амфотеран карактер. Ради тога кетони, слично алдехидима, стварају адицијона једињења не само с амо-нијаком и његовим дериватима — аминима, већ и са киселинама. Ова једињења, према координационој теорији, често имају ка-рактер соли и грађена су по схеми: $\overset{R}{R_1}>C=O \cdots NX$, односно

$\left[\overset{R}{R_1}>C=O \cdots H \right] X'$. Но ова адицијона једињења не настају са свим киселинама, већ само са јачим. Ово можемо јасно запазити проучавајући, помоћу термиске анализе, смеше камфора са сирћетном киселином и њеним хлордериватима.

Као што је познато, у низу $CH_3COOH \rightarrow CH_2Cl \cdot COOH \rightarrow CHCl_2 \cdot COOH \rightarrow CCl_3 \cdot COOH$ јачина киселине поступно расте. То се види и из величине константе јонизације ових киселина и то:

$CH_3 \cdot COOH$	K	$1,75 \times 10^{-5}$
$CH_2Cl \cdot COOH$	„	$1,40 \times 10^{-3}$
$CHCl_2 \cdot COOH$	„	$5,0 \times 10^{-3}$
$CCl_3 \cdot COOH$	„	$1,3 \times 10^{-1}$

При експерименталном испитивању смеша регистроване су, где је било могућно, потпуне криве хлађења појединих смеша, а сем тога у случајевима када су се смеше знатно прехлађивале одређиване су и температуре потпуног растапања кристализованих смеша, т. ј. температуре ишчезавања последњих кристала. Ниске температуре одређене су помоћу термоелемената, а за хлађење смеша употребљена је смеша чврстог угљендиоксида и ацетона.

У таблицама значи:

t_1 — температуру издвајања првих кристала из растопљене смеше;

t_2 — температуру еутектичке кристализације (потпуног искристалисавања);

Φ — температуру потпуног растапања кристализоване смеше.

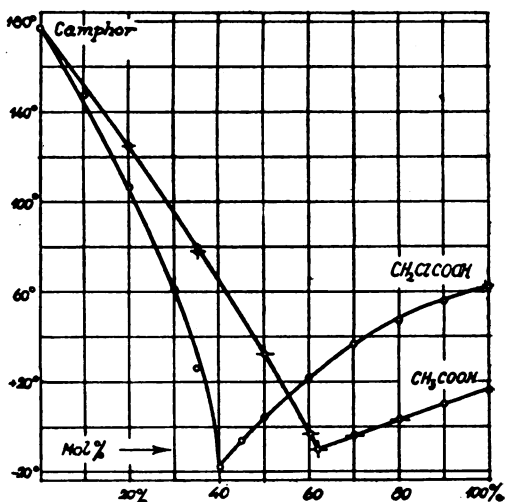
Камфор и сирћетна киселина

Таб. 1.

Мол. %										
сирћетне кис.	0	20	35	50	60	62	70	80	90	100
t_1	178	125	78,5	32,5	-3	-10	-3,5	3	9,5	16,7
t_2	—	—	-11	-10	-11	-10	-11	-11	—	—

Један део овог система (0-29% камфора) проучио је Вескманп.²⁾ Према нашим испитивањима дијаграм се састоји (сл. 1.) од две гране које се међусобно секу у еутектичкој тачки, којој одговарају следеће координате: 62 мол % сирћетне киселине и -10° .

Из карактера дијаграма можемо закључити, да камфор не даје са сирћетном киселином никакво одређено једињење, већ да у кристалном стању компоненте стварају само еутектичку смешу.



Сл. 1.

Камфор и монохлорсирћетна киселина

Таб. 2.

Мол. %							
монохлорсирћ. кис.	0	10	20	30	35	40	45
t_1	178	148	107	61	26	-18	-6
t_2	—	—	—	-23	-28	-18	-23

Мол. %						
монохлорсирћ. кис.	50	60	70	80	90	100
t_1	4	21,5	37	47	56	62
t_2	-19	-24	—	—	—	—

Равлевски³⁾ је недавно непотпуно проучио овај систем, и њему је успело да одреди температуре издвајања првих кристала у интервалима 0—35% и 70—100% монохлорсирћетне

киселине. Наша испитивања су показала да се диаграм (сл. 1) састоји од две гране, које се међусобно секу у еутектичкој тачки, којој одговарају следеће координате: 40 мол. % монохлорсирћетне киселини и -18° .

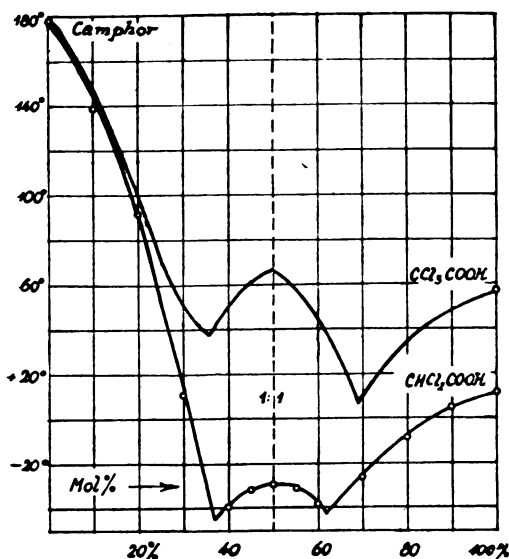
Из карактера диаграма закључујемо, да компоненте не дају никакво одређено једињење, већ стварају у кристалном стању само механичку смешу.

Камфор и дихлорсирћетна киселина

Таб. 3.

Мол. %							
дихлорсирћ. кис.	0	10	20	30	40	45	50
ϕ	178	139	92	11	-39	-32	-29
Мол. %							
дихлорсирћ. кис.	55	60	70	80	90	100	
ϕ	-31	-38	-26	-8	5	11,5	

Диаграм топљења система камфор — дихлорсирћетна киселина (сл. 2) састоји се од три гране. Средња грана одвојена је од бочних грана еутектичким тачкама, којима одговарају координате:



Сл. 2.

$C_{10}H_{16}O \cdot CHCl_2 \cdot COOH$, које се топи на -29° . Ово је једињење, т. ј. камфор-дихлорацетат, аналого боље израженом екви-молекулском једињењу камфор-трихлорацетату.

а) око 37 мол % дихлорсирћетне киселине и око -44° ;

б) око 62 мол % дихлорсирћетне киселине и око -42° ; Услед велике склоности смеша да се прехладе, није било могућно одредити тачно координате еутектичких тачки.

Средња грана образује отворен максимум код 50 мол % што указује на то, да у кристалном стању компоненте граде екви-молекулско једињење

Трихлорсирћетна киселина даје са камфором⁴⁾ врло карактеристично еквимолекулско једињење које се топи на 66° и које, ради упоређења, наводимо на сл. 2.

Камфор-дихлорацетат (као и камфортрихлорацетат) је екзотермно једињење, јер при мешању камфора са дихлорсирћетном киселином опажа се знатно повишење температуре. Једињења камфора са дихлорсирћетном као и са трихлорсирћетном киселином нису усамљена. Позната су слична једињења камфора са другим јаким киселинама н. пр. $C_{10}H_{16}O \cdot HNO_3$, $C_{10}H_{16}O \cdot HI$ или $C_{10}H_{16}O \cdot H_3PO_4$ и др.

Извод

Методом термичке анализе проучени су бинарни системи камфора са сирћетном, моно- и дихлорсирћетном киселином. Доказано је, да у кристалном стању камфор даје одређено једињење еквимолекулског састава само са јачом дихлорсирћетном киселином. Камфор-дихлорацетат $C_{10}H_{16}O \cdot CHCl_2COOH$ топи се на -29°. Са слабијом монохлорсирћетном и сирћетном киселином камфор ствара у кристалном стању само механичке смеше.

Хемиска лабораторија Пољопривредно-шумарског факултета Универзитета у Београду.

Summary

Mixtures of camphor with acetic, chloroacetic and dichloroacetic acid

by

N. A. Pushin and I. I. Rikovski

A study has been made of binary systems of camphor with acetic-, chloroacetic-, and dichloro-acetic acid by the method of thermal analysis. It has been proved that in the solid state camphor forms a definite compound of aequimolecular composition only with the stronger dichloroacetic acid. Camphor — dichloroacetate, $C_{10}H_{16}O \cdot CHCl_2COOH$, melts at -29°. Camphor forms only mechanical mixtures with the weaker acetic and chloroacetic acid.

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

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Ю. Ю. Лурь. Расчетные и справочные таблицы для химиков (1947); 2) E. Beckmann, Z. ph. Ch. 2, 715 (1888); B. Pawlewski, Krakauer Akad, 1893, 379.; Land. Börn. 4 Aufl, 517; 4) N. Pušin i I. Rikovski, Gl. Hem. Dr., 11, sv. 3-4, (1940-46); 5) Žukov i Kasatkin, Žur. russk. fiz. him. ob-va. 41, 158 (1909).

Индекс преламања течних смеша VI.

Системи толуола с аминима и фенолима

од

Н. А. Пушина, П. Матавуља и И. И. Риковског

Познато је да су амини, а нарочито феноли, асосоване, супстанце. Приликом њиховог растварања у таквом неутралном растварачу као што је толуол, њихови молекули морају да се делимично дисосују, при томе се запремина смеша мора повећавати, док специфична тежина, а према томе и индекс преламања смеша, мора да се смањује. На основу података из литературе, којима до данас располажемо, може се тврдити да у оним случајевима кад је мешање двеју супстанца праћено дисосовањем обе или бар једне компоненте без стварања једињења или нових комплекса, индекс преламања најчешће се карактерише кривом испушеном према оси концентрација. Узимајући у обзир хемиску неутралност толуола можемо очекивати да он не даје никаквих комплекса са аминима и фенолима. И заиста, од 15 кривих, које карактеришу индекс преламања смеша толуола с аминима и фенолима, у 11 случајева опажамо криве испушене према оси концентрација.

У овом раду испитан је индекс преламања течних смеша толуола са 7 амина: анилином, диметиланилином, фенилхидразином, бензиламином, пиридином, пиперидином и хинолином, као и са 8 фенола: фенолом, о- и п-хлорфенолом, о-, м- и п-крезолом, тимолом и гвајаколом.

Мерења су обављена помоћу Abbé-овог рефрактометра. За испитивање сваког система температура је тако изабрана, да је била виша од тачке топљења обе компоненте. За време мерења температура се одржавала константном са тачношћу до 0,1°.

За састављање смеша узете су најчистије супстанце које су се могле набавити у трговини („pro analysi“ „für wissenschaftliche Zwecke“). Супстанце се пре употребе пречишћавале помоћу

дестилације или прекристалисавања све дотле, док нису показивале константан индекс преламања.

Толуол

Припарат толуола „pro analysi“ после вишеструког дестилисања дао је:

$t^{\circ} =$	16,5°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4990	1,4970	1,4913	1,4855	1,4798	1,4740

У границама експерименталне грешке, у температурном интервалу од 16,5° до 60° индекс преламања је линеарна функција температуре. Температурни коефицијент у том интервалу је $dn/dt = -0,000575$.

Од многобројних података из литературе за индекс преламања толуола наводимо следеће:

	Brühl ¹⁾	Landolt ²⁾	Perkin ³⁾	Auwers ⁴⁾	Williams ⁵⁾	Mathews ⁶⁾
$n_D^{15} =$	1,49839	1,5022	1,49959	1,49989	1,50310	1,49959
$n_D^{20} =$	1,49552	1,4962	1,49701	1,4962	1,49448	1,49675
	Timmermans ⁷⁾	Anosov ⁸⁾	Pušin ⁹⁾			
$n_D^{15} =$	1,49985	1,49669	1,4999			
$n_D^{20} =$	1,4968	1,49382	1,4970			

За температурни коефицијент индекса преламања толуола имамо:

	Perkin ³⁾	Timmermans ⁷⁾	Pušin
$dn/dt =$	-0,000577	-0,00060	-0,000575

Како се из горње табеле види, наш број за индекс преламања толуола је врло близу бројевима Timmermans-а, Auwers-а и Mathews-а, док се са бројем Perkin-а подударају не само индекс преламања, већ и температурни коефицијент.

Према нашим испитивањима чисте супстанце, које су употребљене у овом раду, имају следеће вредности индекса преламања на наведеним температурама:

Толуол	$n_D^{25} = 1,4942$	Фенол	$n_D^{45} = 1,5402$
Анилин	$n_D^{25} = 1,5836$	о-Хлорфенол	$n_D^{25} = 1,5566$
Диметиланилин	$n_D^{25} = 1,5550$	р-Хлорфенол	$n_D^{40} = 1,5593$
Бензиламин	$n_D^{25} = 1,5414$		$n_D^{45} = 1,5570$
Фенилхидразин	$n_D^{25} = 1,6055$	о-Крезол	$n_D^{80} = 1,5413$
Пиридин	$n_D^{16,5} = 1,5414$	м-Крезол	$n_D^{25} = 1,5392$
	$n_D^{25} = 1,5069$	р-Крезол	$n_D^{40} = 1,5318$

Пиперидин $n_D^{25} = 1,4500$ Тимол $n_D^{30} = 1,5041$ Хинолин $n_D^{25} = 1,6245$ Гвајакол $n_D^{30} = 1,5386$

Резултати испитивања наведени су у таб. 1-15 и графички претстављени на сл. 1-3. У таб. састав смеша изражен је у тежинским $\%$, n_D^t означава индекс преламања на одговарајућој температури, а dn/dt означава промену индекса преламања са променом температуре за 1° , т. ј. температурни коефицијент.

Таб. 1.

Толуол - анилин
 $t = 25^\circ$

Теж. $\%$ анилина	n_D^{25}
0	1,4942
10,2	1,5022
20,0	1,5102
30,1	1,5188
40,1	1,5276
50,1	1,5368
60,2	1,5457
70,1	1,5552
80,2	1,5647
89,1	1,5738
100	1,5836

Таб. 2.

Толуол - диметиланилин
 $t = 25^\circ$

Теж. $\%$ диметиланилина	n_D^{25}
0	1,4942
12,3	1,5018
24,3	1,5089
35,7	1,5160
46,8	1,5229
57,3	1,5294
65,4	1,5343
74,6	1,5402
83,3	1,5455
91,0	1,5505
100	1,5556

Таб. 3.

Толуол - бензиламин
 $t = 25^\circ$

Теж. $\%$ бензиламина	n_D^{25}
0	1,4942
11,5	1,4990
22,5	1,5039
33,6	1,5091
43,8	1,5138
53,9	1,5189
63,6	1,5233
73,3	1,5284
82,3	1,5326
91,4	1,5372
100	1,5414

Таб. 4.

Толуол — фенилхидразин
 $t = 25^\circ$

Теж. $\%$ фенилхидразина	n_D^{25}
0	1,4942
11,9	1,5052
22,8	1,5163
33,6	1,5274
43,5	1,5380
54,0	1,5486
62,1	1,5587
73,2	1,5719
82,4	1,5836
91,5	1,5949
100	1,6055

Таб. 5.

Толуол — пиридин

$t = 16,50$		$t = 25^\circ$		$dn/dt \times 10^5$ у интервалу $16,5^\circ - 25^\circ$
Теж. $\%$ пиридина	$n_D^{16,5}$	Теж. $\%$ пиридина	n_D^{25}	
0	1,4990	0	1,4942	57
9,9	1,5004	8,9	1,4951	60
18,4	1,5015	17,8	1,4965	58
27,3	1,5027	27,1	1,4977	58
36,5	1,5040	36,1	1,4991	58
46,9	1,5052	46,5	1,5002	58
56,6	1,5056	56,5	1,5017	58
66,8	1,5076	67,3	1,5030	54
77,4	1,5090	77,1	1,5043	55
88,3	1,5103	89,5	1,5055	58
100	1,5117	100	1,5069	56

Таб. 6.

Толуол - пиперидин
t = 25°

Теж. % пиперидина	n _D ²⁵
0	1,4942
9,2	1,4898
18,8	1,4850
28,1	1,4807
37,7	1,4765
47,5	1,4721
57,0	1,4678
67,7	1,4631
78,2	1,4587
88,7	1,4544
100	1,4500

Таб. 7.

Толуол - хинолин
t = 25°

Теж. % хинолина	n _D ²⁵
0	1,4942
13,5	1,5100
26,1	1,5249
37,0	1,5390
48,4	1,5538
58,5	1,5668
66,9	1,5776
72,2	1,5852
84,7	1,6020
92,3	1,6127
100	1,6245

Таб. 8.

Толуол - фенол
t = 45°

Теж. % фенола	n _D ⁴⁵
0	1,4827
10,1	1,4939
20,3	1,4990
29,0	1,5053
40,6	1,5106
50,1	1,5165
60,6	1,5228
70,1	1,5282
80,1	1,5339
90,0	1,5402
100	

Таб. 9.

Толуол — о-крезол
t = 30°

Теж. % о-крезола	n _D ³⁰
0	1,4913
12,2	1,4964
23,2	1,5018
33,7	1,5067
44,1	1,5116
53,4	1,5167
63,3	1,5216
73,0	1,5268
82,2	1,5317
91,0	1,5366
100	1,5413

Таб. 10.

Толуол — m-крезол
t = 25°

Теж. % m-крезола	n _D ²⁵
0	1,4942
11,7	1,4990
22,3	1,5032
32,8	1,5082
43,9	1,5131
52,6	1,5172
63,3	1,5219
73,3	1,5264
81,5	1,5304
91,5	1,5350
100	1,5392

Таб. 11.

Толуол — п-крезол
t = 40°

Теж. % p-крезола	n _D ⁴⁰
0	1,4855
11,5	1,4905
22,8	1,4962
33,5	1,5005
43,8	1,5058
54,2	1,5107
63,7	1,5148
72,9	1,5195
82,5	1,5236
91,3	1,5273
100	1,5318

Таб. 12.

Толуол - тимол
t = 60°

Теж. % тимола	n _D ⁶⁰
0	1,4740
13,5	1,4780
27,7	1,4831
37,8	1,4863
50,6	1,4903
59,3	1,4932
68,7	1,4957
77,3	1,4980
84,9	1,5001
91,8	1,5022
100	1,5041

Таб. 13.

Толуол - гвајакол
t = 30°

Теж. % гвајакола	n _D ³⁰
0	1,4913
13,0	1,4959
26,7	1,5011
38,5	1,5069
46,3	1,5106
58,2	1,5159
66,0	1,5205
73,9	1,5248
81,0	1,5298
91,7	1,5344
100	1,5386

Таб. 14.

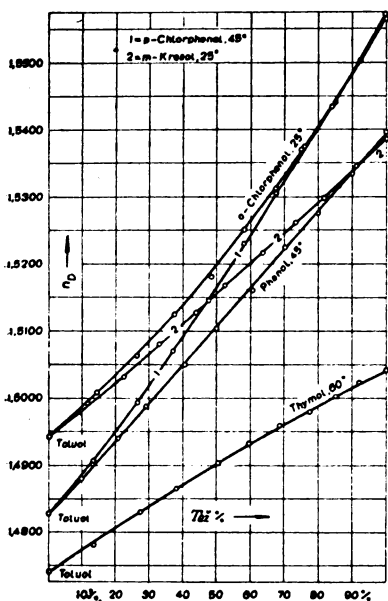
Толуол — о-хлорфенол
t = 25°

Теж. % о-хлорфенола	n _D ²⁵
0	1,4942
14,4	1,5008
26,8	1,5067
37,6	1,5126
48,3	1,5187
58,3	1,5251
67,5	1,5313
75,0	1,5370
84,9	2,5440
92,6	1,5503
100	1,5566

Таб. 15.
Толуол — п-хлорфенол
 $t = 40^{\circ}$ и 45°

Теж. % р-хлорфенола	n_D^{44}	n_D^{45}	$dn/dt \times 10^5$ у интервалу $40^{\circ} - 45^{\circ}$
0	1,4855	1,4827	56
13,3	1,4932	1,4906	52
26,4	1,5013	1,4992	42
37,1	1,5092	1,5070	44
47,7	1,5168	1,5146	44
58,0	1,5248	1,5229	38
67,4	1,5323	1,5304	38
75,9	1,5396	1,5375	42
84,2	1,5455	1,5434	42
92,3	1,5524	1,5503	42
100	1,5593	1,5570	46

Ако погледамо добијене криве индекса преламања, видећемо да за смеше толуола с анилином, бензиламином, фенилхидразином, хинолином, пиперидином, фенолом, о- и п-хлорфенолом, о- и м-крезолом и гвајаколом криве су испуцене према оси концентрација. Одавде, на основу ранијих разлагања, можемо извести закључак, да је при растварању поменутих супстанца у толуолу наступила њихова дисоцијација. За смеше толуола са гвајаколом дошло се до истог закључка и на основу резултата испитивања њиховог унутрашњег трења.¹⁰⁾

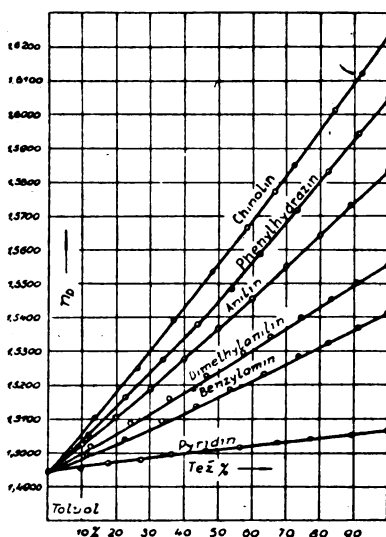


Сл. 1

Криве добијене за смеше толуола са диметиланилином, пиперидином и п-крезолом приближују се правим линијама. Индекс преламања за ове смеше можемо израчунати на основу правила мешања.

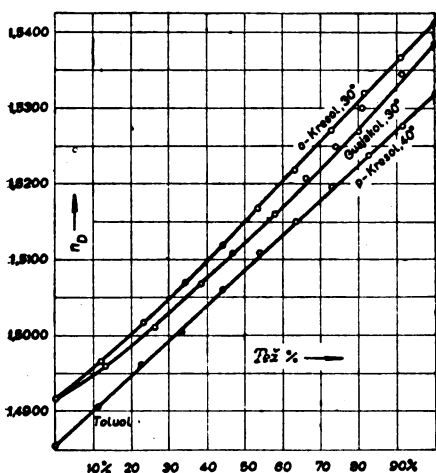
Само у једном случају, наиме за смешу толуола са тиомолом, крива n -с је удубљена према оси концентрација, тј. индекс преламања ових смеша нешто је већи од израчунатог на основу правила мешања.

Смеше толуола са пиридином и п-хлорфенолом испитане су на две температуре: са пиридином на $16,5^\circ$ и 25° , а са п-хлорфенолом на 40° и 45° . Температурни коефицијент индекса преламања за чисти толуол је $dn/dt = 57 \times 10^{-5}$, за чисти пиридин $dn/dt = 56 \times 10^{-5}$, а за чисти п-хлорфенол $dn/dt = 44 \times 10^{-5}$. Температурни коефицијент за смеше толуола са пиридином врло је близу овоме за чисте супстанце и мало се мења са концентрацијом. Вредност температурног коефицијента за смеше толуола са п-хлорфенолом нешто је мања од аритметичке средине израчунате на основу индекса преламања чистих компонената.



Сл. 2

Вредност температурног коефицијента за смеше толуола са п-хлорфенолом нешто је мања од аритметичке средине израчунате на основу индекса преламања чистих компонената.



Сл. 3

Извод

Испитан је индекс преламања течних смеша толуола са 7 амина — анилином, диметиланилином, фенилхидразином, бензиламином, пиридином, пиперидином и хинолином, и са 8 фенола — са фенолом, о- и п-хлорфенолом, о-, м- и п-крезолом, тимолом и гвајаколом.

Из добијених кривих за индекс преламања смеша толуола с анилином, фенилхидразином, бензиламином, пиперидином, хинолином,

фенолом, о- и п-хлорфенолом, о- и м-крезолом и гвајаколом може се закључити да се асосовани молекули поменутих амина и фенола у раствору толуола дисосују до извесног степена. О

томе, да ли се слична дисоцијација јавља и код осталих горе набројаних амина и фенола, не можемо створити никакав закључак на основу добијених кривих индекса преламања.

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

Summary

Refractive indices of liquid mixtures VI Mixtures of toluene with amines and phenols by

N. A. Pushin, P. Matavulj and J. J. Rikovski

An investigation has been made of refractive indices of liquid mixtures of toluene with 7 amines — aniline, dimethylaniline, phenylhydrazine, benzylamine, pyridine, piperidine, and quinoline, and with 8 phenols — phenol, *c*- and *p*-chlorophenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol, thymol and guaiacol.

According to the curves obtained for the refractive indices of toluene with aniline, phenylhydrazine, benzylamine, piperidine, quinoline, phenol, *o*- and *p*-chlorophenol, *o*- and *m*-cresol and guaiacol it can be concluded that the associated molecules of the mentioned amines and phenols in the solution of toluene dissociate to a certain degree. No certain conclusion could be given on the basis of refractive indices whether a similar dissociation happens with the other above mentioned amines and phenols.

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

LITERATURA

- 1) E. W. Brühl, Lieb. Ann. **203**, 363 (1880). — 2) H. Landolt u. H. Jahn, Z. ph. Ch. **10**, 289 (1892). — 3) H. Perkin, Trans. **77**, 273 (1900). — 4) K. v. Auwers, Lieb. Ann. **419**, 92 (1919). — 5) J. W. Williams a. F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1490 (1925). — 6) J. H. Mathews, J. Am. Chem. Soc. **48**, 562 (1926). — 7) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Jour. Chim Phys. **23**, 733 (1926). — 8) V. J. Anosov, Izv. Sek. Phys. Chym. Anal. Akad. Nauk **9**, 255 (1936). — 9) Индекс преламања ових суп. танца на разним температурама даће се на другом месту. — 10) N. Pušin u. T. Pinter, Z. ph. Ch. (A) **142**, 211 (1929).

Indeks prelamanja tečnih smeša VII. Smeše anilina sa fenolima

od

N. A. Pušina, P. Matavulja i I. I. Rikovskog

U kristalnom stanju anilin sa mnogim fenolima gradi jedinjenja određenog hemiskog sastava. Sa fenolom¹⁾, o-hlorfenolom²⁾, o-, m- i p-krezolom³⁾, timolom⁴⁾, i gvajakolom⁵⁾ ova jedinjenja imaju ekvimolekulski sastav. Pitanje postojanja ovih jedinjenja u tečnoj fazi pokušali smo rešiti ispitivanjem indeksa prelamanja rastopljenih smeša anilina sa gore pomenutim fenolima.

Merenja su obavljena pomoću Abbé-ovog refraktometra. Temperatura, na kojoj se ispitivao svaki sistem, bila je tako izabrana da je bila viša ne samo od tačke topljenja komponenata, već i od tačke topljenja, jedinjenja koje komponente grade. Za sastavljanje smeša uzete su najčistije supstance koje su se mogle nabaviti („pro analysi“ ili „Für wissenschaftliche Zwecke“). Ove supstance bile su pre upotrebe ponova prečišćavane destilisanjem ili prekristalisanjem sve dotle, dok nisu davale konstantnu vrednost indeksa prelamanja.

Anilin

Preparat anilina „pro analysi“ posle četvorostrukog destilisanja dao je na

t°	0°	10°	20°	25°	30°	40°	45°	50°	60°
n _D	1,5962	1,5912	1,5861	1,5835	1,5809	1,5756	1,5729	1,5702	1,5648

Temperaturni koeficijent indeksa prelamanja je u intervalu 0°—60° iznosio $dn/dt = -0,000523$. Ako pomoću ovog temperaturnog koeficijenta preračunamo vrednosti indeksa prelamanja anilina na raznim temperaturama, po podacima iz literature, na 20° dobićemo sledeće vrednosti:

	Johst ⁶⁾	Perkin ⁷⁾	Brühl ⁸⁾	Applebey ⁹⁾	Schlegel ¹⁰⁾
n _D ²⁰	1,58635	1,58608	1,58629	1,58685	1,5852
	Timmermans ¹¹⁾	Pušin			
n _D ²⁰	1,58614	1,5861			

Naša vrednost za indeks prelamanja anilina bliska je rezultatima Johst-a, Perkin-a, Brühl-a i Timmermans-a. Za vrednost temperaturnog koeficijenta nalaze se u literaturi sledeći podaci:

Knops ¹²⁾	Weegmann ¹³⁾	Perkin ⁷⁾	Timmermans ¹¹⁾	Pušin
$dn/dt = -0,000516$	$-0,000518$	$-0,000537$	$-0,00051$	$-0,000523$

U sledećim tab. u kojima su navedeni dobijeni rezultati ispitivanja, koncentracije komponenata izražene su u mol. % odnosno u tež. %, n_D^t znači indeks prelamanja na temperaturi t° , Δn_D^t označava razliku između vrednosti indeksa prelamanja nađene eksperimentalno i izračunate po pravilu mešanja.

Tab. 1.

Anilin — fenol, 45°

Mol. % fenola	n_D^{45}	Δn_D^{45}
0	1,5729	0
10	1,5704	8
20	1,5680	16
30	1,5650	19
40	1,5618	20
50	1,5588	22
60	1,5551	20
70	1,5521	18
80	1,5482	14
90	1,5440	11
100	1,5402	0

Tab. 2.

Anilin — o-hlorfenol, 23°

Mol. % o-hlorfenola	n_D^{25}	Δn_D^{45}
0	1,5834	0
10	1,5815	8
20	1,5793	12
30	1,5775	20
40	1,5752	26
50	1,5727	28
60	1,5699	26
70	1,5669	22
80	1,5632	13
90	1,5601	8
100	1,5566	0

Tab. 3.

Anilin — p-hlorfenol, 40°

Mol. % p-hlorfenola	n_D^{40}
0	1,5755
9,8	1,5738
21	1,5721
31	1,5706
40	1,5692
49	1,5677
59,5	1,5660
69,6	1,5644
78,7	1,5630
88,7	1,5612
100	1,5593

Tab. 4.

Anilin — o-kresol, 40°

o-krezola		n_D^{40}
Mol. %	Tež. %	
0	0	1,5755
10,2	11,7	1,5713
19,5	22	1,5677
29,2	32,3	1,5636
40,6	44,2	1,5596
50,3	54	1,5554
62,6	66,7	1,5505
70,5	73,4	1,5477
80	82,3	1,5443
90,5	91,7	1,5400
100	100	1,5364

Tab. 5.

Anilin — m-krezol, 25°

m-krezola		n_D^{25}
Mol. %	Tež. %	
0	0	1,5835
5,1	5,9	1,5806
10,3	11,7	1,5782
14,9	16,9	1,5756
20,4	22,2	1,5727
29,6	32,2	1,5688
41	46,8	1,5633
45,8	49,6	1,5610
50,6	54,3	1,5591
56	59,8	1,5569
60,8	64,3	1,5548
70	73,9	1,5505
80	82,1	1,5469
90	91,2	1,5430
100	100	1,5392

Tab. 6.

Anilin — p-krezol, 40°

p-krezola		n_D^{40}
Mol. %	Tež. %	
0	0	1,5755
10	11,5	1,5705
20	22,5	1,5657
30,3	32,4	1,5612
40	43,6	1,5566
45	48,8	1,5546
50,2	54,2	1,5522
55,5	59,1	1,5499
60,5	63,9	1,5481
70	72,9	1,5439
79,5	81,9	1,5396
90	91,3	1,5358
100	100	1,5318

Tab. 7.

Anilin — timol, 60°

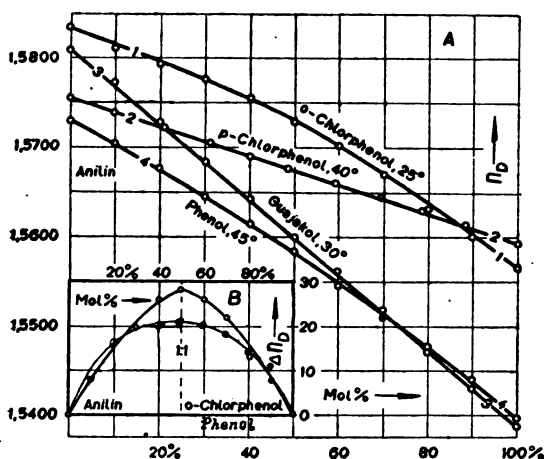
Mol. %	n_D^{60}	Δn_D^{60}
timola		
0	1,5650	0
10	1,5554	—35
18,2	1,5483	—56
31	1,5390	—70
40,8	1,5327	—73
50,7	1,5265	—75
60	1,5216	—65
70	1,5170	—53
80	1,5125	—38
90	1,5082	—20
100	1,5041	0

Tab. 8.

Anilin — gvajakol, 30°

Mol. %	n_D^{30}
gvajakola	
0	1,5808
10	1,5773
20	1,5727
30	1,5683
40	1,5643
50	1,5601
60	1,5561
70	1,5517
80	1,5472
90	1,5430
100	1,5386

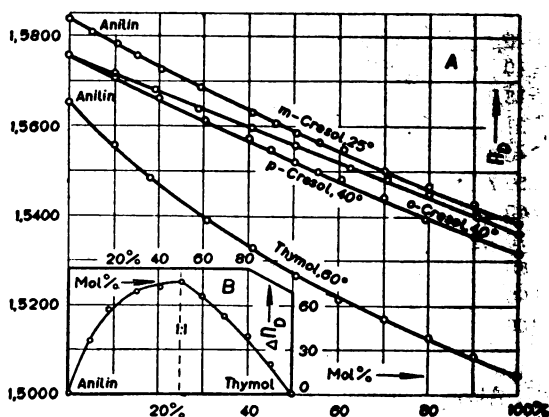
Ako izrazimo koncentracije smeša anilina sa gore pomenutim fenolima u mol %, dobićemo kod dva sistema i to sa smešama anilina sa fenolom i o-hlorfenolom, za indeks prelamanja — kao funkciju koncentracije — krive udubljene prema osi koncentracija (sl. 1, krive 4 i 1). Sa smešama anilina sa p-hlorfenolom, o-krezolom i gvajakolom dobićemo gotovo prave linije, dok sa smešama sa m- i p-krezolom dobijamo krive slabo ispupčene, a sa timolom prilično jako ispupčene prema osi koncentracija (sl. 2). Na krivama indeksa prelamanja ne mogu se



Сл. 1

se reši pitanje hemiske prirode smeše. Maksimalno odstupanje opaža se obično kod one koncentracije komponenata, koja odgovara sastavu jedinjenja, ako se ono stvara u tečnoj fazi ili se u njoj očuva posle rastapanja kristalisanog jedinjenja.

Što se tiče naših smeša, to u sistemima anilina sa p-hlorfenolom, o-, m- i p-krezolom i gvakolom odstupanja indeksa prelamanja od srednje aritmetičke vrednosti toliko su neznatna, da ne pružaju dovoljno podataka za bilo kakav zaključak. Međutim, u sistemima anilina sa



Сл. 2

fenolom, o-hlorfenolom i timolom ta su odstupanja dosta primetna, i u sva tri slučaja maksimum odgovora ekvimolekulske koncentracije komponenata (sl. 1, B i 2, B). odavde možemo da izvedemo zaključak, da se ona ekvimolekulska jedinjenja, koja anilin gradi sa fenolom, o-hlorfenolom i timolom u kristalnom stanju očuvaju i posle njihovog rastapanja ili prelaza u tečnu fazu.

Izvod

Ispitan je indeks prelamanja smeša anilina sa 8 fenola i to: sa fenolom, o- i p-hlorfenolom, o-, m- i p-krezolom, timolom i gvajakolom.

Na osnovu odstupanja indeksa prelamanja od srednje aritmetičke vrednosti možemo zaključiti, da anilin daje ekvimolekulska jedinjenja sa fenolom, o-hlorfenolom i timolom. Ova jedinjenja ne razlažu se i posle njihovog rastapanja odnosno prelaza u tečnu fasu. Što se tiče prirode smeša anilina sa ostalih 5 fenola, na osnovu merenja indeksa prelamanja ne može se stvoriti nikakav zaključak.

Hemiski Institut Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Summary

Refractive indices of liquid mixtures. VII

Mixtures of aniline with phenols

by

N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski

An investigation has been made of refractive indices of aniline with 8 phenols: phenol, o- and p-chlorophenol, o-, m- and p-cresol, thymol and guaiacol. From the deviations of the refractive indices from the mean arithmetic value it has been concluded that aniline with phenol, o-chlorophenol and thymol forms aequimolecular compounds which do not decompose even in the liquid state. No conclusion could be made on the nature of the mixtures of aniline with the other five above mentioned phenols according to their refractive indices.

The Chemical Institute of the Faculty of Medicine — University of Belgrade.

L I T E R A T U R A

1) F. A. H. Schreinemakers, Z. ph. Ch. 29, 581 (1899); F. A. Lidbury, Z. ph. Ch. 39, 461 (1902); W. Woano, Z. 48, 76 (1916 i Z. III, 1377 (1922). — 2) A. Bramley, Journ. Chem. Soc. Lond. 109, 469 (1916); N. Pušin i I. Rikovski... — 3) J. Ch. Philip, Jour. Chem. Soc. Lond. 83, 822 (1903); R. Kreermann, Monatsh. 27, 91 (1906). — 4) N. Pušin i L. Marić... — 5) N. Pušin u. B. Vajić. Monatsh. 47, 529 (1926). — 6) Johst, Wien. Ann. 20, 47 (1883). — 7) W. H. Perkin, J. Chem. Soc. Lond. 61, 287 (1892). — 8) J. W. Brühl, Z. ph. Ch. 16, 193 (1895). — 9) M. P. Applebey a. P. Y. Davies, J. Chem. Soc. Lond. 127. 1837 (1925). — 10) H. Schlegel, Thèse, Paris (1934); J. Chem. Phys. 31, 517 (1934).

11) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, J. Chim. Phys. 32, 598 (1935). — 12) R. Weegmann, Z. ph. Ch. 2, 236 (1888). — 13) C. Knops, Lieb. Ann. 248, 175 (1888).

Diagrami topljenja binarnih sistema sastavljenih od timola sa raznim organskim jedinjenjima

od

N. A. Pušina, L. Marića i I. I. Rikovskog

Smeše timola s aminima lako se prehlađuju i teško kristališu. Ovim se, verovatno, i tumači činjenica, što su diagrami topljenja binarnih sistema koji sadrže timol do sada malo proučeni. Na osnovu ispitivanja raznih fizičkih osobina tečnih smeša timola s aminima mogao se izvesti zaključak, da timol ne samo što može da stvara u kristalnoj fazi jedinjenja s aminima (što se i moglo očekivati uzimajući u obzir njegovu fenolnu prirodu), već da ova jedinjenja i u tečnoj fazi ostaju u znatnoj meri nerazložena.

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja diagrama topljenja za 12 binarnih sistema koji su sastavljeni od timola s jedne strane, a s druge strane od anilina, p-toluidina, benzilamina, toluilendiamina, difenilamina, piridina, piperidina, α - i β -naftilamina, karbamida, fenola i m-dinitrobenzola. Ispitivanje je vršeno metodom termičke analize. Za svaku smešu, gde je to bilo moguće, bila je registrovana potpuna kriva hlađenja, a osim toga određivana je temperatura potpunog rastapanja kristalisane smeše. Niske temperature određivane su pomoću termoelemenata.

U tablicama znači:

t_1 — temperaturu izdvajanja prvih kristala iz rastopljene smeše,

t_2 — temperaturu potpune (eutektičke) kristalizacije,

ϑ — temperaturu potpunog rastapanja kristalisane smeše,

z — trajanje eutektičke kristalizacije u minutama za 1 gram smeše.

1. Sistem timol + anilin

2. Sistem timol + p-toluidin.

Timol + anilin

Tab. 1.

Mol. % anilina	0	10	20	30	35	40	45	50
t_1	51	45	34	22	15	10	11	12
t_2	—	6	9	10	10	10	—	12
z	—	—	1,6	2,7	3,3	3,5	—	—

Mol. % anilina	53	60	70	80	90	95	100
t_1	11	8	2	—5	—13	—10	—6
t_2	—	—15	—15	—14	—13	—	—
z	—	0,5	1,2	1,9	4,1	—	—

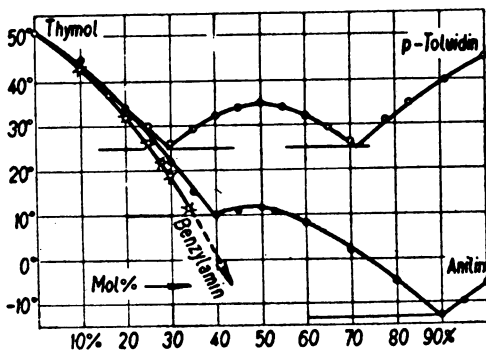
Tab. 2.

Timol + p-toluidin

Mol. % p-toluidina	0	10	16,5	20	25	30	35	40	45
t_1	51	43	37	34	30	26	29	32	34
t_2	—	—	25	22	25	26	25	25	22

Mol. % p-toluidina	50	55	60	65	70	78	83	91	100
t_1	35	34	32	29,5	26	31	35	40	45
t_2	35	21	22	24	25	—	—	—	—

Diagrami topljenja oba sistema slični su (Sl. 1). Oba diagrama sastavljena su iz tri grane, od kojih je srednja odvojena od bočnih grana eutektičkim tačkama. Na svakoj od srednjih grana postoji maksimum kod koncentracije 50 mol. % za svaku komponentu. Eutektičkim tačkama odgovaraju sledeće koordinate:



Sl. 1.

u sistemu timol — anilin

- 40 mol. % anilina i -10°
- 90 mol. % anilina i -13°

u sistemu timol — p-toluidin

- 30 mol. % p-toluidina i 26°
- 71 mol. % p-toluidina i 25° .

Iz ovoga sleduje, da timol gradi kako s anilinom tako i sa p-toluidinom određena jedinjenja ekvimolekulskog sastava. Anilin-

timolat $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3C_6H_5 \cdot C_8H_7 \cdot OH$ topi se na -12° , a p-toluidin-timolat $p-CH_3C_6H_4NH_2 \cdot CH_3C_6H_5 \cdot C_8H_7 \cdot OH$ topi se na 35° .

3. Sistem timol + piperidin.
4. Sistem timol + piridin.
5. Sistem timol + benzilamin.

Tab. 3.

Timol + piperidin								
Mol. % piperidina	0	10	20	25	30	33,4	40	45
δ	51	43	31	22	15	6	7	11,5
t_2	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol. % piperidina	50	60	70	77	80	85	90	100
δ	14	7	-10	-28,5	-26,5	-21	-16	-11
t_2	—	—	-32	-32	-32	-32	—	—

Tab. 4.

Timol + piridin								
Mol. % piridina	0	10	20	30	33,3	—	—	80
δ	51	44	34	15	6	—	—	-52
								-44
								-40

Tab. 5.

Timol + benzilamin								
Mol. % benzilamina	0	10	20	25	28	30	40	—
δ	51	43	32,5	26,5	22	19	10,5	—
								—
								—

Kao što je već napomenuto, smeše sa timolom uopšte lako se prehlađuju, ali specijalno u ova tri sistema to prehlađenje bilo je naročito jako. Ni mešanje, ni pelcovanje sa kristalima, ni duže stajanje na niskoj temperaturi nije bilo u stanju da izazove kristalizaciju smeša u intervalu 33 — 80 mol. % piridina u sistemu timol + piridin i u intervalu 34 — 100 mol. % benzilamina u sistemu timol + benzilamin. Pri hađenju sve do -80° tečne smeše postaju sve više viskozne, posle očvrsnu, ali ostaju amorfne i prozirne kao staklo. Zato sistemi timol + piridin i timol + benzilamin nisu mogli da budu potpuno ispitani. Diagram topljenja sistema timol + piperidin sastoji se iz tri grane (Sl. 2). Na srednjoj grani postoji maksimum koji odgovara koncentraciji 50 mol. % od svake komponente. Dve eutektičke tačke, koje leže sa obe strane diagrama, odgovaraju koordinatama:

- a) oko 36 mol. % piperidina i oko 2° ,
- b) 77 mol. % piperidina i -32° .

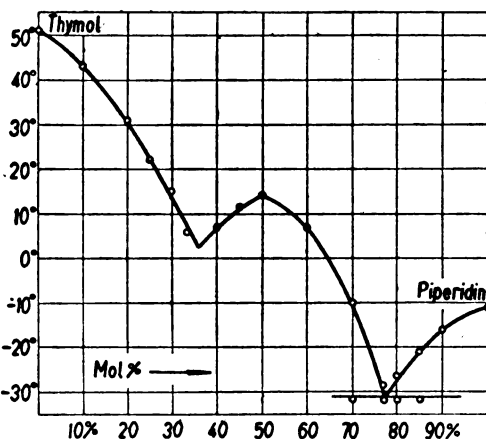
Ekvimolekulska jedinjenje piperidin-timolat $C_6H_{11}N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_8H_7 \cdot OH$ topi se na temperaturi od 14° .

Pored toga što nije pošlo za rukom da se na diagramu topljenja konstatuje izdvajanje kristalizovanih jedinjenja timola sa piridinom i benzilaminom, ipak njihovo postojanje možemo smatrati kao vrlo verovatno radi toga, što bi smeše ekvimolekulskog sastava, u slučaju da se jedinjenja ne stvaraju u tečnoj fazi, morale da budu, sudeći

po diagramu topljenja, na sobnoj temperaturi potpuno tečne. U stvari one su znatno viskozne, što znači da su jako prehladene i zato treba da kristališu na temperaturi koja je iznad sobne. Da ova prehladna jedinjenja imaju ekvimolekulski sastav vidi se iz diagrama indeksa prelamanja.

Najveća odstupanja in-

dekse prelamanja od njegove srednje aritmetičke vrednosti kod smeša timola sa piperidinom¹⁾, timola sa piridinom²⁾ i timola sa benzilaminom³⁾ imaju upravo ekvimolekulske smeše. Iz ove činjenice izveden je svojevremeno zaključak, da u tečnoj fazi postoji ekvimolekulsko jedinjenje timola sa piperidinom. Kao što se sad vidi iz diagrama topljenja sistema timol + piperidin, ovaj zaključak bio je potpuno ispravan.



Sl. 2

6. Sistem timol + α -naftilamin,
7. Sistem timol + β -naftilamin.
8. Sistem timol + difenilamin.
9. Sistem timol + m-tolulendiamin (1, 2, 4),
10. Sistem timol + fenol,
11. Sistem timol + m-dinitrbenzol.

Tab. 6.

Timol + α -naftilamin												
Mol, % α -naftilamina	0	10	20	30	35	41	52	60	68	80	90	100
t_1	51	44	36	27	24	18	11	—	25	35	42	51
t_2	—	—	—	—	11	—	11	11	—	—	—	—

Tab. 7.

Timol + β -naftilamin

Mol. % β -naftilamina	0	10	20	25	35	40	45	50	60	70	75	90	100
t_1	51	55,5	60	63	68	71	75	78	84	90	94	104	111
t_2	—	46	46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 8.

Timol + difenilamin

Mol. % difenilamina	0	10	25	40	47	50	65	80	90	100
t_1	51	46	39	31,5	28,5	29,5	37,5	44	49	54
t_2	—	25	28	28,5	28,5	28	27	—	—	—

Tab. 9.

Timol + m-toluilendiamin (1, 2, 4)

Mol. % m-toluilendiamina	0	10	20	25	28	40	50	60	70	80	90	100
t_1	51	44	33	26	19	44	58	70	81	88	93,5	99
t_2	—	—	12	14	15	14	16	16	14	—	—	—

Tab. 10.

Timol + fenol

Mol. % fenola	0	10	20	35	50	60	70	80	90	100
t_1	31	44,5	40	30	20,5	—	19	26,5	34	41
t_2	—	—	11	11,5	12	12	12	14	—	—
z	—	—	5,0	7,0	8,0	9,5	8,0	6,0	—	—

Tab. 11.

Timol + m-dinitrobenzol

Mol. % m-dinitrobenzola	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	51	47	43	39	46	53	61	69	76	84	91
t_2	—	37	39	39	39	38	36	32	—	—	—
z	—	0,3	1,3	3,1	2,0	1,2	0,6	—	—	—	—

Diagram topljenja sistema timol + β -naftilamin (sl. 3) sastoji se od jedne krive koja spaja tačke topljenja komponenata.

Diagrami topljenja ostalih pet sistema sastoje se od dve grane koje se međusobno seku u eutektičkim tačkama, kojima odgovaraju sledeće koordinate:

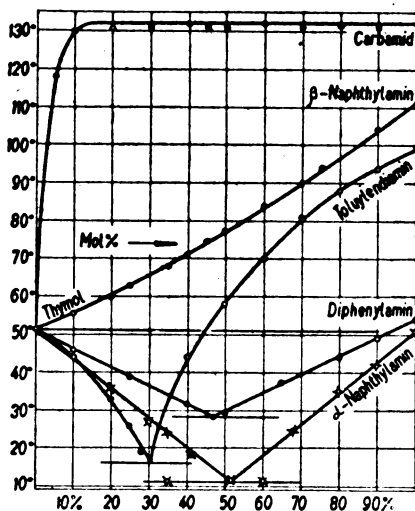
- u sistemu timol + α -naftilamin 52 mol. % naftilamina i 11°;
- u sistemu timol + difenilamin 47 mol. % difenilamina i 28,5°;
- u sistemu timol + m-toluilendiamin oko 30 mol. % toluilendiamina i 16°;
- u sistemu timol + fenol 62 mol. % fenola i 14°;
- u sistemu timol + m-dinitrobenzol 30 mol. % m-dinitrobenzola i 39°.

Kao što se vidi iz diagrama (sl. 3), α - i β -naftilamin, difenilamin i m-toluilendiamin za razliku od anilina; p-toluidina, piperidina i benzilamina ne daju u kristalnoj fazi jedinjenja sa timolom, već stvaraju samo eutektičke smeše.

Prvih pet amina, verovatno, su jačih baznih osobina nego četiri poslednja.

Kako je Kendall¹⁴⁾ pokazao, trinitrofenol daje sa timolom jedinjenje ekvimolekulskog sastava. Naprotiv, is našeg diagrama (sl. 4) vidimo da m-dinitrobenzol ne stvara sa timolom jedinjenje, već daje samo eutektičku smešu.

Smeše timola sa fenolom ispitivali su Paterno i Ampola⁵⁾, a kasnije Hrynakowski i Pertkiewicz⁶⁾. Naš diagram topljenja sistema timol + fenol (sl. 4) približno se podudara sa njihovim, samo kod nas eutektička tačka ne leži na 7,4° odnosno na 6,7°, već na 14°.



12. Sistem timol + karbamid

Sl. 3

Tab. 12.

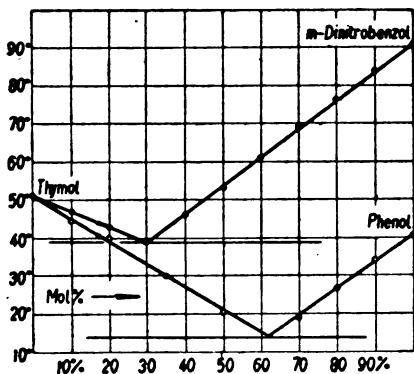
Timol + karbamid

Mol, % karbamida	0	5	10	20	30	40	45
t_f	51	118	130	130,5	131	132	131
t_s	—	49,5	48,5	47	45	43	43
Mol, % karbamida	50	60	70	80	90	100	
t_f	131	132	131	131,5	131	132	
t_s	43,5	44	44	—	42	—	

Dok se timol u tečnoj fazi sa svim gorepomenutim aminima potpuno meša, sa karbamidom gradi dva sloja koji se međusobno ne mešaju. Kao što se iz diagrama vidi (sl. 3) rastvorljivost karbamida u timolu, ukoliko postoji, vrlo je neznatna, a isto tako i rastvorljivost timola u karbamidu nije velika. Tečan sloj karbamida specifički je teži od tečnog sloja timola. Temperatura topljenja donjeg sloja leži na 131—132°, t. j. odgovara tempe-

raturi topljenja čistog karbamida. Za temperature kristalizacije gornjeg sloja dobijene su vrednosti koje odgovaraju temperaturi kristalizacije prehlađenog timola.

Sistem timol + karbamid ispitali su Hrynakowski i Przedpelska⁷⁾ i našli, da komponente daju pored dva sloja još i eutektičku smešu kojoj odgovaraju koordinate 95,5 tež. % (89,5 mol. %) timola i 43°. Međutim, naši rezultati razlikuju se od rezultata Hrynakowskog i Przedpelske. Kristali karbamida, koji su se izlučili iz smeše koja sadrži 95,8 tež. % (90



Sl. 4

Mi smatramo, da je rastvorljivost karbamida u timolu kao i timola u karbamidu neznatna.

mol. %) timola, topili su se na temperaturi od 130°. Jasno je, da pri tome karbamid nije bio rastvoren u timolu. Iz smeše sa 98 tež. % (95 mol. %) timola ovaj je kristalisao na 49,5°. Kako se timol vrlo lako prehladjuje temperatura od 49,5°, verovatno, odgovara temperaturi kristalizacije prehlađenog timola. a ne rastvora karbamida u timolu.

Izvod

Metodom termičke analize ispitani su dijagrami topljenja 12 binarnih sistema sastavljenih od timola s jedne strane i od anilina, p-tulidina, piperidina, piridina, benzilamina, α - i β naftilamina, difenilamina, m-toluilendiamina, karbamida, fenola i m-dinitrobenzola sa druge strane.

Dokazano je:

1) da sa anilinom, p-toluidinom i piperidinom timol stvara jedinjenja ekvimolekuskog sastava i to:

anilin-timolat $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ koji se topi na 12°;

p-toluidin-timolat $p-CH_3 \cdot C_6H_4NH_2 \cdot CH_3C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ koji se topi na -35°;

piperidin-timolat $C_5H_{11}N \cdot CH_3 \cdot C_6H_3C_3H_7 \cdot OH$ koji se topi na 14°.

Verovatno je, da se u prehlađenim viskoznim smešama timola sa piridinom i benzilaminom takođe nalaze odgovarajuća jedinjenja analognog sastava.

2) da sa α - i β -naftilaminom, difenilaminom, m-toluilendiaminom, fenolom i m-dinitrobenzonom timol ne daje jedinjenja, već stvara samo eutektičke smeše.

3) da sa karbamidom daje timol u tečnoj fazi dva sloja koji se međusobno ne mešaju.

Zavod za Fizičku hemiju i Elektrohemiju Tehničkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Summary

Diagrams of melting points of binary systems of thymol with some organic compounds

by

N. A. Pushin, L. Marich and I. I. Rikovski

By the method of thermal analysis an investigation has been made of equilibrium diagrams of 12 binary systems of thymol with aniline, p-toluidine, piperidine, pyridine, benzylamine, α - and β -naphthylamine, diphenylamine, m-toluyldiamine, carbamide, phenol and m-dinitrobenzene.

It has been proved that

- 1) thymol forms aequimolecular compounds with aniline, p-toluidine and piperidine: aniline thymolate, $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$, with the melting point at 12° ; p-toluidine thymolate, $p-CH_3 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ which melts at -35° ; piperidine thymolate, $C_5H_{11}N \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ with the melting point at 14° .

Probably that corresponding compounds of analogous composition exist in the undercooled mixtures of thymol with pyridine and benzylamine.

- 2) thymol does not form compounds but gives eutectic mixtures with α - and β -naphthylamine, diphenylamine, m-toluylenediamine, phenol and m-dinitrobenzene.
- 3) thymol with carbamide forms in the liquid state two layers which do not mix.

LITERATURA

- 1) N. Pušin i P. Matavulj, Z. phys. Chem. (A) **158**, 290 (1932), — 2) N. Pušin i P. Matavulj, Z. phys. Chem. **164**, 80 (1933). — 3) N. Pušin, P. Matavulj i I. Rikovski, rad predat za štampu. — 4) J. Kendall, J. Am. Chem. Soc, **36**, 2498 (1914) — 5) E. Paterno i G. Ampola, Gazz. chim. Ital. **27**, I, 481 (1897). — 6) K. Hrynakowski i R. Perkiewicz, Arch. Pharmaz. Ber, deutsch. pharm. Ges. **273**, 418 (1935); Z. B. II. 3755, (1935). — 7) K. Hrynakowski i H. Przedpelska, Arch. Pharmaz. Ber. deutsch. pharm. Ges. **273**, 418 (1935).

Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда

II. Бакроносни кварцити Источне Србије

од
Панте С. Тутунџића

У продужењу наших радова¹⁾ на електрометалуршком испитивању домаћих оксидних бакарних руда испитали смо и неке кварците из Источне Србије. Бакроносни кварцити појављују се у Источној Србији у знатнијим количинама на више места, али су нарочито интересантне појаве у Мајдан-Пеку и на Обрадовим Столицама.

У *Мајдан-Пеку* има више независних појава кварцита у већим масама и у скоро свима налазе се поред хидрокарбоната бакра и сулфиди у већој или мањој количини. Један од сиромашнијих кварцита који садржи и сулфиде испитали смо детаљније, при чему се показало да су хидрокарбонати и сулфиди бакра који се налазе упрскани у њему тако затворени у силицијум-диоксиду да су недовољно приступачни лужењу и при ситњењу зрна до оне величине која се иначе у другим случајевима показала као довољна за практично потпуно излуживање растворног бакра.

Мајданпечки кварцит који је испитан био је тврд и упрскан малахитом, јасно видљивим голим оком, али без хомогеног изгледа. Његов састав приказан је у таб. 1.

Као што се види из аналитичких података главни састојак овог кварцита је силицијум-диоксид у износу од 69,99%, што је за лужење веома повољно. Поред силицијум-диоксида садржи овај кварцит још преко 6% материја нерастворних у киселинама и један део овога сачињавају и нерастворна једињења бакра, гвожђа и алуминијума. Од целокупне количине бакра која

¹⁾ Панте С. Тутунџић, Гласник Хем. Друштва 11, св. 1 и 2, стр. 3 (1940—1946).

Таб. 1.

Влага (105°)		1,27°/о
Губитак жарењем		6,52°/о
Нерастворно у киселинама		76,75°/о
SiO ₂		69,99°/о
Fe	6,65 + 1,45°/о	8,10°/о
Al	2,29 + 2,13°/о	4,42°/о
Cu	2,43 + 0,39°/о	2,82°/о
CaO		0,08°/о
MgO		0,13°/о
SO ₄ "		7,16°/о
SO ₄ " из S		5,44°/о
CO"		има
Cl'		—
NO ₃ '		—
PO ₄ '''		—
As'''		—

и иначе није знатна, нерастворно је у киселинама 13,8°/о, од алуминијума преко 48°/о и од гвожђа 18°/о. Делимична нерастворност гвожђа и алуминијума је добра околност за електро-металуршку прераду овог кварцита, али је неповољно што 1/7 постојећег бакра и при најефикаснијем лужењу мора остати неискоришћена. Количина калцијумовог и магнезијумовог оксида по своме утицају на ток лужења може се потпуно занемарити, а присутни SO₄" утицаће повољно на утрошак сумпорне киселине за лужење. У таб. 1 приказане су поред тоталних количина ова три састојка првим бројем растворне и другим бројем нерастворне количине.

Иситњени кварцит лужен је разблаженим растворима сумпорне киселине у погодним стакленим посудама, уз повремено мешање. У отсисаном лугу одређивани су Cu, Fe, Al и слободна H₂SO₄ и сви резултати су срачунавани на првобитну руду без обрачунавања влаге.²⁾

У циљу да се испита утицај концентрације киселине лужен је кварцит 2,90°/о-ном, 3,96°/о-ном, 7,60°/о-ном и 15,94°/о-ном сумпорном киселином. Са око 4°/о-ном и око 6°/о-ном сумпорном киселином лужена је руда 24 и 48 часова и због малог утицаја времена на ток лужења испитивано је дејство око 2°/о-не и око 16°/о-не киселине само за време од 24 часа.

За сва лужења осим једног употребљена је киселина у односу према бакру Cu : H₂SO₄ ~ 1 : 2, водећи рачуна о присутном

²⁾ Одређивања је вршио Јб. Мирковић.

Таб. 2.

С _u :H ₂ SO ₄ у моловима с концентрација H ₂ SO ₄	Трајање пужења	У лугу	Слободна H ₂ SO ₄	Везана H ₂ SO ₄	Cu	Fe	Al
Cu: H ₂ SO ₄ = 1 : 1,88 с = 2,09% 100 гр р. — 400 мл кис.	24	г / л % ⁰ % ⁰ растворн.	65,47 78,74 —	18,06 21,26 —	1,01 14,40 16,71	4,20 5,20 6,32	0,76 1,73 3,32
Cu: H ₂ SO ₄ = 1 : 1,82 с = 3,96% 100 гр р. — 200 мл кис.	24	гр/л % ⁰ % ⁰ растворн.	52,17 65,93 —	29,96 34,07 —	2,45 17,38 20,17	13,17 16,28 19,85	2,38 5,38 10,37
Cu: H ₂ SO ₄ = 1 : 1,80 с = 3,91% 100 гр р. — 200 мл кис.	48	гр/л % ⁰ % ⁰ растворн.	52,67 67,41 —	25,46 32,59 —	2,51 17,80 20,66	12,71 15,69 19,11	2,96 6,73 12,92
Cu: H ₂ SO ₄ = 1 : 1,75 с = 7,60% 100 гр р. — 100 мл кис.	24	гр/л % ⁰ % ⁰ растворн.	42,24 55,52 —	33,83 44,48 —	3,69 13,09 15,20	23,70 29,26 35,65	4,43 10,05 19,37
Cu: H ₂ SO ₄ = 1 : 1,75 с = 7,60% 100 гр р. — 100 мл кис.	48	гр/л % ⁰ % ⁰ растворн.	69,70 45,84 —	92,36 54,16 —	3,78 13,40 15,55	30,00 37,10 45,19	4,76 10,77 20,75
Cu: H ₂ SO ₄ = 1 : 3,67 с = 15,94% 100 гр р. — 100 мл кис.	24	гр/л % ⁰ % ⁰ растворн.	94,72 59,41 —	64,72 40,59 —	3,33 11,78 13,70	44,39 54,75 66,74	7,83 18,15 34,18

гвожђу и алуминијуму, да би увек и по прекиду лужења остајао изванредан део H_2SO_4 невезан. У једном случају, при раду са око 16%-ном киселином, употребљена је киселина у односу $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 4$. У већини случајева рађено је са по 200 гр кварцита.

Излужене количине Cu , Fe и Al у % израчунате су једном на целокупну количину метала у кварциту и наведене су као % тотал., а други пут на део метала растворан у киселинама и наведене као % растворн. Сви постигнути резултати изложени су у таб. 2.

Од резултата пада на првом месту у очи да је под свима условима и после 48 часова прелазило у раствор највише 17,80 % тотал., односно 20,66 % растворн. и то под дејством 3,91%-не киселине. Најмањи део бакра превела је 15,94%-на киселина у раствор и то мање од 2,09%-не киселине за исто време од 24 часа. Упоредјујући резултате за 24 часа постигнуте са различитим концентрацијама киселине види се да полазећи од најразблаженије киселине расте искоришћење бакра до максималног са 3,91%-ном киселином (17,38%, односно 20,17%) и са даљим порастом киселине опада до 11,78%, односно 13,70% са 15,94%-ном киселином. Пошто ни у једном случају ни после 48 часова није било могућно превести више од 17,80%, односно 20,66% присутног бакра у раствор, то је несумњив негативан закључак да се под до сада примесњиваним условима овај бакроносни кварцит не даје рационално лужити разблаженом сумпорном киселином и електрометалуршки искористити и поред тога што је 86,17% присутног бакра растворно у киселинама.

Насупрот бакру понашају се гвожђе и алуминијум сасвим нормално. Све јача киселина раствара све веће количине и гвожђа и алуминијума. Најразблаженија употребљена киселина са 2,09% H_2SO_4 већ после 24 часа преведе у раствор 5,20%, односно 6,32% Fe , тако да у 1 л луга има преко 4 гр Fe , тј. 4 пута више гвожђа него бакра. Киселина која је растварала највише бакра растварала је 15,69%, односно 19,11% Fe , тако да је поред 2,51 гр Cu по 1 л било у тим луговима и 12,71 гр Fe . Алуминијум је прелазио у раствор упола мање од гвожђа, али би растворене количине могле унеколико да отежају лужење у кружном процесу.

Даља испитивања бакроносног мајданпечког кварцита нису вршена, јер су резултати ових изведених лужења јасно показали да се само мањи део постојећег бакра и при ситњењу кварцита

може превести у раствор дејством разблажених раствора сумпорне киселине, а поред тога онемогућила би знатна растворљивост гвожђа, од кога је под дејством 7,6% киселине за 24 часа прелазило у раствор 35,65%, а за 48 часова преко 45%, рационално електрометалуршко искоришћавање овог кварцита и при већој растворљивости присутног бакра.

Бакроносни кварцит из поткопа *Обрадове Столице* има отворено мрку боју и импрегнисан је малахитом и оксидом гвожђа, а садржи и мање количине оксида бакра. Од материјала који је стајао на расположењу за испитивање узета је средња проба за анализу и после алкалног топљења одређени су карактеристични састојци у неколико проба паралелно. Средње вредности ових одређивања показује таб. 3.

Таб. 3.

Влага (105°)	1,18%
Губитак жарењем	7,21%
SiO ₂	64,04%
Fe	3,52%
Al	6,82%
Cu	5,77%
CaO	2,10%
MgO	0,50%
CO ₃ "	има
SO ₄ "	има
Cl'	има
S	нема
As'	нема

Испитани кварцит садржи близу 6% бакра и само 3,52% гвожђа, поред 6,82% алуминијума. Његов главни сачинитељ је силицијум-диоксид (64,04%), а калцијум- и магнезијум-оксида заједно има испод 3%. Према своме саставу био би овај бакроносни материјал врло погодан за електрометалуршко искоришћавање бакра. Постојеће количине земљо-алкалних карбоната не би осетно утицале на утрошак киселине, а могло би се очекивати да, према нашем досадашњем искуству, гвожђе у количини у којој се налази у овом рудном материјалу неће правити велике тешкоће даљој, електрометалуршкој преради добивених лугова. Пошто у овом кварциту има бакра три до четири пута више него у другим сличним кварцитима који се електрометалуршки прерађују, то би и непотпуно превођење бакра у раствор при лужењу оправдавало његову даљу прераду.

Лужење иситњеног материјала вршено је у погодним стакленим посудама уз повремено мешање, као и раније.³⁾ Претходне пробе вршене су са по 100 гр материјала, а велике пробе са по 1 кг. У лугу који је добивен отсисавањем одређивани су увек у две паралелне пробе бакар, гвожђе, алуминијум и слободна сумпорна киселина.)⁴⁾

Лугови после одвајања од јаловине нису били потпуно бистри и њихова мутноћа је потицала од фино диспергованог силицијум-диоксида који је пролазио кроз филтар. Да би се потпуно и брзо избистрили мућкани су раствори са припремљеним испраним и жареним кварцним песком, што је помогло коагулацију честица SiO_2 , тако да су после тога добијани нормалним једноструким цеђењем потпуно бистри раствори.

Иситњени бакроносни кварцит лужен је 2 $\frac{0}{0}$ -ним, 4 $\frac{0}{0}$ -ним и 6 $\frac{0}{0}$ -ним растворима сумпорне киселине. При преливању рудног материјала киселином развијао се на почетку доста бурно CO_2 , као и при сваком поновном мешању у првим часовима. Лужење је вршено 24 и 48 часова, а при раду са 6 $\frac{0}{0}$ -ном киселином испитан је утицај киселине до 72 часа. На 100 гр иситњеног кварцита наливано је 200 гр раствора киселине. При раду са 2 $\frac{0}{0}$ -ном киселином није било довољно H_2SO_4 да веже сав присутан бакар, а исто тако ни при употреби 4 $\frac{0}{0}$ -не киселине. При лужењу 6 $\frac{0}{0}$ -ном киселином, употребљујући опет на 1 део руде 2 дела киселине, постојао је однос у моловима $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1,32$ и он се показао као врло погодан у овом случају. Из тога разлога су сва даља лужења са количином од по 1 кг руде као и вишеструка лужења вршена 6 $\frac{0}{0}$ -ним раствором сумпорне киселине као најпогоднијим и за овај случај најекономичнијим.

У свима случајевима при испитивању овог рудног материјала и у малим пробама и при раду са пробама од по 1 кг, узимајући увек на 1 део материјала 2 дела киселине, имали су добијени лугови при истим условима рада исти састав у границама грешке. Резултати ових лужења претстављени су збирно у таб. 4.

При лужењу 2 $\frac{0}{0}$ -ном киселином са којом је пробана растворљивост карактеристичних састојака, уз дејство потпуно недовољне количине H_2SO_4 , прешло је у раствор за прва 24 часа близу 10 $\frac{0}{0}$ присутног бакра, а после 48 часова преко 20 $\frac{0}{0}$. За

³⁾ П. С. Тутунџић, I. с.

⁴⁾ Одређивања је делимично вршио А. Комша.

Таб. 4.

H ₂ SO ₄ %	Време h	Слоб. кис. г./л	Cu		Fe		Al	
			гр/л	%	гр/л	%	гр/л	%
2	24	—	2,70	9,36	т р а г о в и			
	48	—	6,15	21,32	0,15 гр/л Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃			
4	24	0,080	17,65	61,18	0,70	3,98	0,20	0,57
	48	—	17,80	61,70	0,65	3,69	0,17	0,50
6	12	12,20	21,00	72,79	3,05	17,33	0,45	1,32
	24	12,37	21,30	73,83	3,20	18,18	0,45	1,32
	48	9,36	22,55	78,16	3,60	20,46	0,60	1,76
	72	9,02	22,95	79,55	3,70	21,02	0,40	1,76

то време гвожђе и алуминијум су прелазили у раствор само у траговима и после 48 часова њихова количина у раствору, изражена као Fe₂O₃ + Al₂O₃, износила је свега 0,15 гр у 1 л, што је јасно показивало доминантну растворљивост једињења бакра. Под дејством 4%-не киселине, која у примењиваној количини није садржавала ни теориски потребну количину H₂SO₄, прелазило је преко 60% присутног бакра у раствор, а да време при томе није имало осетног утицаја. Употребом 6%-не киселине дејствовано је на 1 мол Cu са 1,32 мола H₂SO₄ и при томе је после 72 часа прелазило у раствор преко 79% бакра. Утицај времена је био јасно изражен само између 24 и 48 часова и за последња 24 часа прелазило је у раствор само још око 1,3%. Од присутног алуминијума растварало се после 72 часа само 1,76% и по 1 л луга било је 0,60 гр, што није претстављало никакву отежавајућу околност за електрометалуршку прераду лугова и њихову поновну употребу у кружном процесу. Гвожђе се налазило у овом кварциту у релативно лако растворном облику, тако да је већ после 12 часова лужења 6%-ном киселином прелазило у раствор преко 17%, односно преко 3 гр по 1 л, што претставља количину која може да утиче неповољно на ископишење струје при електролитичком издвајању бакра. Током времена ова се количина не повећава знатно, али ипак толико да се после 72 часа раствори око 21%, односно 3,70 гр по 1 л.

Да би се утврдила максимална количина бакра која може уопште да пређе у раствор под дејством 6%-не киселине при поновном лужењу истог материјала, талог је после првог лужења и одвајања луга испран дестилисаном водом до негативне реакције на Cu и слабе реакције на SO_4^{2-} . После отсисавања воде осушен је излужени материјал и поново лужен двоструком количином 6%-не сумпорне киселине, при чему је једновременно испитан и утицај времена на поновно лужење. У добијеним луговима одређивана је количина Cu и H_2SO_4 . Резултати поновног лужења приказани су збирно у таб. 5.

Таб. 5.

H_2SO_4 %	Време h	Слоб. кисел гр/л	Cu гр/л	Cu %
	10	58,47	0,65	2,25
6	24	57,80	0,95	3,29
	48	57,28	1,15	3,98

Ова поновна лужења су показала да се из овог кварцита не може превести у раствор сав присутан бакар разблаженим раствором сумпорне киселине ни двоструким третирањем. После 48 часова деловања свеже 6%-не киселине раствори се још око 4% од првобитно присутне количине бакра, и с обзиром на све мањи пораст са временом и поред 57 гр слободне H_2SO_4 по 1 л раствора намеће се закључак да се из овог кварцита може излужити до 84% бакра. Остатак од око 0,92 гр бакра по 100 гр материјала остаје под наведеним условима рада неискоришћен у јаловини и морао би се засебно поново растварати концентрованијим растворима.

Добијени раствори са око 23 гр Cu по 1 л дају при електролизи под уобичајеним условима рада бакар доброг квалитета и са нормалним искоришћењем струје. Због релативно мале концентрације првих лугова морају се они бар још једном после поновног окисељавања употребити за још једно лужење свежег материјала, да би се садржина бакра повећала до потребне висине.

Сви постигнути резултати јасно показују да се овај кварцит може добро лужити и да се вишеструким лужењем 6%-ном сумпорном киселином и на крају киселином веће концентрације може искористити 84% и више од постојећег бакра.

При свима оваквим испитивањима, нарочито таквог материјала који садржи гвожђе и алуминијум у лако растворном облику, показало се да је лужење разблаженијим растворима киселине још корисније, јер су хидрокарбонати бакра у већини случа-

јева лакше растворни од оксида гвожђа и алуминијума. Да би се лугови довели до потребних концентрација за електролизу и искористио сав присутан бакар, могу се они или после одвајања благо окиселити и поново употребити за лужење или се пак за време лужења уз контролу концентрације водоникових јона може додавати у интервалима времена уз мешање концентрована сумпорна киселина и тако скоро стално одржавати једна одређена ниска али реална концентрација киселине. Овај начин лужења, који се у основи разликује од иначе уобичајеног, показао се у извесним случајевима као врло користан, јер у знатној мери отежава растварање већих количина гвожђа и алуминијума уз добро искоришћавање постојећег бакра. Налажење одговарајуће концентрације киселине за лужење за један одређени рудни материјал у већини случајева има пресудан значај за смањивање штетног утицаја присутног лако растворног гвожђа.

Извод

Испитани су у погледу могућности електрометалуршког искоришћавања један сиромашни бакроносни кварцит из Мајдан-Пека и богатији кварцит са Обрадових Столица.

Састав мајданпечког кварцита приказан је у таб. 1 При лужењу овог кварцита 2,09%-ном, 3,96%-ном, 7,60%-ном и 15,94%-ном сумпорном киселином у односу $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 2$ показало се да је утицај времена мали. Најбољи резултати постигнути су са око 4%-ном сумпорном киселином. Са порастом концентрације киселине смањује се искоришћење бакра, док при томе гвожђе и алуминијум прелазе у све већим количинама у раствор. Из резултата извршених лужења при различитим условима рада види се да се из иситњеног кварцита може превести у раствор само око 20% бакра и да би и при бољем искоришћењу бакра знатна растворљивост гвожђа, од кога се раствара преко 45%, онемогућила рационално електрометалуршко искоришћавање овог кварцита.

Бакроносни кварцит Обрадове Столице лужен је 2%-ном, 4%-ном и 6%-ном сумпорном киселином. Као најпогоднија показала се 6%-на киселина и при њеној употреби, узимајући на 1 део рудног материјала 2 дела киселине, постојао је однос $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1,32$. Утицај времена је и у овом случају релативно мали, и под дејством 6%-не киселине после 72 часа прелазило је у раствор преко 79% бакра. Од присутног гвожђа је

под тим условима прелазио у раствор око 21%, односно 3,70 гр по 1 л. Двоструким лужењем било је могућно превести у раствор 84% бакра. Заостали бакар у талогу могао би се превести у раствор само дејством још концентрованије киселине.

Из раствора је под уобичајеним условима рада добијен електролитички бакар доброг квалитета са нормалним искоришћењем струје.

Сва ова испитивања су показала да је лужење разблаженијим растворима киселине много корисније, јер су хидрокарбонати бакра у већини случајева лакше растворни од оксида гвожђа и алуминијума. Да би лугови дошли до потребне концентрације за електролизу, могу се они после филтрирања окиселити и поново употребити за лужење или се за време лужења уз контролу концентрације водоникових јона може додавати у интервалима времена концентрисана сумпорна киселина и тако стално одржавати одређена мала концентрација киселине. Овај начин лужења показао се у извесним случајевима као врло користан, јер у знатној мери отежава растварање већих количина гвожђа и алуминијума уз добро искоришћавање постојећег бакра.

Београд, Технички факултет Универзитета,
Завод за Физичку хемију и Електрохемију.

Примљено јуна 1948 године

Résumé

Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays

II. Les quartzites cuprifères de la Serbie orientale par

Panta S. Tutundžić

Une quartzite cuprifère pauvre de Maïdan-Pek et une quartzite plus riche de Obradove Stolica ont été examinées par rapport à la possibilité de leur exploitation électrométallurgique.

Le tableau I rapporte la composition de la quartzite de Maïdan-Pek. Ce qui est significatif chez celui-ci, c'est qu'une partie du cuivre se trouve sous forme de sulfure, qui généralement n'est pas susceptible à l'épuisement avec des acides dilués. L'épuisement de cette quartzite avec de l'acide sulfurique à 2,09; 3,96; 7,60 et 15,94% a montré que la durée du traitement était presque sans influence sur le cours de l'épuisement. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2. Les meilleurs résultats

ont été réalisés avec l'acide à 4⁰/₀; avec l'augmentation de la concentration de l'acide l'utilisation du cuivre diminuait, tandis que le fer et l'aluminium passait en solution en des quantités de plus en plus grandes. En aucun cas il n'a pas été possible de faire passer en solution plus de 17,80⁰/₀ du cuivre total dans le minerai, c.-à-d. 20,66⁰/₀ du cuivre soluble en acide. En même temps 20⁰/₀ du fer présent dans le minerai passait en solution et avec l'augmentation de la concentration de l'acide et un traitement prolongé même 45⁰/₀ du fer passait en solution. Des résultats des traitements, dans des conditions diverses, on voit que de la quartzite pulvérisée on ne peut faire passer en solution que $\frac{1}{5}$ du cuivre et que même à une meilleure utilisation du cuivre la solubilité du fer, présent dans le minerai, rendrait impossible une exploitation économique de cette quartzite-ci.

La composition de la quartzite cuprifère de Obradove Stolica est rapporté dans le tableau 3. La quartzite pulvérisée a été traité à l'acide sulfurique à 2, 4 et 6⁰/₀, en prenant toujours à un part de minerai 2 part d'acide. Comme le plus favorable c'est montré l'acide à 6⁰/₀, avec le rapport de $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1,32$. Le tableau 4 rapporte les résultats obtenus. En ce cas aussi l'influence de la durée du traitement est relativement petite et sous l'action de l'acide à 6⁰/₀ passait, après 72 heures de traitement, plus de 79⁰/₀ de cuivre en solution. Du fer présent passait, en même temps, à peu près 21⁰/₀, c.-à-d. 3,70 grs. par litre, en solution.

Pour déterminer la quantité maximum de cuivre qu'on peut faire passer en solution, on a traité de nouveau le résidu lavé du premier traitement avec de l'acide frais à 6⁰/₀. Le cours de ce nouveau traitement par rapport au temps est rapporté dans le tableau 5. Avec un double traitement il a été possible de faire passer en solution jusqu'à 84⁰/₀ de cuivre; c'est pourquoi on devrait traiter le matériel après le premier ou le deuxième épuisement avec de l'acide plus concentré, afin de pouvoir faire passer en solution tout le cuivre d'une façon économique.

Des solutions obtenues on pouvait, dans des conditions usuelles, précipiter du cuivre métallique de bonne qualité, avec un rendement de courant électrique presque de 95⁰/₀.

Toutes ces recherches-ci ont montré que le traitement avec des acides dilués est bien plus utile, étant donné que les carbonates hydratés de cuivre sont, dans la plupart des cas, plus soluble que les oxydes de fer et l'aluminium. Afin que les solu-

tiont atteignent la concentration nécessaire pour l'électrolyse, on peut les aciduler, après filtration, et les utiliser pour un nouvel épuisement, mais on peut aussi, pendant le traitement, sous contrôle des ions hydrogène, les additionner, par intervalles, d'acide sulfurique concentré et de cette façon maintenir une petite concentration d'acide. Cette manière de traitement c'est montrée, en certaine cas, très utile, empêchant considérablement la dissolution de plus grandes quantités de fer et d'aluminium, utilisant bien le cuivre.

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

Elektrometalurška ispitivanja domaćih oksidnih bakarnih ruda

III. Bakronosni beli peščari Istočne Srbije

od

Pante S. Tutundžića

U Istočnoj Srbiji u sastavu moćnih masa crvenih peščara pojavljuju se na mnogim mestima beli i žuti peščari često impregnirani ili protkani oksidnim bakrovim jedinjenjima, pretežno malahitom. Na pojedinim mestima pojavljuju se ovi bakronosni beli peščari na samoj površini ili neposredno ispod humusnog sloja njiva i livada, nepoznatog prostranstva, dok su ponegde pokriveni tanjim ili debljim slojem crvenih peščara.

Bakronosni peščari sadrže bakar većinom u obliku malahita, ma da nisu retke pojave i znatnijih količina azurita pored malahita. Poneki od njih sadrže i manje količine sulfida. Pojedine pojave ovih peščara razlikuju se među sobom po svome izgledu, sadrže na pojedinim mestima veće količine malahita ili azurita uz jače ili slabije impregnacije limonitom, ali je većinom cela masa skoro homogeno protkana manjom količinom hidrokarbonata bakra. Veličina kvarcnih zrna ovih peščara je raznolika, isto kao i tvrdina same formacije. Ponegde su sitna zrna sa impregnisanim hidrokarbonatima bakra obrazovala dosta tvrde peščare, a ponegde se oni sastoje od krupnijih zrna kvarca obuhvaćenih malahitom i imaju malu mehaničku otpornost.

Ovi bakronosni beli peščari s obzirom na njihovu čestu pojavu zaslužuju ozbiljnu pažnju kao izvanredan materijal za elektrometalurško iskorišćavanje bakra koga sadrže u sebi. Na osnovu prethodnih ispitivanja koja smo mi izvršili moglo se doći do zaključka da oni u mnogome potsećaju na peščare koji se u svetu nalaze na pojedinim mestima, sa tom razlikom što su peščari Istočne Srbije bogatiji u bakru.

Bakronosni malahitizovani beli pešćar koji se nalazi između sela Vezičevo i Čovdin na brdu zvanom Jorgovan, ispitali smo detaljnije u pogledu mogućnosti njegovog elektrometalurškog iskorišćavanja. Za ispitivanje je upotrebljen približno prosečan materijal iz potkopa koji je kopan pre prvog svetskog rata.¹⁾ Od oko 10 kg ovog materijala koji ima jasnu otvoreno zelenu boju i koji je skoro potpuno homogen, izdvojena je srednja proba za analitičko ispitivanje a sav ostali materijal je posle mrvljenja upotrebljen za luženje i za dobijanje luga za elektrolizu.

Pripremljeni materijal analiziran je primenom uobičajenih analitičkih metoda rada. Srednje vrednosti od nekoliko dobivenih rezultata izložene su u tab. 1.

Tab. 1.

Vlaga (105°)	0,23%
Gubitak žarenjem	6,42%
Nerastvorno u kiselinama	76,95%
SiO ₂	75,69%
Cu	13,03%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	3,64%
Fe	1,6 %
Al	0,65%
Ca	tragovi
Mg	tragovi

Kao što se vidi iz same analize ispitani bakronosni beli pešćar predstavlja idealan materijal za elektrometaluršku preradu i odlikuje se naročito trima osobinama: sadrži znatnu količinu bakra (13,03%) i jednovremeno preko 75% SiO₂ koji je potpuno hemiski indiferentan prema kiselinama, dok mala količina gvožđa od 1,6%, od čega je jedan deo kao što se docnije pokazalo nerastvoran u razblaženim kiselinama, potpuno omogućuje elektrolitičko izdvajanje bakra iz dobivenih lugova i upotrebu regenerisanih kiselih lugova u kružnom procesu, bez osetnog nepovoljnog uticaja na iskorišćenje struje. Prisutan aluminijum po svojoj količini uopšte ne može nepovoljno uticati na sam tok luženja i elektrolize, a tragovi zemno-alkalnih metala ne mogu se ni posle višestruke upotrebe istog kiselog luga osetiti. Prema tome se u ovom bakronosnom belom pešćaru nalaze spojeni svi povoljni uslovi, tako da se moglo očekivati potpuno izluživanje rastvornog bakra i sastav luga naročito pogodan za elektrolitičko izdvajanje bakra. Pored svih dobrih osobina ovog pešćara

¹⁾ Materijal sam dobio dobrotom D-r Stojana Pavlovića, prof. Univerz.

izvesnu ulogu igra i ta okolnost što se skoro sva upotrebljena kiselina za luženje može trošiti samo na rastvaranje hidrokarbonata bakra i jednog dela oksida gvožđa i aluminijuma kojih i inače ima samo u maloj količini.

Upoređujući sastav ovog bakronosnog belog peščara sa sastavom drugih bakronosnih kvarcita poznatih iz strane literature, od kojih neku sadrže isto tako preko 75% SiO_2 , nismo u celoj pristupačnoj literaturi mogli da nađemo ni približno ovako bogat materijal u hidrokarbonatima bakra sa tako malo primesa. Većina peščara i kvarcita koji su ispitani i od kojih se neki elektrometalurški iskorišćuju u velikom obimu, sadrže ispod 3% Cu, pa čak i ispod 1% Cu.

Za luženje je na osnovu ranijeg iskustva upotrebljena razblažena sumporna kiselina kao najpogodnija za ovu svrhu. Prethodna luženja koja su izvršena sa proizvoljnim promenljivim količinama ovog materijala i kiselinama različitih koncentracija, pokazala su da se praktično sav hidrokarbonat bakra može izlužiti uz jedno do dva luženja. Ova prethodna luženja, kao i sva ostala, vršena su u pogodnim staklenim posudama uz povremeno mešanje, na sobnoj temperaturi, slično kao i pri našim ranijim ispitivanjima bakronosnog rudnog materijala.²⁾ Izluženi materijal obično nije ispiran vodom niti je ponovo lužen osim u onim slučajevima u kojima je to izrikom naznačeno. Količina izluženih jona izražena je u gramovima po 1 l dobijenog luga, iz čega su izračunavana iskorišćenja.

Luženje ovako bogatog materijala u bakru moglo je da se izvodi ili upotrebom većih zapremina razblaženije kiseline da bi se za peščar, odnosno za hidrokarbonate bakra u uzetoj probi imala potrebna ekvivalentna količina sumporne kiseline uz jedan mali višak, čime bi se dobile veće zapremine luga sa malim procentom bakra, ili pak sa manjim zapreminama koncentrovanijih rastvora kiseline, što bi svakako skratilo vreme trajanja luženja, ali bi moglo da dovede do potpunog rastvaranja i oksida gvožđa i aluminijuma, što je trebalo izbeći. Da bi se ispitalo dejstvo rastvora sumporne kiseline različitih koncentracija koji sadrže nedovoljne i dovoljne količine H_2SO_4 za vezivanje celokupne količine bakra u uzetoj probi materijala, naročito s obzirom na ponašanje oksida gvožđa i aluminijuma pri luženju, izvršena

²⁾ P. S. Tutundžić, Glasnik Hem. Društva 11, sv. 1 i 2, str. 3 (1940—1946); 13, 59 (1948).

su prvo ispitivanja sa malim probama bakronosnog materijala. Po 25 gr ispitnog peščera luženo je 24 časa uz povremeno mešanje sa po 50 ml razblažene sumporne kiseline različitih koncentracija. Početna koncentracija kiseline iznosila je 2 gr H_2SO_4 u 100 ml kiseline, a završna 20 gr H_2SO_4 u 100 ml. Pošto je u uzetih 25 gr peščera bilo 3,25 gr Cu, bilo bi potrebno za njihovo prevođenje u rastvor bar 5 gr H_2SO_4 , pod pretpostavkom da se rastvaraju samo hidrokarbonati bakra. Prema tome u 2-8%-nim kiselinama nije bilo uopšte dovoljno H_2SO_4 da može vezati sav bakar, i moglo se iz ovih opita videti sa kakvom lakoćom će pod dejstvom sumporne kiseline hidrokarbonatima bakra konkurisati oksidi gvožđa i aluminijuma, kao i njihovo ponašanje prema različitim koncentracijama kiseline. Kao što se moglo očekivati sa porastom koncentracije kiseline, odnosno njene količine u istoj zapremini rastvora, rasla je i količina izluženog bakra za isto vreme luženja, ali se količina izluženog gvožđa i aluminijuma vrlo malo menjala sa porastom koncentracije kiseline, što je od naročitog značaja pored činjenice da je prelazilo u rastvor najviše do 8% postojećeg gvožđa i aluminijuma sračunatih na nađeni zbir $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ^{*)}. Jednu od serija ispitivanja prikazuju tab. 2 i sl. 1. U svima ovim opitima delovano je na 1 deo peščera sa 2 dela kiseline za vreme od 24 časa.

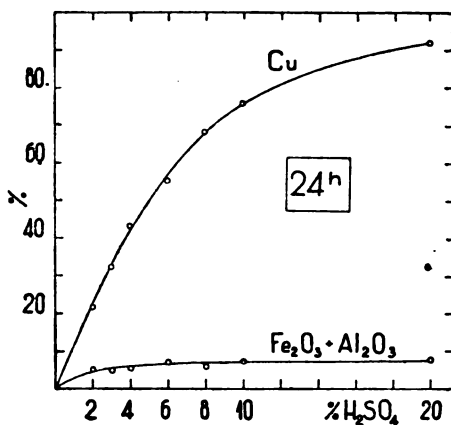
Tab. 2.

H_2SO_4 %	Cu gr/l	Cu %	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ gr/l	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ %
2	14,06	21,6	0,95	5,2
3	21,12	32,4	0,90	5,0
4	28,21	43,3	1,00	5,5
6	35,91	55,1	1,35	7,4
8	44,51	68,3	1,10	6,0
10	49,20	75,8	1,37	7,5
20	59,79	91,8	1,44	7,9

Kao što je očekivano, sa porastom koncentracije kiseline, odnosno količine H_2SO_4 koja je delovala, raslo je i iskorišćenje bakra da bi pri upotrebi ekvivalentne količine H_2SO_4 bilo izluženo već preko 75% postojećeg bakra za 24 časa. Za isto vreme pod dejstvom dva puta veće količine od teoriski potrebne u 20%-nom rastvoru, prevedena su u rastvor 92% Cu. Suprotno ovome ne opaža se skoro nikakav uticaj porasta koncentracije

*) Određivanja je vršio delimično M. Vitković.

kiseline na rastvorljivost oksida gvožđa i aluminijuma do 8^o/_o-ne kiseline, ka la nastupa izvestan porast koji se održava skoro nepromenjen, pa se ne menja osetnije ni pod dejstvom 20^o/_o-ne kiseline. Ova osobina ispitivanog materijala koja se nije mogla unapred očekivati veoma je važna i dozvoljava da se luženje može voditi pod najpovoljnijim uslovima po bakar i u pogledu vremena, bez obzira na gvožđe koga i inače ima u peščaru u relativno maloj količini. Da bi se dobila potpuna sigurnost u ovakvo ponašanje prisutnog gvožđa i aluminijuma, ponavljani su ovi opiti u više serija ispitivanja, a pored toga ispitivano je ponašanje peščara u kiselinama raznih koncentracija sa vremenom do 72 časa trajanja. Dužina dejstva kiseline nije imala nikakvog praktičnog uticaja na rastvorljivost gvožđa i aluminijuma



Sl. 1

i sve dobivene vrednosti oscilirale su oko jedne srednje vrednosti u granicama greške samoga rada.

U cilju da se upozna brzina rastvaranja hidrokarbonata bakra u razblaženoj sumpornoj kiselini različitih koncentracija, delovano je na jednu određenu količinu ispitivanog peščara 2, 4 i 8 puta većim količinama razblažene kiseline do 72 časa. Kao što pokazuje tab. 3, bez obzira na efektivnu količinu H₂SO₄ koja na pr. pri upotrebi četvorostruke zapremine 4^o/_o-ne kiseline nije bila dovoljna da prevede sav postojeći rastvoran bakar u rastvor, u svima slučajevima je već posle 12 časova bivao rastvoren najveći deo bakra koji je u datom slučaju uopšte mogao da pređe u rastvor, i sa vremenom sve do 72 časa prvobitno rastvorena količina se relativno samo malo povećavala. Hidrokarbonati bakra su se za prva 24 časa luženja, bez obzira na koncentraciju kiseline i bez mnogo mešanja, glatko rastvarali, tako da bi ovaj materijal mogao za prva 24 časa da bude praktično izlužen. Relativno mala rastvorljivost oksida gvožđa i aluminijuma i u svima ovim ispitivanjima je potvrđena, kao i mala promena njihove

rastvorene količine sa vremenom. Pada u oči da pri dejstvu nedovoljne količine H_2SO_4 u skoro neutralnom lugu nastupa sa vremenom hidrolitičko razlaganje sulfata gvožđa, odnosno aluminijuma i smanjivanje njihove koncentracije, dok se jednovremeno uporedno povećava količina bakra u rastvoru. Ova pojava koja je i pri ranijim ispitivanjima bila uočena⁴⁾ jasno je izražena

Tab. 3
4% H_2SO_4

Vreme h	Peščar gr	H_2SO_4 ml	Cu gr/l	Cu %	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ gr/l	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ %
12	25	50	27,83	42,7	0,77	4,2
24	"	"	28,21	43,3	1,00	5,4
36	"	"	27,99	42,9	1,00	5,4
72	"	"	27,78	42,7	0,90	5,0
24	25	100	26,13	80,2	0,8	9,0
48	"	"	25,45	78,2	0,8	8,9
72	"	"	27,61	84,8	0,6	7,2
24	25	200	14,95	91,78	0,51	11,5
48	"	"	14,95	91,8	0,56	12,7
72	"	"	15,08	92,5	0,62	13,9

6% H_2SO_4

12	25	50	34,74	53,3	0,96	5,3
24	"	"	35,91	55,1	1,35	7,4
48	"	"	36,27	55,7	1,45	8,0
60	"	"	37,93	58,2	0,82	4,5
72	"	"	40,11	61,5	0,74	4,1
24	25	100	29,96	91,9	1,00	10,9
48	"	"	29,47	90,5	1,06	11,7
72	"	"	30,27	92,9	1,20	13,2
24	25	200	14,83	91,0	0,50	12,7
48	"	"	14,95	91,8	0,66	14,9
72	"	"	15,14	92,9	0,79	17,8

pri luženju peščara četverostrukom količinom 4%-ne sumporne kiseline i naročito dvostrukom količinom 6%-ne kiseline, kao što se vidi iz tab. 3 i sl. 2 koja prikazuje tok luženja dvostrukom količinom 6%-ne sumporne kiseline.

U svima slučajevima i pri trajanju luženja do 72 časa sa osmostrukom količinom 6%-ne kiseline pri čemu je odnos

⁴⁾ P. S. Tutundžić, l. c.

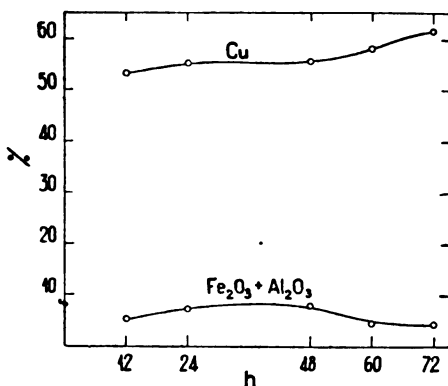
$\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4$ bio preko 1 : 2, izluženo je bilo iz pešćara uz jedno luženje najviše 18% gvožđa i aluminijuma, dok je od bakra prešlo okruglo 93% u rastvor. Efektivno rastvorene količine su svakako bile nešto veće, ali je jedan manji deo ostajao adsorbovan u jalovini.

Na osnovu svih ovih ispitivanja moglo bi se zaključiti da se jednim luženjem za 24 časa četverostrukom količinom 6%-ne sumporne kiseline pri odnosu $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 1$ može iz ovog bakrenosnog belog pešćara izlužiti na sobnoj temperaturi preko 90% postojećeg bakra a da pri tome pod ovim

uslovima rada od gvožđa i aluminijuma ne pređe više od 12% u rastvor. Rastvori koji se na ovaj način dobijaju sadrže oko 30 gr Cu i oko 1 gr. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ po 1 l i kao takvi su potpuno pogodni za elektrolitičko izdvajanje bakra uz povoljno iskorišćenje struje.

Pored ovih ispitivanja studirano je ponašanje ovog pešćara i pri višestrukom luženju i ispiranju jalovine vodom u cilju da se nađu uslovi pod kojim bi eventualno bilo moguće iskoristiti bez ostatka sav postojeći bakar i prevesti ga u rastvor, kao što se moglo očekivati na osnovu sastava ovog pešćara, i upoznati maksimalne količine gvožđa i aluminijuma koje mogu pri tome da pređu u rastvor.

Veće količine smrvljenog pešćara od po nekoliko stotina grama lužene su po 24 časa sa dvo- i četverostrukom količinom većinom 6%-ne sumporne kiseline. Po završenom luženju otsisan je lug a već delimično izluženi pešćar lužen je ponovo istom zapreminom sveže kiseline opet 24 časa i najzad ispran istom zapreminom vode. Svaki lug je zasebno analiziran da bi se moglo pratiti postupno luženje. Količina upotrebene kiseline prema postojećem bakru podešavana je tako da je u pojedinim slučajevima bila nedovoljna da pri jednom luženju preveda sav bakar u rastvor, dok je u drugim slučajevima ispitivanja odnos $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4$



Sl. 2

bio približno 1 : 1. Dva karakteristična primera ovakvog luženja 6%-nom sumpornom kiselinom prikazana su u tab. 4.

Tab. 4.

Vreme	Peščar	6% H_2SO_4	Cu	Cu	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
h	gr	ml	gr/l	%	gr/l	%
24	200	400	34,18	52,6	0,78	4,3
24	ostatak	„	29,38	45,2	0,89	4,9
24	„	„	2,30	3,7	0,80	4,2
24	„	„	0,24	0,3	0,33	1,8
—	„	400 ml H_2O	0,003	0,04	0,17	0,9
24	50	200	31,11	95,5	0,97	10,66
24	ostatak	200	2,07	6,4	0,06	1,87

U prvom slučaju kada nije bilo dovoljno kiseline da prevede odjednom najveći deo bakra u rastvor izluženo je jednim luženjem oko 52% a uz dva luženja oko 98% postojećeg bakra. Posle četvorostrukog luženja i jednog ispiranja vodom bio je preveden u rastvor sav postojeći bakar. U višku preko 100% pokazale su se sve greške određivanja. U tri luženja prevedeno je u rastvor oko 13% postojećeg gvožđa i aluminijuma, a uz četiri sa naknadnim ispiranjem vodom izluženo je 16%.

U drugom slučaju kada je bilo $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 1$ izluženo je za prva 24 časa preko 95% bakra i oko 10% gvožđa i aluminijuma, a drugim luženjem preveden je sav zaostali bakar u rastvor. I u ovom slučaju su se sabrane greške određivanja pokazale kao mali višak preko 100%. Od postojeće količine gvožđa i aluminijuma bilo je prevedeno u rastvor svega oko 12%.

Ovim ispitivanjima dokazano je da se višestrukim luženjem naročito 6%-nom sumpornom kiselinom pri pogodnom odnosu bakra i sumporne kiseline, najbolje pri odnosu $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 1$, već uz dva luženja može prevesti za 48 časova sav postojeći bakar u rastvor. Pored toga što je potvrđeno da se sav bakar koji se u obliku hidrokarbonata nalazi u ovom belom peščaru može iskoristiti, dokazano je i ovim opitima da gvožđe ostaje najvećim delom u jalovini i niukoliko ne ometa iskorišćenje bakra.

Dobiveni lugovi sa po 30 gr i više Cu po 1 l podvrgavani su elektrolizi na katodama od bakra i nerastvornim anodama od olova. Uz dodatak male količine sumporne kiseline u pojedinim slučajevima, dobiven je pod u tehnici uobičajenim uslovima na katodama duktilan, kristaliničan bakar dobrog kvaliteta i izvrsnog izgleda. Iskorišćenje struje je variralo oko 95% i utrošak energije je bio ispod 3 kWh po 1 kg Cu. Rastvori od elektrolize sa

manje od 20 gr Cu po 1 l i sa delimično regenerisanom sumpornom kiselinom bili su potpuno podesni za ponovno luženje bakronosnog peščara. Pri ponavljanim elektrolizama pod različitim uslovima rada ovi rezultati su potvrđeni kao opšti i time i mogućnost elektrometalurške prerade ovog bakronosnog belog peščara.

Lugovi koji se na ovaj način dobijaju mogu se posle vezivanja početne količine sumporne kiseline ponovo okiseliti i uz višestruko luženje svežeg peščara na toplo toliko koncentrisati po bakru, odnosno bakra-sulfatu, da se iz njih uparavanjem ili bez njega može kristalizacijom dobiti i plavi kamen bilo kao glavni, bilo kao sporedni proizvod.

Ovim ispitivanjima dat je dokaz da je bakronosni beli peščar iz okoline Vezičeva po svima svojim osobinama pogodan za elektrometalurško iskorišćavanje bakra jednostrukim ili višestrukim luženjem razblaženim rastvorima sumporne kiseline i to najbolje 6%-nom kiselinom pri odnosu $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$, i elektrolizom dobivenih lugova u kružnom procesu uz delimičnu preradu rastvora na plavi kamen. Mala količina gvožđa u peščaru i njegova delimična nerastvornost znatno olakšava elektrometalurško iskorišćavanje bakra.

Izvod

Od bakronosnih belih peščara koji se pojavljuju na više mesta u sastavu masa crvenih peščara u Istočnoj Srbiji ispitan je detaljnije u pogledu mogućnosti njegovog elektrometalurškog iskorišćavanja bakronosni beli peščar iz okoline Vezičeva, iz potkopa sa brda Jorgovan.

Ispitivanje je pokazalo da pri luženju iste količine peščara za isto vreme sumpornom kiselinom sve veće koncentracije od 2 do 20% raste količina izluženog bakra do preko 90%, a da se količina izluženog gvožđa i aluminijum vrlo malo menja sa porastom koncentracije kiseline. Pored toga za sve ovo vreme pa i pod dejstvom 20%-ne sumporne kiseline prelazilo je u rastvor najviše do 8% od postojećeg gvožđa i aluminijuma.

Sa dužinom dejstva sumporne kiseline različitih koncentracija menjala se donekle količina rastvorenog bakra tako da je već posle 12 časova luženja bivao rastvoren najveći deo bakra koji je u datom slučaju uopšte mogao da pređe u rastvor, i sa vremenom se sve do 72 časa povećavala prvobitno rastvorena količina relativno samo malo. I pri trajanju luženja do 72 časa

i sa osmostrukom količinom 6%-ne kiseline pri čemu je odnos $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4$ bio preko 1 : 2 izluženo je bilo najviše do 18% od postojećeg gvožđa i aluminijuma.

Pri dejstvu nedovoljne količine H_2SO_4 u skoro neutralnom lugu nastupalo je sa vremenom hidrolitičko razlaganje sulfata gvožđa, odn. aluminijuma i snižavanje njihove koncentracije uz jednovremeno povećavanje koncentracije bakra u rastvoru.

Višestruka luženja jedne iste probe peščara sa naknadnim ispiranjem jalovine vodom pokazala su da se u zavisnosti od količine upotrebljene H_2SO_4 može sav bakar prevesti u rastvor uz četiri ili uz dva luženja po 24 časa, pri čemu opet nije prelazilo u rastvor više od 18% od postojećeg gvožđa i aluminijuma.

Na osnovu svih ovih ispitivanja došlo se do zaključka da je bakronosni beli peščar iz okoline Vezičeva po svima svojim osobinama pogodan za elektrometalurško iskorišćavanje bakra, i to za najkraće vreme jednostrukim ili višestrukim luženjem razblaženim rastvorima sumporne kiseline, najbolje 6%-nom kiselinom u odnosu $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 1$.

Iz dobivenih lugova koji sadrže po 30 gr i više Cu po 1 l može se elektrolitički pod uobičajenim uslovima rada izdvojiti metalan bakar dobrog kvaliteta sa iskorišćenjem struje od oko 95% i utroškom energije manjim od 3 kWh po 1 kg izdvojenog bakra. Rastvori od elektrolize bili su podobni za ponovno luženje bakronosnog peščara.

Prvobitno dobiveni lugovi uz ponovan dodatak sumporne kiseline mogu se luženjem svežeg materijala toliko koncentrisati da se iz njih može dobiti kristalisani bakra-sulfat kao glavni ili sporedni proizvod.

Beograd, Tehnički fakultet Univerziteta,
Zavod za Fizičku hemiju i Elektrohemiju

Primljeno juna 1948 godine.

Résumé

Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays

III. Les grès cuprifères de la Serbie orientale

par

Panta S. Tutundžić

Des grès blancs cuprifères qui, à plusieurs endroits de la Serbie orientale, font partie des massifs de grès rouges, on a aminé, d'une façon plus exacte, le grès blanc de Vezičevo, qui

se trouve dans les puits du mont Jorgovan, par rapport aux possibilités de son exploitation électrométallurgique.

Le tableau I rapporte la composition du grès verdâtre et presque homogène qui contient le cuivre sous forme de carbonate hydraté, surtout de la malachite. Selon sa composition, avec 13,03% de Cu, plus de 75% de SiO_2 et 1,6% de Fe, ce grès se présente comme un excellent matériel pour l'exploitation électrométallurgique.

Le matériel pulvérisé a été traité à fond avec de l'acide sulfurique dilué, de diverses concentrations, jusqu'à 72 heures, à température normale, en le remuant de temps en temps, comme au cours de recherches précédentes).

Le problème fondamental consistait en ce qu'il fallait trouver la plus favorable concentration d'acide qui donnerait, en le plus court délai de temps, des solutions utilisable directement pour la production électrolytique de cuivre, sans évaporation ou épuration préalable; en même temps le grès devait être épuisé, par rapport au cuivre, aussi complètement que possible, tandis que le fer et l'aluminium ne passent en solution qu'en quantité minimum.

La recherche a démontré qu'en traitant les mêmes quantités de grès en temps égaux avec de l'acide sulfurique de plus en plus concentré, de 7 à 20%, la quantité de cuivre passée en solution augmentait jusqu'à plus de 90% et que la quantité de fer et d'aluminium passée en solution changeait très peu avec l'augmentation de la concentration de l'acide. D'ailleurs, pendant tout ce temps-là, même sous l'action d'acide sulfurique de 20%, 8%, tout au plus, du fer et de l'aluminium, passait en solution (tab. 2 et fig. 1).

Avec la durée de l'action de l'acide sulfurique, de concentrations diverses, les quantités de cuivre passées en solution changeaient en quelque sorte, de façon, que déjà après 12 heures de traitement la plus grande partie du cuivre était dissoute de ce qui en cas donné a pu passer en solution en tout. En outre, avec une durée de traitement jusqu'à 72 heures la quantité dissoute au début augmentait, relativement, de très peu. Même à une durée de traitement de 72 heures et avec une quantité d'acide à 6%, huit fois plus grande, le rapport de Cu : H_2SO_4 étant plus de 1 : 2,18%, tout au plus, du fer et de l'aluminium avait passé en solution (tab. 3).

¹⁾ P. S. Tutundžić, Bulletin Soc. Chimique — Belgrade 11, 3 (1940—1946); 13, 59 (1948).

Sous l'action d'une quantité insuffisante d'acide sulfurique, en solution presque neutre, une décomposition hydrolytique du sulfate de fer et d'aluminium, respectivement, eut lieu, avec le temps, ce qui avait pour conséquence une diminution de leurs concentrations respectives et une augmentation simultanée de la concentration du cuivre en solution (tab. 3 et fig. 2).

Des traitements répétés du même échantillon de grès avec lavage subséquent de la gangue à l'eau ont démontré qu'on pouvait, selon la quantité d'acide utilisée, faire passer tout le cuivre en solution par quatre ou par deux traitement à 24 heures, sans que, en même temps, plus de 18% du fer et de l'aluminium, présent dans le minerai, y passent aussi. Deux exemples significatifs, avec de l'acide sulfurique à 6%, sont rapportés dans le tableau 4.

En conséquence de toutes ces recherches on a pu conclure que le grès cuprifère des environs de Vezičevo est, par toute ses qualités, propre à l'exploitation électrométallurgique du cuivre; de plus en un très court espace de temps avec un seul traitement ou des traitements répétés à l'acide sulfurique dilué, à mieux à l'acide à 6%, avec le rapport de $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 : 1$.

Des solutions obtenues, qui contenait 30 grs. et plus de Cu par litre, on pouvait, dans des conditions usuelles, précipiter du cuivre métallique de bonne qualité, avec un rendement de courant électrique de 95% et une consommation de 3 kWh par 1 kgr. de cuivre précipité. Les liqueurs résiduelles de l'électrolyse sont utilisable pour un nouveau traitement de grès cuprifère.

En traitant du minerai frais avec des solutions obtenues primitivement, additionnées d'acide sulfurique, on arrive à des solutions aussi concentrées qu'on en peut obtenir du sulfate de cuivre cristallisé comme produit principal ou produit secondaire.

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

Растварање кадмијума у азотној киселини

од

С. Д. Радосављевића

Испитујући дејство цинка на азотну киселину Леко и Радосављевић¹⁾ покушали су да објасне питање постајања азотасте киселине и њене даље судбине на тај начин што су растварали цинк у азотној киселини којој је додат м-фенилендиамин.

У наставку рада са кадмијумом послужили смо се истим начином да би отстранили азотасту киселину. Раније смо утврдили²⁾ да се са 2⁰/₀-ном, 5⁰/₀-ном и 10⁰/₀-ном азотном киселином, у контакту са платинским лимом, издвајају знатне количине азотасте киселине, које са издвојеним азотмоноксидом износи 40⁰/₀ (у отсуству платине до 80⁰/₀), а количине азотсубоксида износе и до 50⁰/₀. Приликом растварања цинка у присуству м-фенилендиамина није утврђено постајање ни азотмооксида ни азотсубоксида, па смо сматрали да и на примеру кадмијум—азотна киселина, који даје велике количине HNO_2 , NO и N_2O , треба испитати цео ток процеса и продукте редукције у присуству м-фенилендиамина.

Као у случају са цинком и овде су вршени огледи у контакту са платинским лимом и платинском жицом, јер само под тим условима реакција тече довољно брзо на ниским температурама које се морају одржати због присуства м-фенилендиамина, да се не би стварали нежељени гасовити продукти.

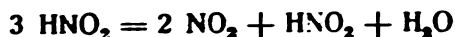
Добијени резултати сређени су у таб. 1.

Из таблице се види да је везивање азотасте киселине имало као последицу изостанак азотмооксида. Ово се потпуно слаже

¹⁾ А. М. Леко и С. Д. Радосављевић: „О растварању цинка у азотној киселини“, Гласник Хем. Друштва 13, 90 (1948)

²⁾ С. Д. Радосављевић: „Дејство кадмијума на азотну киселину“, Гласник Хем. Друштва 12, 122 (1947)

са резултатима добијеним са цинком и потврђује претпоставку да NO постаје распадањем азотасте киселине према једначини:



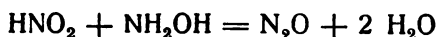
Таб. I

Оглед	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Конц. HNO_2	2 %	2 %	2 %	5 %	5 %	5 %	10 %	10 %	10 %
Темп. реакц. у $^{\circ}\text{C}$	-1 — 0			-3 — -3,5			-6 — -7		
Cd (H_2O)*	2,97	3,25	3,63	3,56	2,96	2,74	1,78	1,78	1,77
Cd (HNO_2)	15,27	14,47	15,27	16,08	16,88	16,08	16,88	16,08	16,08
Cd (NO)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd (N_2O)	7,13	7,10	9,45	11,89	10,68	11,95	5,92	4,75	4,74
Cd (N_2)	8,91	7,40	5,91	11,90	11,87	11,95	14,82	14,83	14,83
Cd (NH_2OH)	46,41	49,81	43,61	33,94	35,66	35,90	35,62	35,65	39,20
Cd (NH_3)	17,75	18,93	19,52	21,00	21,60	21,30	23,37	23,67	23,08

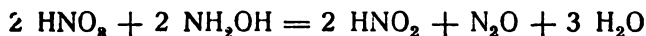
Запажа се, даље, присуство N_2O (до 11%). Изгледа као да ово није у сагласности са раније поменутиим експерименталним налазима; сматрамо, међутим, да у овом случају треба водити рачуна и о другим чињеницама. Наиме, како смо већ горе показали, количине азотасте киселине и азотсубоксида код случаја са кадмијумом (у отсуству *m*-фенилендиаминa), знатно су веће него код случаја са цинком, па се појава извесних количина N_2O може објаснити нагомилавањем продуката реакције (NH_2OH и HNO_2) и брзином секундарних реакција. Брзина реакције *m*-фенилендеамина и HNO_2 свакако је знатна, што показују огледи и са цинком и са кадмијумом. Међутим, услед сталног везивања *m*-фенилендиаминa у непосредној околини метала који се раствара и једновременог непрекидног стварања нових количина NH_2OH и HNO_2 , (и поред лаганог мешања које изазива

* означаје количину кадмијума у %, која одговара H_2 , итд.

струја CO_2), концентрације свих учесника се мењају и повећање концентрације NH_2OH и HNO_2 може најзад да доведе до стварања извесне количине N_2O . Знатно смањена количина N_2O (од 50%, без *m*-фенилендиаминa, на 11% са *m*-фенилендиамином) у сваком случају упадљиво показује да је N_2O секундарни производ HNO_2 . Сматрамо да и резултати ових огледа говоре у прилог претпоставке да се, приликом редукције азотне киселине наведених концентрација, азотсубоксид ствара дејством азотасте киселине на хидроксиламин према једначини:

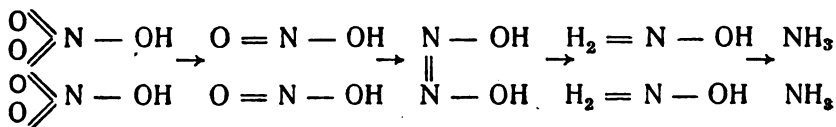


Претпоставка, да N_2O постаје дејством азотне киселине на хидроксиламин, мора и после ових огледа да се одбаци, јер је количина хидроксиламина још већа (до 50%) него у случају са цинком, те створени N_2O (11%) не би могао да потиче из евентуалне реакције:



Количине хидроксиламина су у овом случају знатно веће него у случају са цинком, док је са амонијаком обрнуто, што се слаже са мањим електролитичким потенцијалом кадмијума. Велике количине хидроксиламина, које се појављују у присуству *m*-фенилендиаминa, одговарају великим количинама азотсубоксида који се ствара у отсуству *m*-фенилендиаминa, под иначе истим осталим условима огледа. Ово је још једна потврда горе изнесеног гледишта о стварању азотсубоксида.

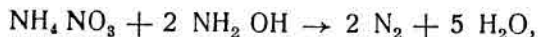
Када се говори о редукцији азотне киселине обично се сматра да је та редукција поступна и да тече према схеми:



Ако упоредимо количине амонијака створене у отсуству и присуству *m*-фенилендиаминa, запажамо само незнатно повећање у присуству *m*-фенилендиаминa међутим, то повећање морало би да буде знатно веће, када би редукција ишла поступно, преко хидроксиламина, кога у овим случајевима има и до 50%. Закључак, који нам се намеће јесте тај да је стварање амонијака независно од количине хидроксиламина, односно да редук-

ција не иде поступно преко хидроксиламина, већ непосредно. Ову претпоставку изнео је већ Тафел⁴⁾.

Питање стварања азота је још сасвим нејасно. Досадашњи резултати говоре једино у прилог одбацивања претпоставке да азот постаје дејством хидроксиламина на амонијумнитрат:



јер иначе не би смо могли да објаснимо зашто се налазе толике количине хидроксиламина поред амонијака.

Количине азотасте киселине везане са *m*-фенилендиамином и у овом случају показују лепу подударност упоредних огледа, што иначе није случај са осталим производима.

Експериментални део

Сви огледи су извршени у апаратури која је већ раније описана⁵⁾

Раствор *m*-фенилендиамина припремљен је на тај начин што су 5 гр. хлорхидрата *m*-фенилендиамина растворени у 500 мл воде и помоћу AgNO_3 преведени у нитрат. Сталожени Ag одвајан је цеђењем (без испирања) и тако свеже припремљен раствор одмах употребљен за оглед (дужим стајањем раствор лагано тамни, свеже спремљен је сасвим безбојан и погодан за рад). При огледима са кадмијумом узимане су количине процеђеног раствора веће него код цинка, и то 30—40 мл, како би, с обзиром на повећано стварање HNO_2 , *m*-фенилендиамин био увек у великом вишку. У великом вишку била је и азотна киселина.

Комадићи кадмијума су искивани у танке листиће па затим резани увек до исте тежине (0,0760 гр), како би се постигле што уједначеније пробе. Овако спремљени листићи обавијени су платинском жицом и стављени на платински чунак.

Огледи са 2%-ном азотном киселином трајали су око 3 часа, са 5%-ном око 2½ часа а са 10%-ном око 2 часа.

Одређивање азотаста киселине вршено је колориметриски, као у претходном раду са цинком⁶⁾.

⁴⁾ Julius Tafel: „Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Ztschr. f. Anorg. Chem. 31, 289

⁵⁾ А. М. Лeko и С. Д. Радосављевић: „О дејству цинка на азотну киселину“, Гласник Хем. Друштва 12, 32 и С. Д. Радосављевић: „Дејство кадмијума на азотну киселину“, Гласник Хем. Друштва 12, 122

⁶⁾ Preusse и Tiemann B. 11, 627 (1878)

Хидроксиламин је одређиван преко N_2O који се добија редукцијом хидроксиламина фелинговим раствором⁷⁾. Апаратура се састојала из суда у коме је вршена редукција, испиранице са 0,1n раствором H_2SO_4 и азотометра у коме је хватан гас. Одмах по завршеној реакцији између кадмијума и азотне киселине узимана је једна трећина супстанце и стављана у суд за редукцију хидроксиламина. После потпуног истеривања ваздуха помоћу CO_2 кроз левак за одвајање додаван је фелингов раствор у вишку и вршено је загревање уз стално пропуштање CO_2 . Евентуално издвојени амонијак везивао се у испираници са H_2SO_4 , остали гасовити производи хватани су у азотометру и даље одређивани на већ описани начин⁵⁾

Остали аналитички део и израчунавање извођени су онако како је то већ раније описано⁵⁾.

У таб. 2 дати су бројеви добијени огледом и остали подаци потребни за израчунавање података изнетих у претходној табели.

Таб. 2

Оглед	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Конц. HNO_3	2 ^o / _o	2 ^o / _o	2 ^o / _o	5 ^o / _o	5 ^o / _o	5 ^o / _o	10 ^o / _o	10 ^o / _o	10 ^o / _o
Темп. реакц. у °C	-1 — 0			-3 — 3,5			-6 — 7		
Количина Cd у гр.	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760
Утрошено 0,1 n HCl у мл.	3,00	3,20	3,30	3,55	3,65	3,60	3,95	4,00	3,90
Добијена количина гаса у мл.	1,1	1,1	1,2	1,5	1,35	1,4	1,05	1,0	1,0
После апсорпције у алкохолу	0,8	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9	0,85	0,8	0,8
Додат ваздух до	19,5	20,7	21,2	24,3	22,4	23,3	18,5	17,3	18,9
После експлозије	18,75	19,85	20,3	23,4	21,6	22,6	18,0	16,8	18,45
Барометарско стање	748,5	746,0	742,0	749,0	747,5	750,0	743,5	744,0	747,0
Температура ваздуха у °C	20	20	19	20	20	19	19	19	20
Одн с h_2/h_1 за $C_2=1,000094$ 4 гр. мл и ра блажење 750	²⁰ / ₁₉	²⁰ / ₁₈	²⁰ / ₁₉	²⁰ / ₂₀	²⁰ / ₂₁	²⁰ / ₂₀	²⁰ / ₂₁	²⁰ / ₂₀	²⁰ / ₂₀
Редуковано са фелинговим раствором и добијена количина N_2O у мл.	1,3	1,4	1,2	0,95	1,0	1,0	1,0	2,0	1,1

7) Treadwell: „Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, I Band, S 75 (1946).

Извод

Испитано је дејство кадмијума на разблажене азотне киселине (2%, 5%, 10%) при додиру са компактном платином, а у присуству *m*-фенилендиамина, на температурама испод 0°C. Додатак *m*-фенилендиамина имао је за циљ да отстрани азотасту киселину одмах по њеном постанку и тако да је искључи из даљег учествовања у секундарним реакцијама¹⁾.

Ни у овом случају, као ни у случају са цинком, није запажено издвајање NO, док су количине N₂O релативно мале и могу се објаснити нагомилавањем и великом количином примарно створене азотасте киселине и хидроксиламина као и немогућношћу да *m*-фенилендиамин брзо отстрани сву количину HNO₂, која се непрекидно ствара. Дакле, и ови резултати говоре у прилог већ константоване чињенице да NO постаје распадањем HNO₂, а N₂O дејством хидроксиламина на HNO₂, под условима наших огледа.

Поред осталих закључака изнетих у раду са цинком, а који су нашли потврду и у овим огледима, треба истаћи још и чињеницу да велике количине неразореог хидроксиламина и незнатно повећање количине амонијака, говоре у прилог претпоставке, да се амонијак не ствара поступном редукцијом преко хидроксиламина, већ непосредно.

Хемиско-технички завод Техничког факултета, Универзитета у Београду

Примљено 20-V-1948.

Summary

On the action of cadmium upon nitric acid

by

S. D. Radosavljević

The reaction of cadmium upon diluted nitric acid (2%, 5%, 10%), in contact with compact platinum and in presence of *m*-phenylenediamine, has been investigated at temperatures below 0°. *m*-Phenylenediamine was added to eliminate the nitrous acid immediately after its formation not to have secondary reactions with it.

In this case, as in the case with zinc, it has not been remarked that NO is evolved, while the amounts of N₂O are relatively small and could be explained by the big quantity of primary formed HNO₂ and NH₂OH, and that *m*-phenylenediamine cannot quickly eliminate

all the amount of HNO_2 which is continually formed. These results are also in accord with the fact that NO is produced by decomposition of HNO_2 , and N_2O by the reaction of NH_2OH upon HNO_2 , under the conditions of our experiments.

Among other conclusions, given in the previous paper with zinc, which have also been proved in these experiments, one must emphasise the fact that great amounts of undecomposed NH_2OH and the slight increase of the amounts of ammonia are in accord with the supposition that ammonia is not formed by gradual reduction of NH_2OH , but directly.

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

Received on 20-V-1948.

О растварању цинка у азотној киселини

од

А. М. Леко и С. Д. Радосављевића

Једно од питања која се постављају при покушају да се објасни цео комплекс реакција, које се одигравају, када се цинк раствара у азотној киселини, јесте питање постајања азотасте киселине и њене даље судбине с обзиром на њену непостојаност у иоле већој концентрацији и на њену хемиску активност према осталим производима редукције азотне киселине.

Да бисмо допринели решавању овог питања ми смо у овом раду покушали да азотасту киселину при самом њеном постајању отстранимо и да на тај начин из целог комплекса реакције издвојимо оне, које се дешавају уз учешће азотасте киселине. Ми-слили смо, да ћемо то моћи постићи, ако растварање цинка изведемо у азотној киселини, којој је долата довољна количина *m*-фенилендиаминa. Ова нам се супстанца учинила за ова наша испитивања погодном из два разлога: прво што се у реакцији између *m*-фенилендиаминa и азотасте киселине на довољно ниским температурама (испод $+5^{\circ}\text{C}$) не стварају гасовити продукти, који би отежали аналитични део овог нашег рада, а друго, што се добијена азо-боја даје сразмерно лако колориметрским методама квантитативно одредити и на тај начин може се израчунати количина створене азотасте киселине.

Оваквим нашим огледима добијени резултати изнети су у таб. 1.

Као што се из изнетих резултата види отстрањивањем азотасте киселине из комплекса реакције не појављују се више као продукти реакције ни азотмоноксид ни азотсубоксид.

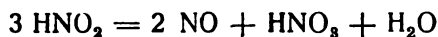
Што се тиче азотмоноксида ту се аутори¹⁾ слажу, да је то

¹⁾ Acworth and Armstrong: J. Chem. Soc. 1877 vol. II 54; W. Bancroft: J. Phys. Chem. 28, 475 (1924).

Таб. 1

О г л е д	2% HNO ₃ (-1°C)			5% HNO ₃ (-4°C)			10% HNO ₃ (-8°C)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn(H ₂) *	48,98	52,12	45,20	46,61	35,11	34,00	28,42	28,73	18,37
Zn(HNO ₂)	2,33	2,09	1,90	3,05	3,15	3,14	3,37	3,55	3,30
Zn(NO)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn(N ₂ O)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn N ₂)	—	3,06	2,94	—	3,19	5,73	7,88	8,07	9,18
Zn(NH ₂ OH)	31,82	29,42	29,85	22,90	26,91	25,83	15,81	23,29	20,24
Zn(NH ₂)	12,98	12,40	13,37	25,20	26,80	30,34	41,58	35,30	48,35

секундарни продукт у реакцији између цинка и азотне киселине и да постаје распађањем азотасте киселине, евентуално према једначини:



Овим нашим огледима ово гледиште је на један непосредан начин доказано.

О пореклу пак азотсубоксида когу се учинити неколико претпоставки²⁾:

1) да се NO влажним металним редукујућим агенсом редукује у N₂O

2) да се хипоазотаста киселина распала према једначини:
 $2 \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

3) да је азотаста киселина деловало на хидроксиламин:
 $\text{HNO}_2 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$

4) да је азотна киселина деловала на хидроксиламин:
 $2 \text{HNO}_3 + 2 \text{NH}_2\text{OH} = 2 \text{HNO}_2 + \text{N}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$

На основу резултата наших огледа изведених са 2%, одн. 5% одн. 10% азотном киселином последња претпоставка се за наше случајеве не може прихватити, јер се у реакционој смеши налази хидроксиламин поред азотне киселине, а међ продуктима реакције не појављује се азотсубоксид.

Међутим овим огледима, а у вези са огледима изведеним без m-фенилендиаминa³⁾ непосредно је доказано, да при растварању цинка у азотној киселини азотсубоксид постаје дејством азотасте киселине на хидроксиламин. Јер у огледима изведеним

*) Zn(H₂) означаје количину цинка у % која одговара H₂, итд.

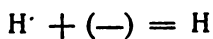
2) в Е. J. Joss: J. Phys. Chem. **30** 1222 (1926)

3) Гласник Хем. Друштва **12** 34 (1947).

без *m*-фенилендиаминна није се могло доказати присуство хидроксиламина, већ само присуство азотсубоксида, док у огледима са *m*-фенилендиамином количина хидроксиламина је знатна, а азотсубоксид се уопште не појављује.

Нама није познато да је постајање хипоазотасте киселине приликом растварања цинка у азотној киселини непосредно доказано. О њеном тренутном постајању закључује се по развијању азотсубоксида и елементарног азота. На основу наших огледа могло би се закључити да се хипоазотаста киселина под датим условима или уопште не ствара или, ако се евентуално и створила, да се не распада на воду и азотсубоксид.

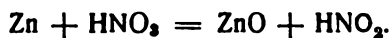
Огледи, како они извршени са *m*-фенилендиамином тако и они без њега, интересантни су још у једном погледу. Паралелни огледи изведени што је могуће више под истим условима не дају резултате који би се добро слагали. Скоро је немогуће репродуковати огледе. Разлике у резултатима прелазе границе могуће аналитичне непрецизности. Оне се дају објаснити променљивошћу брзина појединих реакција услед каталитичког дејства појединих створених продуката, Ови каталитички утицаји измичу нашој контроли под условима, под којима су огледи вршени. Међутим код огледа изведених са *m*-фенилендиамином пада у очи добра подударност код паралелних огледа у количинама створене азотасте киселине. Отступања код других реакционих продуката већ су знатнија. Опажа се даље јасна зависност између количина водоника, амонијака и хидроксиламина. Ово би говорило у прилог гледишту, да су амониак и хидроксиламин продукти реакције између азотне киселине и насцентног водоника. Од концентрације насцентног водоника примарно насталог по једначини:



зависи, да ли ће он прећи у молекулски или ће редуковати азотну киселину у амонијак или хидроксиламин. Ову концентрацију насцентног водоника под условима наших огледа нисмо били у стању репродуковати и отуд неслагање у количинама добијеног гасовитог водоника, амонијака и хидроксиламина код паралелних огледа.

Количина азотасте киселине је код паралелних огледа са *m*-фенилендиамином у границама аналитичких грешака константна, што би говорило у прилог мишљењу да је азотаста киселина

продукт непосредног дејства азотне киселине на цинк, по схеми:



Експериментални део

Огледи су вршени с апаратуром, која је већ раније описана¹⁾.

Раствор *m*-фенилендиамина добијен је тако, што су 5 гр хлорхидрата *m*-фенилендиамина растворени у 500 мл воде и помоћу AgNO_3 преведени у нитрат. За сваки оглед узимано је 10—20 мл процеђеног раствора.

Азотна киселина узимана је у великом вишку.

Цинк је обавијан танком платинском жицом, па тако оба-вијен стављан у платински чунчић.

Таб. 2

Оглед	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура у °C	-1	-1	-1	-4	-4	-4	-8	-8	-8
Концентрација HNO_3 у %	2	2	2	5	5	5	10	10	10
Количина Zn у гр	0,0786	0,0850	0,0880	0,1165	0,0820	0,0905	0,1000	0,0800	0,0860
Утрошено 0,1 n HCl у мл	0,39	0,40	0,45	1,12	0,84	1,05	1,59	1,08	1,59
Количина гаса у мл	14,8	17,2	15,5	20,8	11,2	12,9	11,4	9,4	6,3
Количина гаса после апсорпције у алкохолу	14,9	17,4	15,6	21,0	11,2	13,1	11,6	9,5	6,4
Додатак ваздуха у мл	70,4	75,0	69,5	78,8	61,6	68,8	52,2	49,8	54,8
Количина гаса после експлозије у мл	48,2	49,5	46,5	47,2	45	51,0	35,6	36,4	45,8
N_2O из NH_2OH у мл	1,6	1,6	1,5	1,7	1,4	1,5	1,0	1,2	1,1
Барометарско стање у мм	742,0	741,0	740,0	745,0	749,0	740,0	750,5	742,0	755,5
Температура ваздуха	20°C	20°C	20°C	20°C	21°C	20°C	20°C	22°C	22°C
На колориметру $\frac{h_2}{h_1}$	$\frac{20}{15,5}$	$\frac{20}{16}$	$\frac{20}{17}$	$\frac{20}{8}$	$\frac{20}{11}$	$\frac{20}{10}$	$\frac{20}{8}$	$\frac{20}{11}$	$\frac{20}{10}$

(раствор разблажен на 150 мл и упоређен са раствором 0,000009474 гр/мл

¹⁾ Гласник Хем. Друштва 12, 35, 126 (1947)

Оглед са 2⁰/₀-ном HNO₃ трајао је 3—4 часа, са 5⁰/₀-ном око 2 часа, а са 10⁰/₀-ном око 1¹/₂ час.

Одређивање азотасте киселине вршено је колориметриски¹⁾.

Одређивање хидроксиламина вршено је на тај начин, што је најпре Фелинговим раствором извршена редукција до N₂O²⁾ и овај по уобичајеној методи одређиван.

Остали аналитички део извођен је онако, како је то већ раније описано.

У таб. 2 дати су бројеви добијени огледом и остали подаци потребни за израчунавање резултата изнетих у таб. 1.

Извод

Ако се растварање цинка врши у азотној киселини (2⁰/₀-ној, 5⁰/₀-ној или 10⁰/₀-ној), којој је додат m-фенилендиамин, онда се међу продуктима реакције не налазе ни азотмоноксид ни азотсубоксид, док се константује присуство релативно знатних количина хидроксиламина.

Ове појаве говоре у прилог мишљењу:

1) да је азотмоноксид, који се ствара када се цинк раствара у азотној киселини, постао распадањем азотасте киселине.

2) да је азотсубоксид, који се развија, када се цинк раствара у азотној киселини, постао дејством азотасте киселине на хидроксиламин.

Количине водоника, амонијака и хидроксиламина зависе од концентрације посталог насцентног водоника и од каталитичког дејства продукта реакције, Ни концентрација, ни каталитичко дејство не дају се под условима огледа контролисати и зато се огледи не дају репродуковати.

Азотаста киселина, изгледа, постаје непосредним дејством цинка на азотну киселину.

Хемиско-технички завод Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено 10 маја 1948

¹⁾ Preusse u Tiemann. B 11, 627 (1878)

²⁾ Treadwell: стр. 75. (1946)

Summary

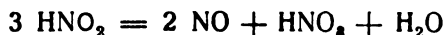
On the dissolution of zinc in nitric acid

by

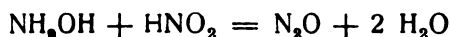
A. M. Lecco and S. D. Radosavljević

It has been attempted to explain some of the reactions which occur in the process of dissolution of zinc in nitric acid.

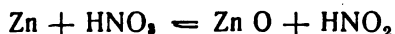
If the dissolving is performed in presence of m-phenylenediamine neither nitric oxide nor nitrous oxide appears, hydroxylamine being present in rather large proportions. This proves that NO is produced by decomposition of HNO_2 according to the equation:



and N_2O by the reaction between NH_2OH and HNO_2 :



It is not possible to reproduce the experiments concerning amounts of hydrogen, ammonia and hydroxylamine. It is obvious that these amounts depend upon each other, i. e. the smaller the quantity of hydrogen the greater the amounts of ammonia and hydroxylamine and vice versa. However, the amount of HNO_2 in repeated experiments are rather constant. So we can conclude that HNO_2 was produced by the immediate action of zinc upon nitric acid, according to the scheme:



The Chemical Institut of the Technical Faculty, University of Belgrad

Određivanje žive u organskim spojevima žive jodometrijskom metodom.

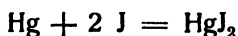
o d

N. I. Milera

(Prethodno saopštenje)

Poznate metode za određivanje žive u organskim spojevima daju dosta posla, jer zahtijevaju posebne aparature i dosta vremena, a često su i netačne. Kod rada sa ovakvim supstancama osjećao sam potrebu za metodom koja bi davala brzo tačne rezultate. Metoda koju dolje navađam i koju sam na različitim spojevima provjerio, odgovara po mome mišljenju najbolje gornjim postulatima koje sam sebi postavio, i stoga sam odlučio istu objelodaniti.

Kod ove se metode živa izlučuje iz organskog spoja u elementarnom obliku i rastvara u volumetrijskoj otopini joda po jednadžbi:



Izvedba analize:

Od probe se uzima količina u kojoj se očekuje od prilike sadržaj od ukupno 0,2 g žive.

Sa stakalcem za vaganje odvagajući supstancu istrese se u suhu Erlenmeyer-tikvicu od 200 ml, a vaganjem ispražnjenog stakalca utvrđuje se težina probe.

Za svakih 0,2 g supstance ulije se u tikvicu 1 ml konc. dimeće dušične kiseline, a zatim se stavlja tikvica na vodenu kupelj. Razaranje supstance dovršeno je obično za dvije minute; satno stakalce s kojim je bila tikvica pokrivena, opere se sa oko 5—10 ml vode u tikvicu, pa se dobije bistra, kadkada obojena, otopina.

Sada se dodaje kap po kap 30%-tna otopina NaOH; dušična kiselina se neutralizira, a zatim ispada žuti talog. Nastavlja se sa dodavanjem lužine dok ne prestaje daljnje stvaranje žutog taloga. Sada se unesu 15 kapi 37%-tne otopine formaldehida, tikvica se zagrije na vodenoj kupelji, pri čemu se izlučuje živa u obliku crnog taloga.

Izlučivanje žive dovršeno je za kratko vrijeme (oko 2 minute); ne se nesmiije grijati pošto se inače stvaraju veće kuglice žive a teško rastvaraju u otopini joda.

U tikvicu se dodaje 50%-tne octene kiseline do kisele reakcije, otopina se ohladi a zatim se dodaje 30 ml n/10 otopine joda. Tikvica se pokrije satnim stakalcem i mučka tako dugo dok se sva živa ne otopi, što zahtjeva nekoliko minuta. U slučaju da otapanje pri svršetku ide previše polagano, treba dodati još nekoliko ml otopine joda, nakon čega se ostaci brzo otapaju. Suvišak joda retitrira se tiosulfatom a živa se izračunava po potrošenoj količini joda.

1 ml n/10 otopine joda odgovara 0,0103 g Hg.

Cijela analiza traje svega 10—15 minuta.

Jasno je da se po ovom propisu mogu analizirati i anorganski spojevi žive. Ako su topivi, izostaje rastvaranje sa dušičnom kiselinom te treba samo zaluziti i postupiti po gornjem propisu.

Anorganski merkuro-spojevi, kao na primer Hg Cl_2 (kalomel) rastvaraju se lako u otopini joda kod čega svaki ekvivalent Hg troši 1 ekvivalent joda.

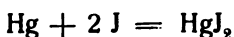
Quecksilberbestimmung in organischen Quecksilberverbindungen auf jodometrischem Wege

von

N. L. Miller

(Vorläufige Mitteilung)

Bei dieser Methode wird das Quecksilber aus der organischen Verbindung in metallischer Form zur Abscheidung gebracht und massanalytisch mit Jod aufgelöst gemäss der Formel:



Ausführung der Bestimmung:

Von der organischen Quecksilberverbindung nimmt man für die Bestimmung die Menge, in welcher voraussichtlich ungefähr 0,2 g Quecksilber enthalten ist.

Die mit dem Einwägegglas abgewogene Substanz wird in einen trockenen Erlenmeyerkolben von 200 ml Inhalt eingetragen und durch Zurückwägen des Einwägeglasses das entnommene Gewicht festgestellt.

Auf je 0,2 g Substanz giesst man in den Kolben 1 ml konz. rauchende Salpetersäure und setzt den Kolben auf ein Wasserbad. Nach etwa 2 Minuten ist normalerweise die Zersetzung der Substanz vollendet; man spült das Uhrglas, mit dem der Kolben zugedeckt war, mit ca. 5—10 ml Wasser in den Kolben hinein, worauf eine klare, wenn auch manchmal gefärbte, Lösung entsteht. Eventuelle nitrose Dämpfe werden am besten durch Hineinhalten eines an die Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Glasröhrchens leicht entfernt.

Nun wird durch tropfenweisen Zusatz einer 30%-igen NaOH-Lösung der Kolbeninhalt neutralisiert, wobei bei Eintritt der alkalischen Reaktion ein gelber Niederschlag entsteht. Man setzt mit dem Laugen-zusatz fort, bis die weitere Bildung des gelben Niederschlages aufhört. Hierauf fügt man 15 Tropfen einer 37%-igen Formaldehyd-Lösung hinzu und erwärmt den Kolben am Wasserbade, wobei sich das Quecksilber in Form eines schwarzen Niederschlages abscheidet.

Die Abscheidung des Quecksilbers ist in wenigen Minuten be-
endigt; längeres Erhitzen ist zu vermeiden weil dann das Quecksil-
ber zu grösseren Kügelchen zusammenläuft und sich schwerer in der
Jodlösung auflöst.

Man setzt hierauf 1 : 1 Essigsäure zu, bis Eintritt saurer Reak-
tion, kühlt die Lösung ab und fügt ca. 30 ml n/10 Jodlösung hinzu.
Der Kolben wird mit einem Uhrglas zugedeckt und solange geschwenkt,
bis sich der Hg-Niederschlag restlos aufgelöst hat, was in wenigen
Minuten der Fall ist. Sollte die Auflösung am Schluss zu langsam
vor sich gehen, so setzt man noch einige ml Jodlösung zu, worauf
sich der Rest rasch auflöst. Der Ueberschuss an Jod wird mit Thio-
sulfat zurücktitriert und das Quecksilber nach der verbrauchten Jod-
menge berechnet. 1 ml n/10 Jodlösung entspricht 0,01003 g Hg.

Die ganze Bestimmung nimmt 10—15 Minuten in Anspruch.

Dieselbe Bestimmung gelingt auch bei anorganischen Quecksil-
berverbindungen, wobei der Salpetersäureaufschluss wegfallen kann.

Прилог познавању генераторског гаса добијеног из домаћих младих горива

од

А. Косицког и С. Кончар-Ђурђевића

При обради резултата добијених приликом испитивања рада генератора, ложеног лигнитом а затим мрким угљем запажена је, као што се морало очекивати разлика у саставу гаса, не само у зависности од горива којим је ложено, него и од времена када је проба (после ложења) узимана.

Испитивани гасогенератор радио је на принципу супротног тока горива и гаса; решетка непокретна. Једног дана је ложен колубарским лигнитом, а другог, при сличним временским условима, мрким угљем из Врдника. Генератор је оба дана био при скоро истом оптерећењу, и служио је за добијање моторног гаса.

Анализа гаса рађена је апаратом „Deutz“, који се за ову сврху често у пракси примењује. Пошто смо адсорпцијом одредили CO_2 , $\text{C}_m \text{H}_n$ и O_2 , једном делу преостале смеше додали смо ваздух у вишку, да би експлозијом сагорели CO , H_2 и угљоводонике. Из контракције запремине после експлозије, и после адсорпције CO_2 и O_2 , рачунски смо одредили сагореле састојке смеше: CO и H_2 док смо све угљоводонике срачунали на CH_4 . Грешке које при оваквом одређивању настају, долазе у главном отуда што се при експлозији ради само са једним делом преостале смеше, те се грешке при читању у одговарајућем односу повећавају.

Имајући у виду примедбе које су о методи експлозије и сагоревања учинили L. Dennis и C. Hopkins¹⁾, F. Traedwell²⁾, П. Тутунџић³⁾ аналитичке податке до којих смо дошли, несмемо да сматрамо потпуно тачним. Релативну грешку коју смо чинили, при одређивању овом методом и апаратом, одредили смо посебним испитивањем у лабораторији; она је једнака или је мања од $\pm 0,2\%$. За прецизније закључке, број анализа које смо у-

радили не би био довољан с обзиром да смо радили са гасом чији састав зависи не само од врсте горива и тренутног различитог састава (влага, pepeo итд) него и од крупноће комађа, температуре и величине редукционе зоне, оптерећења генератора, влажности и температуре ваздуха. Међутим користећи се баш брзином испитивања коју нам пружа ова метода, били смо у стању да потпуније пратимо рад самог генератора, те тако да дођемо до закључака које желимо укратко да изложимо.

Из приложених таблица виде се резултати анализе гаса одређени наведеном методом.

Гориво лигнит „Колубара“ ($w = 49,4\%$ и. д. $= 24,40\%$, $C_{\text{fix}} = 18,10\%$ $A = 8,1\%$ $H_u = 2344 \text{ kkal/kg}$, и. д. у чистом гориву $57,4\%$).

В р е м е		П Р О Ц Е Н Т И						H_u kkal/Nm ³
ложења	узимања пробе	CO ₂	Cm Hn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	
11,41	12,05	11,0	0,00	0,6	16,9	11,4	3,16	1090
12,40	12,50	11,1	0,00	0,5	16,6	9,95	3,21	1040
13,50	14,23	10,9	0,00	0,1	18 0	13,35	2,57	1116
14,25	15,15	9,0	0,00	0,8	19,3	13,2	2,94	1180
15,20	16,45	10,3	0,00	0,2	18,8	14,6	2,40	1160

Гориво мрки угаљ „Врдник“ ($w = 18,50\%$ и. д. $= 26,69\%$, $C_{\text{fix}} = 30,07\%$ $A = 24,73\%$ $H_u = 3800 \text{ kkal/kg}$ сортиман орах).

В р е м е		П Р О Ц Е Н Т И						H_u kkal/Nm ³
ложења	узимања пробе	CO ₂	Cm Hn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	
7,30	10,50	5,5	0,00	0,7	27,0	14,5	0,6	1245
11,00	11,10	5,3	0,00	0,2	24,0	12,0	2,5	1260
	11,40	5,6	0,00	0,3	23,1	10,5	3,8	1305
	12,10	5,6	0,00	0,1	23,0	10,4	4,5	1355

Разлика која настаје у саставу гаса за једно исто младо гориво у зависности од времена узимања пробе после пуњења генератора свежим горивом, може да се објасни богатством младих горива у испарљивим материјама. Уколико је гориво млађе, толико се лакше почиње распадати на гасовити и чврсти део,

тј. утолико пре почиње његово пиромено распадање и дестилација. Значи, састав продуката дестилације зависи од степена загрејаности битуминозних горива. Због тога, генератори који раде на принципу супротног кретања горива и гаса, а примењују младо гориво, морају давати гас променљивог састава. Ова разлика произилази од степена загрејаности свеже убаченог горива¹⁾, односно од времена када се гас после пуњења генератора посматра. Зато састав гаса, који даје анализа, зависи од протеклог интервала времена, од пуњења генератора до тренутка узимања пробе²⁾.

Поступним загревањем бутуминозних горива од 120—1000°C одвајају се производи пироменог распадања следећим редом: на 120' почиње да дестилише вода, преко 250°, прво CO₂ и CO, а за њима тешки угљоводоници, метан а затим H₂³⁾. Ако би се према нашим, у оскудном броју изнетим анализама, смела ова поставка пратити, видели би да се она у главном слажу са њом. што се најбоље може видети из калоричне моћи гаса. Она је највећа око 60 мин. после ложења а затим поступно опада. Ако су периоди ложења дуги, гас је најслабији пред ложење, и у почетку загревања свежег горива, односно сушења и пироменог издвајања воде и CO₂ ^{4) 5)}.

Ценећи колебања састава гаса по калоричној моћи, види се да се састав генераторског гаса из лигнита више мења, него из мрког угља. Ово би се могло објаснити тиме: 1) што је лигнит богатији испарљивим материјама од мрког угља, рачунајући на чисто гориво; 2) лигнит је много сиромашнији у C_{fix} него мрки угљ, у коме је угљеник више графитиран.

Према томе, да би се добио гас што равномернијег састава, када се генератор ложи младим горивом, потребно је да се учестаност ложења повећа чиме би се добила мања колебања у саставу гаса.

С друге стране упоређујући гас добијен у истом генератору, при скоро истом оптерећењу, а ложен различитим горивима, види се да је онај из мрког угља по калоричној вредности за неких 200 калорија веће топлотне моћи; она се у првом реду своди на већи садржај CO, вероватно, због више температуре усијаног угља у редукционој зони.

¹⁾ А. Косицки Гласник Хем. Друштва, 12, св, 4 (1947).

²⁾ На промену састава гаса добијеног из брикета мрког угља у току процеса стварања гаса између два узастопна пуњења, скренуо је пажњу професор К. Neumann (Stal und Eisen 19 9 s. 549).

³⁾ Н. Trenkler: Die Gaserzeuger; Berlin 1928.

Извод

При анализи генераторског гаса добијеног из младих горива, да би се добила права средња вредност његовог састава потребно је узимати гас у разним временским интервалима у периоду између два ложења, пошто гориво у генератору пролази кроз различите фазе дестилације. Испитан је састав гаса из више таквих периода ложења.

Да би се из младих горива добио генераторски гас што равномернијег састава, потребно је да се учестаност ложења повећа.

Лабораторија за Техн. анализу гасова при Заводу за физичку хемију и Електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено
маја 1948

Выводы

О особеностях генераторного газа полученного из домашних бурых углей

от

А. Косицког и Сл. Кончар-Ђурђевића

Для получения средней величины состава газогенераторного газа, полученного из бурых углей, при его анализе необходимо брать пробы газа в разные моменты между двумя загрузками, так как топливо проходит через разные фазы дестилации. Испытать состав газа в течении нескольких загрузок.

Для получения газогенераторного газа постоянного состава из бурых углей необходимо увеличить число загрузок.

Лаборатория технических газовых анализов при Институту Физической химии и Электрохимии Технического факультета Белградского Университета.

ЛИТЕРАТУРА

1) L. Dennis und C. Hopkins: Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung; Zeit. für anorg. Chemie 19, 119 (1920) 2) F. Traedwell: Kurzess Lehrbuch der analytischen Chemie II Bd. (Wien 1939) 3) П. Тутунџић: Техничка анализа гасова, 78 (1947). 4) С. Кафтанов: Общая химическая технологија топлива; Москва — Ленинград 1947. 5) H. Finkbeiner: Hochleistungen—Gaserzeuger, Berlin 1937.

Српски и хрватски уџбеници из хемије и хемиске технологије

— Библиографски преглед —

А. Станојевић

Литература хемиске наставе у Срба и Хрвата датира, као у осталом и рад на хемиској науци уопште, тек од друге половине 19 века. Прву наставу из хемије у Србији давао је на негдашњем београдском лицеју, претвореном 1863 год. у Вел. Школу, рударски хемичар, проф. Мих. Рашковић, који је ту од 1851 па до своје смрти у 1868 предавао хемију с хемиском технологијом. Његови слушаоци су се поред својих бележака с предавања служили и неким његовим рукописима. Рашковића је на тој катедри замерио у 1872 год. проф. Сима Лозанић, који је већ 1874 за своје слушаоце публиковао *Хемију са гледишта модерне теорије*. Правац заступљен у овој Хемији као и осталим радовима Лозанићевим, био је пресудан за сву познију књижевност ове науке у Срба. Насупрот хемији еквивалентна и односној ротацији хемиских тела и процеса, како их је Рашковић третирао и у самој настави, па налазили израза и у неким најстаријим списима овога доба, Лозанић је већ одлучни заступник атомске теорије у хемији, па је после и сав свој наставнички и научни рад изводио у том правцу. То је сматрао за потребно нагласити већ и у самом натпису свога првог већег дела. Међутим школска књижевност зна за неколике публикације и појаве из ове науке и пре Лозанићевог дела, а оне су биле готово све супротног, у науци тада већ увелико напуштеног правца. Тако је још 1865 штампана у Београду *Хемија за потребу више женске школе* од Др. Милана Јовановића, а нешто доцније (1867—1873) угледала су свет у издању министарства војног *Хемија*, за потребу ватрометске школе од артиљериског капетана Стевана Пантелића *Хемија за војену академију* од истог писца као и *Начела чисте хемије* Андрије Книћанина за ниже гимназије (1872). Школи и настави служили су још од 1851 и неколики термино-

лошки подаци из области хемије као и извесне узгредне напомене у *Естественој повести и Начелима физике* ваљда најстаријег српског природњачког писца Вука Маринковића¹⁾, док је међутим *Минералогија и Геологија* Др. Јос. Панчића²⁾ објављена још 1867 већ садржавала за његове слушаоце, а и друге читаоце, нарочиту главу о систематски и с модерног гледишта изложеним општим основама хемије.

Као наставни предмет за опште образовање хемија је дефинитивно уведена у средње школе у Србији реформом Стојана Новаковића, министра просвете у 1880. У ствари ове је наставе било нешто мало и спорадично и пре тога. То се види већ и по једном или два од поменутих уџбеника. Осим тога у закону од 1865 о установљењу београдске реалке у броју наука, које се имају у њој предавати, на 11 и 12 месту стоје хемија и хем. технологија и наставним планом од 1881 само је то ближе прецизовано. Иначе јаснији трагови ове наставе у овој школи, као и у другим средњим школама, могу се запажати још од 1873, уколико су по тадашњој пракси наставне програме појединих школа израђивале саме њихове колегије. То, свакако, није могло бити у већем обиму, те је разумљива жалба писца једног од најранијих српских хемиских уџбеника „за ниже гимназије, апотекарске практиканте и самоуке“, Андр. Книћанина, асистента београдске реалке (тако се тада потписивао, а доцније био професор београд. гимназије и Војне академије), који у предговору своје књи е изриком жали што се „ова корисна наука не предаје у нижим гимназијама“. Ова настава је у то доба налазила места и у српским школама преко *Дуава и прве штампане уџбенике* добила у периоду 1879—1883.

Један од њих је била мала *Хемија* од Х. К. Роское-а у преводу школског референта Стев. Б. Поповића из 1879 (у серији почетница природних наука за школу и наред), а други *Хемија* за средње школе по Прок. Прохаски од Мите Петровића проф. из 1883. Ова последња налазила је знатну употребу и у Србији. 1894 њу је у том унеколико потисла тек Лозанићева *Хемија* за средње школе, после које су се појавили и други писци.

У хрватском делу нашег народа хемиска настава, па и уџбеници за њу, имали су историју врло сличну оној у Срба. Већи

¹⁾ *Маринковић В.* Естествена повѣстъ за младеж. Беогр. 1851.8° — гла Физике, Беогр. 1851

²⁾ *Панчић Јос. Др.*, Минералогија и Геологија. По Науману и Беданту 1867.

развитак хемије датира се овде од појаве и рада проф. загребачког универзитета Др Густава Ганечека, који је катедру ове науке на овом универзитету преузео 1879 од ранијег професора Др. А. Велкова. Извесног научног рада било је овде и пре тога и кроз прилоге М. Секулића, Торбара, Ткалчића, Жулића и других у *Radu jugoslovenske akademije*, *Književniku*, неким гимназиским годишњим извештајима итд., већ се још од 1861, па и пре тога, осећао изванредан стручни рад на пољу ове науке. Библиографија чисто школске литературе из тога доба може да забележи само два уџбеника, Павла Жулића из 1872 и 1877 год., нарочито његову *Обћу Хемију за male realke*, као најранију. И то су први хрватски средњошколски хемиски уџбеници, уз које треба рачунати и масу стручних мада врло некритично скованих термина, које је Богусл. Шулек најпре на позив владе, а после (у 1874) и публикацијом свога познатог *Хрватско-њемачко-Шалијанског рјечника*, наметнуо и књижевности и настави и ове науке. Из истог доба је још и превод Густава Флајшера Willbrano овог уџбеника *Naputak za naučanje anorganske lučbe*, који је такође био у употреби и од извесног утицаја. С појавом *Organske Kemije* др. Јул. Домца у 1893, а доцније и његове *Anorganske Kemije* 1901 већ почиње период, у коме се јављају уџбеници и других писаца.

Један библиографски преглед радника на овом пољу и њихових дела и у српском и у хрватском делу књижевности даје ову слику:

Предњи преглед показује да је: а) српских уџбеника за средње и стручне школе до сад било 35, чији је број писаца и преводилаца био 24; б) српских уџбеника и приручника за високе школе (универзитет) било 17 с бројем писаца (и преводилаца) 11; в) хрватских уџбеника за средње и друге школе истог ступња 31 од 20 писаца (и преводилаца) и г) хрватских универзитетских уџбеника и приручних помоћних књига 15 од 10 писаца (и преводилаца). Он открива и друге појединости, као на пр. размере или број уџбеника појединих категорија (средње и стручне школе, универзитети), број издања и употребљивост у настави, па унеколико садржином уџбеника и карактер саме наставе. Свакако, у погледу на ово последње, — садржину уџбеника и карактер наставе по њима — може се и овде напоменути да су уџбеници уопште, поред свег њиховог значаја и за литературу и за наставу, ипак само помоћно сретство у настави, и то не — једино. За наставу, нарочито на нижим ступњима, исто толико значе:

спрема, окретност, жива реч, наставника и потребна апаратура. У вишој, универзитетској, настави улога је уџбеника још суптилнија. Уџбеници су ту већ специјална дела и с гледишта наставне методике само један, често и врло споредан чинилац, — допуна наставничких предавања, лабораториског рада, стручне литературе итд. Али да је и литерарна и наставна улога како универзитетских тако и средњошколских хемиских уџбеника и у Срба и у Хрвата била не од малог значаја и тесно везана за развитак ове науке у нас, може се, мислимо, видети и из самог библиографског прегледа и приказаног њиховог историјата...

1852

Познаванѣ робе или Наука о роби трговачкој, списао *Ђока Поповић*. (Прегледано и одобрено школском... комисином). У Београду, У Правителственој Книгопечатњи Кч. Србског стр. 423 + 33.

1865

Др. Милан Јовановић, *Хемија* за потребу Више женске школе. Из страних аутора саставио — Београд 16°, стр. 140.

1867

Шеван Пантелић, артиљ. капетан: *Хемија* за употребу ватрометске школе. Београд

1868

Шеван Пантелић, артиљ. капетан: Практично упучење у хемиској анализи барута, топов. метала итд. Београд.

1872

Андрија Книћанин: Начела чисте хемије за ниже гимназије, апотекарске практиканте и самоуке. Са 6 листова (слика). Београд 8°, стр. 132.

Žulić Pavao, *Obća kemija* za male realke Zagreb 8°.

1873

Хемија за артиљериску школу у Београду и за употребу у војене технике. Израдио *Шеван Р. Пантелић*, артиљериски капетан и професор хемије у истој школи. Београд, 1873. Државна Штампарија. XIV + 483, 8°.

Упутсто за квалитативне хемијске анализе неорганских тела. Израдио по *Ј. Вислиценусу* *С. М. Лозанић*, проф. хемије и хем. технологије на Вел. оли у Београду стр. 29, 8°

1874

Хемија са гледишта модерне теорије. Први де: *Неогранска хемија*. Написао *Сима М. Лозанић*, проф. хемије и хем. технологије на Вел. школи. Штампа и издање Државне штампарије са 44 дрвореза. Београд 1874. Стр. 411. 8°.

1875

Хемија са гледишта модерне теорије. Други део. *Органска хемија*. *С. М. Лозанић*, проф. хемије и хем. технологије на Вел. школи у Београду са дрворезима у тексту. У Београду. Издање и штампа државне штампарије 1875 год. Стр. 622.

Аналишичка класификација метала и њихове важније реакције. Саставно за своју лабораторију *А. В. Хофман* професор хемије на Универзитету у Берлину. Посрбио *С. М. Лозанић*, професор хемије на Великој школи у Београду. У Београду, штампа и издање државне штампарије, 1875. Цена 1 динар. Стр. 51. 8°.

1876

F. Willbrand: Naputak za naučanje anorganske lučbe. Preveo *Gustav Flajšer*. Zagreb.

1877

Žulić Pavao: Uputa u kemiju za velike realke. I dio. *Anorganička Kemija*. U Zagrebu 8°.

1878

Prirodoslovne početnice. Kemija sastavljena od *H. E. Roscol*, profesora kemije u Manchestru, prevedena od *P. Žulića*, prof. Kr. velike realke Zagrebačke. U Zagrebu Naklada Sveuč. knjižare Albrehta i Fiedlera. 1878 IV + 72.

1879

Упутство за квалитативне хемиске анализе неорганских тела. Израдио по *J. Вислиценусу* *С. М. Лозанић*, професор хемије и хем. технологије на Вел. школи у Београду. Друго прерађено издање. У Београду. У државној штампарији 1879. Стр. 29. 8°

Х. К. Роское: Хемија, превео *Стеван Р. Појовић*. Са 36 слика. (Књиге за школу и народ, св. 2). Нови Сад. Стр. 22. 8°.

1880

Сима М. Лозанић, Хемија са гледишта модерне теорије. I *Неогранска хемија*. II прерађ. и увећ. изд. са 70 дрвореза и 1 спектр. табл. Београд. Стр. 695 8°.

1881

Boguslav Sulek, Lučba za svakoga ili popularna kemija. Poučna knjižnica Matice Hrvatske VIII Zagreb, 1881. Naklada Matice Hrvatske. X + 312. 8°. Sa 33 slike.

1883

Janaček Gustav, Rukovodnik za kvalitativnu kemijsku analizu neorganskih tvari. Zagreb.

Андреја Книћанин, Модерна хемија (са 1 таблом). Београд, 8°. Стр. V ÷ 338.

Миша Пећровић, проф., Хемија за средње школе По Прокопу Прохазки и другима. Панчево. 8°.

Хемија с гледишта модерне теорије. Други део. *Органска теорија.* Израдио *С. М. Лозанић*, професор хемије и хем. технологије на Великој Школи у Београду. Друго прерађено и увећано издање — У Београду. — Издање и штампа Кр. српске државне штампарије 1883 год. Стр. 1008.

1885

Миша Пећровић, проф., Хемија за средње школе. По Прокопу Прохазки и другима. II попр. изд. Панчево 8°. Стр. 112.

1887

Хемијска технологија. Први део. *О води и гориву.* Израдио *М. С. Лозанић*, професор хемије и хем. технологије на Вел. Школи у Београду. Издање и штампа Краљ. срп. државне штампарије 1887. Цена 1 динар VII ÷ 176. 8°.

Хемијска технологија — Други део — *Основна металургија.* Израдио *С. М. Лозанић*, професор хемије и хем. технологије на Вел. Школи у Београду. — Издање и штампа Краљ. срп. државне штампарије 1887. VI ÷ 149. 8°.

Раша Милошевић Хемија за више основне школе.

1889

Хемијска технологија. По програму за реалке. Израдио *Раша Милошевић*, Београд 1889. Државна штампарија стр. 531. 8°.

1890

Pezidr —Kauer, Ke nija za niže razrede srednjih učilišta Zagreb. 8°.

Obća teoretička i fizikalna lučba Napisao *Gustav Janeček*, doktor filozofije i ljekarstva, kralj. javni redoviti profesor lučbe etc. I knjiga. Tvar i atomistički nazor o njezinom sastavu. Izdana potporom kralj. hrv. — slav. — dalm. zem. vlade i Jug. akademije znanosti i umjetnosti u Zagrebu. I polovca. Komisionalnom nakladom Kr. sveuč. Knjižare Franje Župana (Rob. Ferd. Auer) Zagreb 1890. Str. 144. 8°

1891

Подсетница на хемијска предавања за више основне школе са сликама. Израдио *Раша Милошевић*. Издање књижаре Љ. Јоксимовића, Београд. Штампано у Држ. штампарији Краљевине Србије. 891. Цена 1 динар. стр. 114.

1892

Миша Петровић, проф.. Хемија за средње школе. По *Прокопу Прохазки* и другима III попр. изд. Панчево 8° стр. 110.

Тодоровић Б. Бор. Хемија с обзиром на минералологију и хемиску технологију. За своје ученике. Београд. 8° стр. 188 + 40.

Хемиска технологија. — Трећи део. — *Стакло, керамик, креч, цемент. гипс.* — Израдио *С. М. Лазанић*, професор хемије и хем. технологије на Вел. Школи у Београду. — Издање и штампа краљевско српске државне штампарије. 1892 стр. 123. 8°.

1893

Organska kemija ill *Kemija ugljikovih spojeva* за више разреде realака, sastavio *Dr. Julije Domac*. U Zagrebu. Трошком и nakladom Kr. hrv. slav. dalm. zemaljske vlade 1893. VIII + 216 8°

Хемија са гледишта модерних теорија. — Први део — *Неорганска хемија.* — Израдио *С. М. Лозанић*, професор хемије и хем. технологије на Вел. Школи у Београду. — Друго поправљено и попуњено издање. — У Београду — Издање и штампа Краљ. српске штампарије — 1893 год. — Стр. 804.

1894

Хемиска технологија — Четврти део: *хемиски производи (неоргански)* — Израдио *С. М. Лозанић*, професор хемије и хем. технологије на Вел. школи у Београду — Издање и штампа Краљ. срп. државне штампарије 1894. IV + 170. 8°

1895

Хемија за средње школе, написао *С. М. Лозанић* — Београд — Штампано у Краљ. Срп. државној штампарији 1895 год. IV + 163. 8°

Стеван Милованов, Минералологија, петрографија и технологија с хемиским основама за IV раз. гимназијских и друге сличне школе. Н. Сад. 8°.

Основи хемије за ученике средњих школа саставио *Ранко Петровић*, Београд 8°, Штампано у штампарије Краљ. Србије 1895. Стр. 191 + VII.

Gasperini R. Analitička kemija.

1897

Хемија за средње школе написао *С. М. Лазанић* — Друго поправљено издање — Београд — Штампано у државној штампарији Краљевине Србије 1897 год. Стр. 173.

Korlerić A. i Beyer J., Počela Kemije i Mineralogije за ниже разреде srednjih učilišta, ženski licej, više devojačke škole i više pučke škole realnog smjera. Zagreb. 8°

1898

Eugen Netoliček, Fizika i Kemija za više pučke škole, preveo Radić F. I, II, III stupanj. Zagreb.

1900

Dr. Jul. Domac, *Organska Kemija* ili Kemija ugljikovih spojeva za više razrede realaka Zagreb. II izd. 8°

1901

Dr. Jul. Domac, *Organska Kemija* ili Kemija ugljikovih spojeva za više razrede realaka Zagreb. III izd. 8°.

Dr. Jul. Domac; *Anorganska Kemija* za više razreda realnih gimnazija i realaka. Zagreb 8°

Hofmann Nikola, Kemija i Mineralogija za niže razrede srednj. škola, preveo i dopunio *Fr. Šanbor*, prof. Zagreb 8°.

1902

Dr. Gustav Janeček, Rukovodnik za kvalitativnu kemijsku analizu neorganskih tvari. II izd. Zagreb.

1903

Хемија за средње школе, написао *С. М. Лозанић*. Треће, прерађено и попуњено издање. — Београд — Штампано у Државној штампарији Краљевине Србије. 1903 г. IV + 207.

Раша Милошевић, *Познавање робе*. Београд.

Никола М. Ракић, Уводне лекције из хемије за своје ученике. Крушевац 8°

Упутство за квалитативну хемиску анализу од *Шведлер — Колбе-а*, прерадио *Др. Абелјанц*, професор Универзитета у Цирихи. Дванаесто умножено издање. Превео *Др. Марко Т. Леко*, професор Велике Школе у Београду. — У Београду, штампано у државној штампарији Краљевине Србије 1903. Цена 1,50 дин. VIII + 90.

1904

Хемија за Војну Академију, написао *Др. Милорад З. Јовичић*, Београд, Издање Војне Академије, 1904 IV + 526. 8°

Франц Ј. В. Ершл. *Познавање робе*, превео *Танасић Васа*. Београд. Стр. 186. 8°.

1905

Korlerić A. i Beyer J., *Počela Kemije* i Mineralogije za niže razrede srednjih učilišta, ženski licej, više djevojačke škole i više pučke škole realnoga smjera. II izd. Zagreb. 8°. Str. 133.

1906

Никола Весин, проф., Поуке из агрикултурне хемије. Београд. 8°. Стр. 141

Domac Dr. Julije, Organska Kemija.

1907

Rukovodnik za praktične vježbe u kvalitativnoj kemijskoj analizi neorganskih tvarina. Drogo prošireno i prerađeno izdanje. Napisao Dr. Gustav Janeček, kr. jav. redov. profesor, pretstojnik Kr. sveučilišnog lučbenog zavoda u Zagrebu. Ukoričen stoji 2 krunе 50 filira. U Zagrebu. 1907. Trošak i naklada Kr. hrv.—datm. Zemaljske vlade IV + 153 8°.

1908

Алекса Станојевић, проф. Хемија с основама минералогije за средње школе (са 45 слика) Београд, 8°. Стр. 135.

Аншић К. Драгушин, Основи хемије и минералогije за средње школе. Београд. Штампарија Давидовић. 1908. Стр. 191. 8°.

1909

Драг. Аншић, Хемија, с минералогijом за средње школе са 185 слика. Београд. 8°. Стр. IV + 142.

1910

Хемија за средње школе, написао С. М. Лозанић. Четврто, поправљено издање. — У Београду. — Штампано у Државној штампарији Краљевине Србије. 1910 год. IV + 198.

1912

Драг. Аншић, Хемија с минералогijом за средње школе. II прерађ. изд. Београд. Издање Рајковић и Туковић 1912. Стр. IV + 142. 8°.

Алекса Станојевић, проф., Хемија с основима минералогije за средње школе. II изд. Београд.

Netoliček Eugen, Fizika i Kemija za više pučke škole, preveo F. Radit III izd. Zagreb. 8°.

Uputa u Kemiju za svakog. Napisao Dr. Wilhelm Ostwald. Po dopuštenju piščevu preveo Gustav Fleischer, ravnatelj Kr. real. gimnazije bjelovarske. Sa 74 sliki. Tisak Knjigotiskare Lavoslava Weissa. Bjelovar, 1912. Str. 370. 8°.

1913

Драг. Аншић, Хемија с минералогijом за средње школе. III изд. Београд.

Мара Максимовић, Хемија за више девојачке школе. Бел. Кикинда.

1914

Organska Kemija. Dr. D. Medaković Zagreb 1914.

1918

Anorganska Kemija. Šandor Franjo. 2 izdanje Zagreb 1918.

1919

Dr. Gustav Janeček, Kemija I Obći dio. Zagreb.

Др. Анџић, Хемија с минералогijом за средње школе. III прер. издање. Београд. Издање Рајковић и Ђуковић. 1919. IV + 134. 8°.

Uputa u kvalitativnu i kvantitativnu analizu organskih i neorganskih spojeva te kvalitativna i kvantitativna analiza mokraće. Za slušače liječništva priredio *Janko Pajas*. Cijena sedam kruna. St. Kugli knjižara Jugoslovenske akademije i Kr. sveučilišta Zagreb. 1919. Str. 52-8°.

1920

Др. Анџић. Хемија с минералогijом за средње школе. IV изд. са 175 слика. Београд.

Хемија са основима минералогije за средње школе у Краљевини Срба Хрвата и Словенаца. Написао проф. *А. Сџанојевић*. Са 47 слика. Треће издање. Београд, 1920. Издање књижарнице Геце Кона. VIII + 134. 8°

1921

Fr. Šandor, prof. Anorganska Kemija за више razrede srednjih učilišta. II изд. Zagreb 8°.

Fr. Šandor, prof. Anorganska Kemija за више razrede srednjih učilišta. III перомениј. изд. Zagreb.

Хемија за средње школе са хемиском читанком, написао проф. *С. М. Лозанић*, пето поправљено издање. — Беч. — Универзитетска штампарија Адолфа Холцхаузена. 1921 год. Цена 20 дин. VII + 218.

Кемијске аналитске вјежбе за medicinare. Napisao *Dr. F. Bubanović*. Zagreb. 1921. Str. 100. 8°.

1922

Технологија I и II део. Написао *Панџа Аранђеловић*, проф. Са 225 слика. Београд 1922. Стр. 222. 8°.

Александар Јовановић, Хемија с минералогijом за ниже разrede пољопривредних школа. Н. Сад. 8°.

Проф. *А. Сџанојевић*, Основи науке о роби за ученике трговачких академија, виших трговачких школа и др. С 28 слика у тексту. Београд. Издање књижаре Геце Кона, Кнез Михајлова 1. 1922. JV + 151,

Fr. Šandor, prof. *Anorganska Kemija* za više razrede srednjih. učilišt IV izd. Zagreb 8°.

Хемија са основима минералогije за средње школе у Краљ. Срба, Хрвата и Словенаца. Написао проф. *А. Штанојевић*. Са 47 слика. Четврто прегледано издање. Београд 1922. Издавач: Књиж. Геце Кона. VIII + 124. 8°.

1923

Hořman Nikola, *Kemija i Mineralogija* za niže razrede srednj. škola, preveo i dopunio *Fr. Šandor*, prof. V popravljeno izd. Zagreb 8°.

Панша Аранђеловић, Познавање робе, I и II. Београд.

Хемиска Технологија. Основи, метод и производи хемиске технике за ученике реалака, трговачких академиј, индустријских и техничких школа Написао проф. Др. *Р. Саксе*. С другог немачког издања превео и допунио *А. Штанојевић*, инспектор Министарства Просвете. С 81 сликом у тексту. Београд, Издање Књижарнице Геце Кона 1923. VI + 206.

Хемија с минералогijом за средње школе. Са 175 слика. Написао *Драгушин К. Анђић*, професор. Пето прерађено издање. Издање књиж. Рајковића и Ђуковића. Београд 1924. IV + 135. 8°.

Kvalitativna analiza. Udžbenik i laboratorijski priručnik. Napisao prof. Dr. *Vladimir Njegovan*. Naklada St. Kugli Zagreb, 1923. Str. XI + 246 8°.

1924

Pavelić Ivan, Nauka o poznavanju robe. I Zagreb 8°.

Anorganska kemija i kemiska tehnologija za trgovač. akademije, više trgovačke škole i srednje strukovne zavode. Napisao ing. *Milan Vladen*. U Zagrebu 1924. VIII + 199 8°.

Ing. *Milan Vladen* — Dr. *F. Hemmelmayr*, *Organska kemija* za više razrede srednjih škola. U Zagrebu 8°.

Квалитативна хемиска анализа III део. Упутство за квалитативне хемиске анализе од проф. *С. М. Лозанића*. III издање од проф. *С. М. Лозанића*. Београд 1924 год. Графички завод „Макарије“ а. д. Земун — Београд, Стр. 130 8°.

Тежаčka kemija. *Ilija Bošnjak*, Pouka poučljiva težaku. Knjiga I: *Temelj*, Zagreb 1924. Str. 92 8°.

Тежаčka kemija. *Ilija Bošnjak*. Knjiga II: *Vazduh, voda i vatra*. Zagreb 1924. Str. 103 8°.

Organska kemija za više razrede srednjih škola. Napisao Dr. *Danilo Medaković*, profesor u Kr. I realnoj gimnaziji u Zagrebu Nakladom „Narodne knjižnice“ — Zagreb, 1924. Str. 271 8°.

Хемија с основима минералогije за средње школе у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца. Написао проф. *А. Штанојевић*, инспектор Ми-

нистарства просвете. С 47 слика. Пето прегледано издање. Издавач књижарница Геце Кона, Кнез Михајлова 1 Београд, 1924.

1925

Fr. Šandor, prof. Anorganska Kemija za više razrede srednj. učilišta. V izd. Str. 261 8°.

Драг. Анђић, Хемија с минералогijом за средње школе. VI прер. изд. Београд.

Алекса Сћанојевић, проф. Хемија с основима минералогijе за средње школе. VI изд. Београд.

Poznavanje robe i tehnologija. Priredili ing. Milan Vladen i Ljubomir Hadžić. II izdanje. Zagreb 1925. Naklada Bibliografski zavod D. D. LIV + 362 8°.

Хемија за средње школе. Написао проф. С. М. Лозанић. Шесто поправљено издање. Издање књижарнице Рајковића и Ђуковића. Београд. 1925. Цена 30 дин. Стр. 208 8°.

1926

Уџбеник Органске хемије за студенте Универзитета и Високих техничких школа од Dr. A. F. Holleman-a, редовног професора Универзитета у Амстердаму. — Превео В. М. Мићовић, асистент Универзитета у Београду. — Прво српско издање по седамнаестом немачком издању са 74 слике у тексту. — Београд. — Издавачка књижарница Геце Кона 1926. XVII + 516 8°.

Хемија за средње школе, написао проф. С. М. Лозанић. Шесто Поправљено издање. — Издање књижарнице Рајковића и Ђуковића — Београд — Теразије. Цена 30 дин. Стр. 203. 1926.

Анорганска хемија. Написао проф. Карл Ојенхајмер, Dr. Phil. et med. у Берлину. С дванаестог немачког издања превео Вук Р. Врховац. Издање С. Б. Цвијановића, Београд, 1926. XVI + 318. 8°.

1927

Неорганска хемија за студенте Универзитета и Високих техничких школа од Dr. A. F. Holleman-a, редовног професора Универзитета у Амстердаму. Превео В. М. Мићовић, асистент Универзитета у Београду. Прво српско издање по осамнаестом немачком издању. Са 77 слика у тексту и једном спектарском таблом. Београд. Књижарница А. Д. „Полет“. 1927. XII + 497. 8°.

Хемија са основима минералогijе за средње и стручне школе у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца. Написао проф. А. Сћанојевић, инспектор Министарства просвете. С 47 слика. Седмо прегледано издање. Београд, 1927 Издавачка књижарница Геце Кона. Стр. 128 8°.

Praktikum iz anorganske kvantitativne analize. Dr. Alfred Stock i Dr. Arthur Stähler. Sa trećeg nemačkog izdanja preveo i nadopunio Dr. Vladimir

Njegovan, prof. Univerziteta u Zagrebu. (Sa 37 slika u tekstu) Beograd izd. knjiž. Gece Kona, 1937 XII + 132. 8°.

1928

Dr. Danilo Medaković, Hemija, za niže razrede srednjih škola. Zagreb 8°.

1929

Хемија за средње школе. Персида Вулић и Др. А. Лeko. Француско српска књижара Аце М. Поповића Београд. Стр. 228 8°.

Хемија са минералогijом за средње школе. Написао Драгушин К. Анџић, професор. Седмо прерађено издање. Удешено према наставном програму од 1926 год. Издање књижарнице Рајковића и Ђуковића. Београд 1929. Стр. 176. Цена 20 дин. 8°.

Vladen ing. Milan. Organska kemija i organska kemijska tehnologija za trgovačke akademije, stručne i ostale srednje škole realnog smera, Zagreb 1929 Str. 218 8°.

1930

Kemija za slušače kemije medicine, veterine i farmacije. Napisao *Dr. Fran Bubanović*. Knjiga prva: I Teorijski ili obći dio. II Anorganska kemija. Sa 107 slika u tekstu i dve obojene tabele. Naklada „Farmaceutskog Vjesnika“. Zagreb 1930. XVI + 618 8°.

Dr. Fran Bubanović, prof. Praktikum medicinske kemije. Zagreb.

Практикум из хемије. Саставили Симиша Богдановић и Павле Трпинац. Техничка израда Драг. Т. Ђурђевића. Издање удружења југословенских медицинара. У Београду 1930. Стр. 193 8°.

Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije. Knjiga treća: I Kemijske analitske vježbe; II Kemijska analiza mokraće. Sastavili *Dr. F. Bubanović*, Dr. Tomislav Pinter i Dr. Miloš Mladenović. Sa 56 slika u tekstu i 8 tabela. Zagreb 1930. XVII + 461. Naklada „Farmaceutskog vjesnika“. 8°.

Agrikulturna hemija. Prva sveska. *Dr. Marko Mohaček*. Beograd, 1930. Izdanje Min. poljoprivrede, Odeljenje za biljnu proizvodnju. Br. 31. Str. 246. 8°.

Неорганска хемија за VII разред гимназије. I део. Металоиди. По предавањима Славка М. Нешковича, проф. гимназије у Јагодини. Штампана „Жикишон“ — Параћин. Јагодина, 1930. Стр. 47 + 26 + 37 8°.

Хемија за средње школе. Персида С. Вулић, проф. беогр. реалке и *Др. Александар Лeko*, проф. Универзитета у Београду. Друго издање. Француско-српска књижара А. М. Поповића. Београд, 1930. V + 231. Са таблицом пер. система. 8°.

1931

Драг. К. Анџић, Хемија, с минералогijом за средње школе. Осмо прерађено издање, 1931. Стр. 176 8°.

Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije. Napisao *Dr Fran Bubašević*, prof. Knjiga druga: I Organska kemija II Biokemija. Sa 70 slika u tekstu. XII + 717. Zagreb 1931. Cijena 290 din. 8°.

1932

Dr. Matija Krajinović, Mineralogija i hemija s tehnologijom za IV razred građanskih škola Zagreb 8°.

Панша Аранђеловић, Преглед технолошких знања за помоћничке испите. I, II. Београд.

Познавање робе. I и II део за ученике омладинских трговачких школа. Израдили *Ашанасије Појовић*, вишењер хемије и *Синиша Шојковић*, професор Држ. Трг. Академије. Београд 1932 I стр. предговор, 190 + 2 стр. садржаја (Издање београдске Трговачке омладине).

Хемија са основама минералогije за средње и грађанске школе у Краљевини Југославији. Написао проф. *А. Шанојевић*, инсп. Мин. просв. у пензији. С 53 слике. Осмо издање. Београд Изд. књиж. Геце Кона 1932. Цена 20 дин. VIII + 148 8°.

1933

Познавање робе за трговачке академије и остале трговачке школе. Саставио и издао *Миољуб Тодоровић*, саветник Министарства финансија. Београд, 1933. VIII + 359 8°.

Панша Аранђеловић, *Познавање робе*: II изд. Београд 8°.

Kemijski pokusi. Priručnik. Knjiga I. Opći i anorganski dio sa više od 700 pokusa popraćenih ilustracijama etc. Priredili *Mijo Fijajdić* i *Stjepan Ivezić*. Zagreb, 1933, Str: 148 din. 10.

Хемија за средње школе. *Персида С. Вулић*, проф. беогр. реалке и *Др. Александар Леко*, проф. Универзитета у Београду. Треће издање. Француско-српска књижара А. М. Поповића, Београд. (Издања задр. проф. др. № 51) Београд 1933, Цена 50 дин. V + 231 8°.

Хемија за ниже разrede srednjih škola. Napisao *Dr. Danilo Medaković*, prof. Drugo izdanje. Zagreb, 1933. Nakladom Ing. prof. društva, sekcije Zagreb. Str. 164 8°.

1934

Драгушин К. Анђић, *Хемија с минералогijом* за средње школе. Девето, прерађено издање. Издање књижаре Рад. Рајковића Београд, Стр. 175. Цена 25 дин. 8°.

Синиша Шојковић, професор Државне трг. академије. *Познавање робе* за трговачке академије I део. *Неорганска роба*. Издање француско-српске књижаре А. М. Поповића. Београд, 1934 92 стр. + 2 стр. садржаја.

Синиша Шојковић, професор Државне трг. академије. *Познавање робе* за трговачке академије. II део. *Органска роба*. Издање француско-

српске књижаре А. М. Поповића. Београд. Цена 50 дин. Стр. 107 + 2 садржај .

1935

Никола М. Кирхнер, Хемија са минералогijом за средње школе. Београд. Стр. 170. 8°.

Dr. Matija Krajičević, Hemija za niže razrede sred. škola. Zagreb. 8°.

Пећар С. Барјакшаровић, управитељ Мушке грађанске школе у Панчеву. Хемија за стручне продужне школе у ресору Министарства трговине и индустрије. 62 стр. + 1 + 2 стр. садржаја на крају. Штампарија Јосиф Бергер. Панчево. Цена 10 динара.

Персида Вулић, проф. Беогр. реалке и Др. Александар Лeko, проф. Унив. у Београду — Хемија за ниже разреде средњих школа. III издање. Београд 1935. Стр. IV + 267. (Издање Задруге проф. друштва № 50). Цена 30 дин. 8°

Изводи из Хемије (Неорганске и органске). Саставила Јелена М. Михајловић професор. Београд 1935. Изд. Геце Кона. Стр. 44 8°.

Панша С. Тушунџић, професор Универзитета, Упуштво за Техничку анализу гасова. Израда Драг. Т. Ђурђевића Београд. 1935 IV + 104 8°.

1936

Алекса Станојевић, проф. Хемија за стручне продужне школе с 14 слика. Београд. Стр. 65 8°.

Основи хемије за стручне продужне школе. Написао Никола М. Кирхнер, професор Са 70 слика. Београд 1936. Стр. 104. Цена 15 дин 8°.

Хемија са минералогijом за средње школе. По новом наставном наставном програму написао Никола М. Кирхнер, проф. Друго издање. Цена 25 динара Издао писац. Београд 1936 стр. 174 8°.

Хемија за ниже разреде средњих школа. По новој научној основи написао др Матија Крајчиновић, проф. Универзитета у Загребу. Издао писац Загреб Марулићев трг 20 Београд 1936 Цена 30 дин. Стр. 167. 8°.

Hemija za niže razrede srednjih i stručnih škola. Napisali Dr. V. Njegovan i Dr. M. Krajičević profesori Univerziteta u Zagrebu. Izdali pisci. Zagreb. Marulićev trg 20. Z greb 1936. Cena 45 dinara.

Градимиr Појовић, суплент држ. средње тех. школе: Хемија за стручне продужне школе: Београд 1936. Стр. 64 8°.

1937

Хемија с основима минералогijе за средње и грађанске школе у Краљевни Југославији Написао проф. А. Станојевић, инспектар Министарства просвете у пензији. С 53 слике. Девето издање. Београд. Издавачко и књижишко предузеће Геца Кон А. Д 1937. Цена 29 дин VIII—148 8°.

Dr. Matija Krajčinović, *Hemija s tehnologijom* za III razred građanskih škola, Zagreb

Dr. Matija Krajčinović, *Anorganska Hemija s tehnologijom* za trgovačke akademije i srednje tehničke škole. Zagreb 8°.

Praktikum medicinske kemije za početnike. Napisao prof. Dr. Fran Bubalo, upravnik Med. Kem. Instituta. Zagreb 1937. Tiskara C. Albrecht (P. Acinger). Str. 157. 8°.

Никола М. Курхнер: *ПошсеШник из хемије*. Београд 1937. Дин. 6. Стр. 32. 8°.

Dr. Radomir Nikolić; *Vežbe iz ultraotrova*. Izdanje Udruženja studenata tehnologa (Đurđević) Beograd, 1937 Str. 46 8°.

Anorganska hemija sa tehnologijom za trgovačke akademije i srednje škole. Napisao Dr. Vladimir Njegovan, prof. Univ. u Zagrebu. Zagreb, 1937 Cena 38 din. Str. 176 8°.

1938

Персида Вулић, професор Београдске реалке и Др. Александар Лeko, проф. Универзитета у Београду. *Хемија* за више разреде средњих школа. Београд. Четврто издање. Издање професорске задруге Београд. Цена 50 дин. 8°.

Др. ПеШар Машавуљ и Др. Роко Вуковић, *Хемија* за ниже разреде средњих школа. Београд. Издање Геце Кона, 1938 Цена 20 д. Стр. 118. 8°.

Др. ПеШар Машавуљ, проф. Универзитета и Др. Роко Вуковић, проф. гимназије. *Хемија* за више разреде средњих школа. Београд. Издавачко и књижарско предузеће Геца Кон А. Д. 1938. Цена 30 дин. Стр. 160. 8°.

Др. Бранко Божић, *Хемија* с минералогijом за IV разред средњих школа. Са 134 слике у тексту. Изд. Проф. задруге 50. Београд 1938. Стр. 212 8°.

Градимиr Појовић, проф. *Хемија* за стручне продужне и занатске школе. Издање Геце Кона а. д. Београд 1938. Стр. 63 8°.

Проф. Др. Никола Пушин, *Физичка хемија*. Са 106 слика у тексту. Стр. 312. Брош. дин. 150. Београд 1938 8°.

1939

Osnovi hemije. Napisao Dr. Vlad. Njegovan, prof. Univerziteta u Zagrebu. Zadrūna štamparija. Zagreb, 1939. Str. 479, 8°.

Matija Krajčinović, *Tehnologija bojenja* i analiza boja. Zagreb.

Основи хемије са познавањем робе I и II део од Танасија Вл. Појовића, ниж. хемије. Београд 1939. 1 стр. предговор + 135 стр. + 2 стр. садржаја. (Издање београдске трговачке омладине).

Fran Bubanović, profesor Univerziteta i *Fran Tučan*, profesor Univerziteta. *Hemija s mineralogijom* za IV razred realnih gimnazija, realaka i klasičnih gimnazija. Sa 64 slike u tekstu Beograd. Izdavačka knjižarnica Tome Jovanovića i Vujića, Zeleni Venac 1939. IV + 1o7 8°.

Персида Вулић, проф. Београдске реалке и *Др. Александар М. Леко*, проф. Универзитета у Београду. *Хемија* за више разреде средњих школа. Четврто издање. Издање професорске задруге Београд. Цена 50 дин, 1939.

Dr. Fran Bubanović, Praktikum iz medicinske kemije за почетнике Друго издање. Zagreb 1939. Stamp. C. Albrecht. (P. Acinger). Str. 161 + VI 8°. [20,2 x 14].

Repetitorij kemije за medicinare, veterinare i farmaceute. Napicao Doc. dr. *Josip Mikšić*, I dio. Fizikalna i anogranska kemija. Naklada autora. Zagreb. 1939 godine. Tiskara C. Albrecht (P. Acinger). Zagreb, Radićeva ulica br. 26 Str. 360 8°

1940

Квалитативна хемиска анализа II део Volhard-ова квалитативна хемиска анализа од Н. V. Pechmann-а. Издао проф. *М. С. Лозанић*, Београд 1940 Штампарија Драг. Грегорића Стр. 214 8°.

Електрoхемија експериментални основи и методе мерења. Са 100 слика и 22 таблице. Написао *Др. инж. Панџа С. Тушунџић*, проф. Универзитета. Пишчево издање Београд 1941. Стр. 304 8°.

Хемији са минералогijом за средње и стручне школе. По новом наставном програму написао *Никала М. Кирхнер*, професор. Треће издање. Изд. књижарнице Милорада П. Милановића Београд 1940. Стр. 201. 8°.

1941

Dr. M. Ferić, Uvod u studij kemije. Zagreb 8°.

Персида С. Вулић, проф. реалке и *Др. Александар М. Леко*, проф. Универзитета, *Хемија* за ниже разреде средњих школа. Четврто издање. Цена 30 динара. Београд Издање Кредитне и помоћне задруге Професорског друштва 1941 IV + 167. 8°.

1943

Персида С. Вулић проф. и *Др. Александар М. Леко*, проф. Универзитета, *Хемија* за ниже разреде средњих школа Пето издање. Београд. Издање Кредитне и помоћне задруге Професорског друштва 1943. Стр. 176 8°.

1946

Fran Bubanović Praktikum medicinske kemije. Zagreb. III izd 8°.

Ing Mil. Mautner, Osnovi kemijske tehnologije за industr. škole (knj. 9 Enciklopedije „Industrijska tehnologija“). No 1 i 2. 8°.

Dr. M. Ferić, *Uvod u studij kemije*. II prošireno izdanje. Izdalo Hrvatsko ljekarničko društvo u Zagrebu. Zagreb, 1946. Str. 159 8°.

B. H. Ђегован, *Основи хемије*. Друго издање. Просвјета, Загреб 1946. VIII + 564 8°.

Laboratoriski priručnik za anorgansku tehničku kemisku analizu. I Opći dio. Napisali Ing. Petar Sabioncello, sveučilišni docent i Ing. Ivan Filipović, sveučilišni asistent. Predgovor napisao Prof. Dr. ing. Rikard Podhorsky. Zagreb 1946. Nakladna knjižara „Juraj Križanić“. Cijena 260 din. XVI + 399 8°.

Неорганска хемија, специјални део: Предавања Др. Павла Трпинца, доцента медиц. факултета. Издаје удружење студената медицине у Београду. 1946. Стр. 182 8°.

Matija Krajčinović, *Kemija* za IV razred gimnazije. Zagreb 8°.

Organska hemija Po predavanjima Dr. P. Matavulja, prof. beogradskog univerziteta. Izdanje Udruženaja studenata medicine. Beograd 1946. Str. VIII + 278. 8°.

Prof. Dr. Fran Bubanović, *Kemija* za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije. Drugo popravljeno i dopunjeno izdanje. Knjiga prva: *Anorgansku kemiju*. Svezak prvi: Opći dio anorganske kemije. Sa 90 slika u tekstu i 1 obojenom tabelom. Zagreb, 1946. Izdanje Nakladnog Zavoda Hrvatske. Cijena din. 220. VIII + 428 8°.

1947

Др. С. Љ. Јовановић, професор Универзитета. *Основи квалитативне хемиске анализе*. Просвета. Издавачко предузеће Србије. Београд, 1947. Цена 66 дина. (Универзитет у Београду) VI + 140 8°.

Ошо Дилс, професор Универзитета *Увод у органску хемију* а једана стог немачког издања ревел Ксенија Сиројановић, асистент Универзитета. Просвета Издавачко предузеће Србије. Београд 1947. Цена 136 дина. XVI + 376 (Универзитет у Београду) 8°.

Сш ван Николић, *Агрикултурна хемија*. Београд 8°

Стеван Николић, *Практикум из агрикултурне хемије*. Београд 8°.

Б. В. Њекрасов, *Неорганска хемија*, књига I, превели с руског седмог (прерађеног) издања: Боривоје Бастић, Олга Ђурковић, Петар Кожухар, Слободан Кончар-Ђурђић и Александар Јеко. Релакциј п оф. Н. А. Пушина Просвета, издавачко предузеће рбије Београд 1947. Цена 180 дина VIII + 468 (Универзитет у Београду) 8°

Dr. Pavle Trpinac, docent Univerziteta, *Hemiski praktikum* za studente medicine. Drugo izdanje. Izdanje Udruženja studenata medicine u Beogradu, 1946. Str. 240. 8°.

Др. инж: Панша С Тушунџић, професор Универзитета. *Техничка анализа гасова* Провета Издавачко предузеће Србије. Београд. 1947. Цена 80 динара (Универзитет у Београду) Стр. 169 8°.

Matija Krajčinović i Hahn. Kemija za VIII razred gimnazije. A. Organska kemija. B. Jednostavni pokusi i područja organske kemije. Zagreb 8°.

Prof. *Dr. Fran Bubanović, Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije. Knjiga prva. Anorganska kemija. Svezak prvi. Opći dio anorganske kemije. Treće popravljeno i dopunjeno izdanje. Sa 91 slikom u tekstu i 1 obojenom tabelom Zagreb 1947. Nakladni Zavod Hrvatske. Cijena 157. XII + 454.*

S. Eldbacher, Fiziološka Kemija. Preveo Željko Madarek, asistent Fiziološkog Instituta Medicinskog Fakulteta u Zagrebu. Zagreb 1947 Školska i pedagoška izdanja Nakladnog Zavoda Hrvatske. Str. 338 8°.

Dr. Fran Bubanović. Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije. Knjiga druga, Organska kemija. Svezak prvi. Opći pregled organskih spojeva. Drugo popravljeno i dopunjeno izdanje. Sa 25 slika u tekstu. Izdanje Nakladnog Zavoda Hrvatske. Cijena 65 din. Zagreb VII + 348 8°.

Kratak udžbenik Fizikalne kemije. Napisao Dr. Hermann Ulich, red. profesor fizikalne kemije na Tehničkoj visokoj školi, Karlsruhe Preveo sa 4 njemačkog izdanja. Dr. ing. R. Podhorsky, red. profesor Tehničkog fakulteta u Zagrebu. Sa 84 slika. Redakcija Ministarstva industrije i rudarstva NRH Odjel za stručno školstvo Zagreb 1947. Izdanje Nakladnog Zavoda Hrvatske. Cijena 157 din. XX + 355 8°.

B. H. Његован, Основи хемије. Треће издање. Просвјета. Загреб 1947. Цена 225 динара VIII + 547 8°.

Миленко Милић Хемија за III и IV разред гимназије. Просвета, издавачко предузеће Србије, Београд, 1947. Цена 23 динара. Стр. 232. 8°.

Доч Егерт и Лошар Хок, Уџбеник Физичке хемије у елементарном приказу. Књига прва. Превео Слободан Ристић, асистент Универзитета у Београд Просвета, Издавачко предузеће Србије, Београд 1947. Цена 210 динара. XVII + 452 8°.

Prof. *Dr. Fran Bubanović, Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije. Drugo popravljeno i dopunjeno izdanje. Knjiga prva: Anorganska kemija. Svezak drugi: Specijalni dio anorganske kemije. Sa 66 slika u tekstu. Nakladni zavod Hrvatske Zagreb 1947 IX + 391 8°.*

Ing. Milan Vladen, Kemija i kemiska tehnologija. I dio Anorganska kemija. Udžbenik za tehničke škole i ekonomske tehnikume. Zagreb 1947 Izdanje Nakladnog zavoda Hrvatske. Redakcija Ministarstva industrije i rudarstva N. R. H. Str. 36 8°.

Ing. Milan Vladen, Kemija i kemiska tehnologija. II dio Organska kemija. Udžbenik za tehničke škole i ekonomske tehnikume. Zagreb 1947. Izdanje Nakladnog zavoda Hrvatske. Redakcija Ministarstva industrije i rudarstva N. R. H. Str. 222 8°.

Tehnologija bojenja i analiza boja. Napisao Dr. ing. Matija Krajčinović, prof. Tehn. Fakulteta u Zagrebu. Sa 106 slika u tekstu, te 2 pregledne i 5 analitičkih tablica u prilogu. Redakcija Ministarstva industrije i rudarstva NRH Odjel za stručno školstvo. Zagreb 1948 Izdanje Nakladnog zavoda Hrvatske. Str. 336 8°.

Neorganska kemija za studente medicine. Specijalni deo. Predavanja Dr. Pavla Trpinca, profesora Univerziteta. Drugo izdanje. Izdanje Udruženja studenata medicine u Beogradu. Beograd, 1947 Str. 168 8°.

РЕФЕРАТИ:

Високи Вакуум

О некој оштрој граници која би лежала између „обичног“ вакуума и високог вакуума не може се говорити. W. Kroll¹⁾ предлаже да се као високи вакуум сматра сваки притисак који је мањи од 0,01 мм Hg. Међутим оваква подела осим конвенционалности, не би имала никакве реалне физичке подлоге. Границе високог вакуума су релативне; оне се мере дужином слободног пута и димензијама суда у коме се дају молекули налазе. Као граница високог вакуума једног тако посматраног система могла би се сматрати она раздвојеност при којој не долази скоро уопште до међусобног судара молекула, него у главном о зидове посуде тј. када је слободна путања молекула већа од пречника суда²⁾. У колико је неки простор већи, у толико је потребан виши вакуум. Код обичних радијационих цеви, титњ лица итд. горња граница високог вакуума лежи око 0,001 мм Hg, рачунајући да је пречник цеви око 10 см тј. колико и слободан пут молекула. Ипак у том разређеном број молекула је $4 \cdot 10^{13}$ /мл, према $27 \cdot 10^{18}$ /мл у ваздуху под нормалним условима³⁾.

Једновремено се поставља питање како се понаша гасовита материја у високом вакууму. Да ли ће, с променом притиска, доћи до промене физичког понашања гаса? Насупрот врло сложеном понашању гасних молекула када се налазе под већим притисцима, због изванредно великог броја судара — у високом вакууму, пошто међусобни судари опадају, молекули гаса понашају се врло је једноставно, тако да Jellinek⁴⁾, по квалитету њиховог понашања, налази много тачака, које би по аналогiji, одговарале једноставним, најчешће оптичким, зрачним појавама. Ево неколико таквих сличности:

- а) Пусте ли се јато молекула да се креће кроз врло разређен простор, молекули ће, због ретких међусобних судара, градити „молекулске зраке“, који дају „оштру сенку“ по предмету на који падну.
- б) Аналогно оптичкој аберацији, служећи се сличним поступком којим се пре два столећа служио Bradley да би одредио брзину светлости, O. Stern⁵⁾ је „молекулском аберацијом“ непосредно одредио термичку молекулску брзину. Овим, каснијим сличним експериментима квантитативно је потврђен Maxwell-ов закон о „расподели брзина“⁶⁾.
- в) Тек у високом вакууму могло се експериментално доказати да су зидови посуде потпуно рапави⁷⁾, чиме је дота могућност објашњења спољњег трења и спровођења топлоте гасовима. „Тамна тела“ код зрачења била би зрачни аналогон овој појави.

- г) Дифракцији оптичких зракова одговарало би савијање молекулских зракова при истицању из довољно уских отвора.
- д) Као што на сваки елеменат површине при неком зрачењу, у стационарном стању, пада иста количина зрачења, тако и у високом вакууму, сваки елемент унутрашње површине посуде прима исти број удара.
- ђ) Гасном притиску одговарао би зрачни притисак итд.

Због великог упрошћења кинетике гасова, као последице одсутности међусобних судара између молекула, W, Nernst назива екстремно ра ређене гасове „потпуно идеалним гасовима“.

ДОБИЈАЊЕ ВИСОКОГ ВАКУМА

Већ сама чињеница да црпке за високи вакуум треба да евакуишу простор који је од 100.000 до неколико милијарди пута разређенији него што је атмосферски, доводи човека до закључка да обичне вакуум црпке треба заменити другим, прилагођеним новим условима, оним које користе ново стечене особине молекула гаса у високом вакууму. Сам високи, дефинитивни вакуум, према C. Ramsauer-у⁸⁾ може се добити методама датим у табели:

П Р И Н Ц И П		Број методe	Предвакуум у мм Hg	Дефинитив- ни притисак
<i>I Механичким покретањем:</i>				
Чврстих делова	са алтернативним кретањем	1	760	10^{-4}
	са ротационим кретањем	2	760	10^{-4}
	по принципу барометра	3	10	10^{-4}
Течности	по принципу гасних сатова	4	10	10^{-5}
<i>II Гасно-кинетичко кретање:</i>				
Дифузија — дифузионе црпке		5	10^{-2}	$10^{-6} — 10^{-7}$
Трење — молекулске црпке		6	10^{-2}	$10^{-6} — 10^{-7}$
<i>III Сорпција</i>				
Хемиским дејствима „getter“-а		7	10^{-4}	$10^{-9} — 10^{-8}$
Оклузијом — јонским убрзањем		8	10^{-4}	$10^{-7} — 10^{-8}$
Адсорпцијом, адсорпцијом уз хлађење		9	10^{-4}	10^{-9}

Према Ваерманн-у⁹⁾ црпке наведене под бр. 2 када раде са предвакуумом дају притиске и од 10^{-5} мм Hg. Данас¹⁰⁾ су у продаји овакве пумпе које у једном агрегату постижу вакуум од 5×10^{-5} мм Hg. У табели није наведено као четврт принцип хлађење, нарочито течним хелијумом, којим се, као што ћемо видети, добијају изванредно ниски притисци.

Методама наведеним под 5, 6, 7, 8, и 9, полазећи од теориских разматрања, требало би да се добије апсолутни вакуум. Међутим он се не може добити, јер црпљење гаса испод доње границе дате методе, није ништа друго до борба противу гаса кога отпуштају, или чак пропуштају зидови посуда. У металима се налазе велике количине оклудованих гасова, а по површини стакла као што из Langmuir-ових радова¹¹⁾ излази, налазе се на десетине молекулских слојева воде. Они се током рада полако ослобађају, кварећи вакуум. Тако је доказано да у суду од 90 литара, с вакуумом од 10^{-4} мм г, за десет часова притисак нарасте на $1 \cdot 10^{-2}$ мм Hg. Отуда пумпе са великим металним површинама наведене под 1 и 2 не могу да даду онолика разређења као што га дају друге методе. Другим речима, *доња граница вакуума означава равнотежно стање датог система у коме је брзина црпљена једнака брзини прилициња оклудованог и адсорбованог гаса.* Исто тако мора се водити рачуна о напону пара ратних течности, у колико се са њима ради, јер су они од пресудног значаја за саму методу. Због њихових високих напона пара на собној температури, не и бегала се само вода, него чак и жива, поред свих покушаја да се у ову сврху употребе¹²⁾.

I. Црпке наведене под I не могу нас на овом месту интересовати. Нагласимо да је доња граница код њих, уређена напоном пара мазива којим се подмазују кретни делови, као и напоном пара радних течности (жива, аниезон-уља).

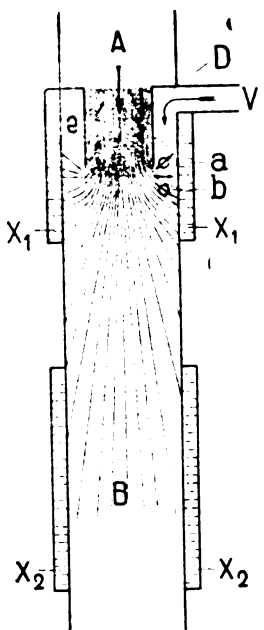
II. Методе засноване на принципу гасно-кинетичких кретања молекула имају данас врло велики значај. Користећи се чињеницом да у високм вакууму постоју само спољашње трење гасних молекула, а да унутрашњег скоро уопште нема, Gaede је конструисао своју *молекулку црпку*¹³⁾ унутрашње трење гасно-кинетичка теорија о јашњава у крајњој линији међусобним сударима молекула; спољашње — ударима молекула о зидове суда).

Молекулске црпке. Брзом ротацијом потпуно углачаног ваљка који се обрће у цилиндричном заклону, после удара о његову површину, биће сваки молекул, без икаква реда одбијен у свим правцима. Повећали се брзина обртања ротационог тела толико да постане већа од брзине кретања молекула после судара са ваљком кретање се сваки одбијени молекул у правцу обртања, чак и у случају да је рефлектован у супротном правцу од онога који има ротационо тело. Како је из техничких разлога, теоријски дати ротационом телу периферну брзину већу од 50 м/сек., то се у цилиндричан заклон урезају спирално жљебови кој омогућују сваком молекулу већи број судара са ваљком, те тиме и бољи ступањ евакуисања. Да би повећао ефекат црпљења, Gaede је конструисао други тип код којег су непокретни, те тиме и неактивни зидови цилиндра замењени ротационим. Ево неколико резултата до којих је дошао Gaede испитујући овако конструисану црпку евакуишући ваздух:

p	P ₁	P ₂
12.000	0,05	0,0001 0'12
12 000	1,0	0,000 005
12.000	20,00	0,000 3
6.000	0,05	0 000 02

где p означава број обрта у једном минути, p_1 одн. p_2 притисак пред-вакуума односно дефинитивног вакуума.

У погледу на број обртаја и на пред-вакуум податци су у потпуној сагласности са теориским рачунањима. Још нижи би се p_2 добио када би брзина молекула гаса била мања, на пр. код CO_2 , док би конзеквентно, при раду с H_2 он био виши. Брзина црпљења оваквог система је 1,5 лит/сек. овако разређен гас је чист, без страних примеса, јер се добија са чистих металних површина. Н. Капцов⁽⁴⁾ наводи такву црпку са $n = 4000$ обрта/мин., пречника 150 мм, дужине ваљка 200 мм и са капацитетом од 2300 мл/сек.



Сл. 1

Дифузионе црпке. Користећи се дифузијом гасова, конструисао је Gaede нов тип црпке — дифузиону црпку. Гас који треба евакуисати продире дифузијом у брзи млаз живе паре, или паре радне течности, која га носи у део апаратуре везан за пред-вакуум. Како је за ток дифузије меродаван не тотални притисак смеше, него само парцијални притисак гаса који дифундује, од необичног је значаја да парцијални притисак гаса у свежој пари радне течности буде једнак нули.

На слици 1 дат је Langmuir-ов тип дифузионе црпке, који је у ствари упрошћен Gaede-ов (и то у погледу на отворе кроз које притиче гас ради дифузије). Од А у правцу стрелице долазе свеже паре. Из V притичу молекули гаса које треба евакуисати. Испод доње ивице D, под повољним условима, дифундује гас у млаз паре. Да молекули паре не би доспели у простор који се евакуише, постављен је хладњак X_1 који то спречава. Хладњак X_2 дефинитивно уклања паре радног тела, те их тако одваја од молекула гаса, који се у том делу у толикој количини нагомилавају, да се могу пред-

пумпама избацити. Молекули свеже паре истичу млазом кроз цев D, одакле се лепезасто шире на доле. чак једним делом, истина малим, и на горе. Ако молекули гаса у слободном лету прећу пут а-б њих ће молекули паре повући са собом на доле, те ће тако доспети у домен дејства пред-пумпе. Ако је а-б према размаку е мало, до црпљења неће доћи. Предуслов за добру дифузију је да средња слободна дужина пута буде, у најмању руку, исте величине као и ширина отвора е.

Да би се повећао ефекат рада оваквих црпки, оне се врло често, у једном агрегату, надовезују једна на другу, вишеступно, тако да црпка са седам ступњева има капацитет од $450\text{m}^3/\text{h}$ при $10^{-4}\text{mm Hg}^{(5)}$.

Као радна течност, у прво време, служила је жива. Међутим њена је употреба ограничена због релативно високог напона пара на собној температури (око 10^{-3} mm Hg), због чега се морају интензивно да хладе; непријатна околност је и та што жива еруптивно клуча те тако доводи до

снажних потреса осетljivу апаратуру. Истина, нарочитим конструкцијама црпке,¹⁶⁾ покушано је да се уклони први недостатак живе као радног тела, да би се уклонио други, предложено је да се кроз живу проводи $H_2S^{17)}$. Поред свих ових побољшања ипак се данас све чешће примењују органска једињења. Служило се, а и данас се још служи, уљима минералног порекла, пажљиво фракционисаним у високом вакууму¹⁸⁾. Међутим, она су једним делом зимењена естрима органских киселина, у првом реду естрима фталне киселине¹⁹⁾ (дибутил —, бутил — бензил —, дибензил — фталат); дилакил естрима алифатичних двобазних киселина са 12—14 C атома (дилаурил оксална, дикаприл сукцинати, адипати²⁰⁾; J. Бакстер²¹⁾ предлаже диетил—хексил себакат, диоктил фталат, као и ди-2-етил етил-хексил фталат. Радне течности морају имати изванредно мали напон пара, а морају бити и термостабилне. Да би се уклонили и трагови радних пара, између црпке и реципијента постављају се посуде, сличне испираницама, обично хлађене течним ваздухом. Истом циљу служе и тела са великом активном површином, која адсорпцијом везују преостале паре (силика гел, на пр. ²²⁾. W. Keris ²³⁾ на тај начин снижава вакуум на тридесетину, а Becker и Jauch²⁴⁾ уз помоћ кокосовог активног угља, са оваквим додатком уз пумпе, добијају вакуум и од $2 \cdot 10^{-8}$ мм Hg.

На слици 2 је дата једна вишеступна дифузиона пумпа са уљем. Овакве црпке су данас најчешће у индустриској употреби, због просте конструкције и великог капацитета. Капацитет вишеступних црпки, према Капцову, достиже и 40.000 мл/сек.

Као црпке код којих је сорпција²⁵⁾ принцип на коме се њихов рад заснива, навешћемо прво оне које чисто хемиски везују присутан гас или пару. За везивање водене паре служе P_2O_5 , H_2SO_4 , $CaCl_2$, а за угљендиоксид KOH, NaOH. Прави „getter“-и су тела која на високој температури отпаравају у апаратури, сједињујући се, и још физички везујући присутан гас (адсорпцијом на пр.). На собној температури они морају да имају врло мали напон пара и несмеју продукtima реакције да „прљају“ или штете простор. За одређење гасове постоје одређени гетери. То су обично метали. Међу њима су најважнији:

Mg за кисеоник и азот

Ca за уклањање азота и кисеоника; као и H_2O , H_2 и CO_2 , ма да их не везује тако добро као O_2 и N_2 .

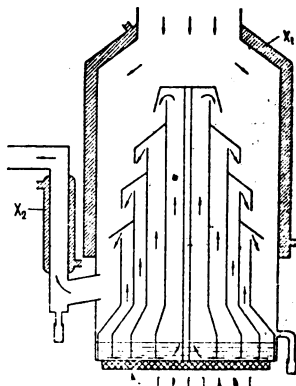
Ba се примењује за исте гасове као и Ca, чак је у неким специјалним случајевима бољи од њега.

Zn се исто тако показао као добар²⁶⁾.

P (црвени) за O_2 , угљоводонике, H_2 , N_2 , CO_2 .

Алкалним металима се уклањају: H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 . Они се отпаравају на температури од око 200° .

Међутим као гетери не употребљавају се само чисти метали, него и њихове легуре. На пример Ba, Sr поред Al; као и Fe, Ni, Co, Cr²⁷⁾ или њи-



Сл. 2

хова јединица. Тако се као добра показала смеша²⁸⁾ $3 \text{ BaCO}_3 + \text{Si}$; она при загревању ослобађа прво CO_2 (који потискује друге гасове а сам се може лако евакуисати) а затим загрејана на $1000\text{--}1200^\circ$ ослобађа паре Ва; ове везују преостале гасове. Принцип евакуисања гетерима највише се употребљава при справљању радио цеви и сличне апаратуре. Тамна превлака по њиховој унутрашњој површини није ништа друго, него танак слој кондензованог „getter“-метала.

Принцип евакуисања сорпцијом, помоћу оклузије постиже се тако, што се јонима гаса саопштава толика брзина да остају чврсто везани за зидове посуде, када о њих ударе. Ова се метода може само под изузетним околностима употребљавати.

Атсорпција гасовите материје атсорбенсима, нарочито уз хлађење, најчешће на температуру течног ваздуха, даје врло ниске притиске. Као атсорбенс најчешће служи активан угаљ²⁹⁾. У приложеној табlici према Капцову, дајемо упоредне количине гаса атсорбованог на активном угљу, без хлађења и уз хлађење:

Гас	Атсорбован гас на 0° у мл	Атсорбован гас на -184°C у мл	Температура кључања гаса под атм сферским притиском
He	2	15	-268,6
H_2	4	135	-252,9
N_2	15	155	-195,8
Ar	12	175	-186,2
O_2	18	230	-183,0

Ramsauer наводи да је узастопном атсорпцијом на свежим атсорбенсима, уз хлађење, могуће доћи до најнижих притисака које може, релативно лако, свака лабораторија да произведе. Тако се добијају вакууми до 10^{-9} мм Hg са $4 \cdot 10^{-7}$ молекула/мл. Мало измењен је поступак³⁰⁾ којим се служе Е. Р. 482.884: он предлаже да се атсорпција и ресорпција врше на истом уљу. Међутим како при раду са активним уљем нарочито кад садржи гвожђе³¹⁾ прети стална опасност од експлозије, при случајном додиру с течним ваздухом, то се угаљ замењује силикагелом³²⁾, магнез јумкарбонатом³³⁾ или другим материјама мање специфичне топлоте и „веће“ атсорптивности³⁴⁾. Е. Rohlf³⁵⁾ употребљава свеже осушени ликоподијум; М. Schirmann³⁶⁾ предлаже као атсорбенс метале, јер ако се атсорпција мери према површини, тада су они атсорптивно необично активни. Према доменутом аутору, платинска маховина и паладијумов сунђер, могли би уз ову тврдњу да послуже само као „рђав пример“.

Врло jakim хлађењем добијају се неочекивано ниски притисци. Потопили се посудница од 100 мл, било којим гасом напуњена (изуев He) у 1 литар течног хелијума, притисак у посудници опашће до 10^{-30} мм Hg. Енергичнијим отпаривањем He може се доћи до $0,9^\circ\text{K}$, уз адијабатско размагнетисавање још и ниже; на тим температурама напон пара свих гасова (осим He) износи око 10^{-40} мм Hg. Да би се лакше схватило шта ова цифра значи, С. Ramsauer³⁷⁾ се служи овим поређењем: „При притиску од 10^{-30} мм Hg у 100 мл има $24 \cdot 10^{-12}$ молекула. То значи као да на 1000 година пот-

пуче празнине долази једна секунда у којој се један молекул у простору налази“. Пошто се рачуна да у 1 мл интерстеларног простора има 5 молекула, то се нашим вештачким сретствима, овога пута увелико премашују космичке појаве мерење апсолутним величинама.

Треба поменути да се притисак гаса, коме одговара број од 10^{-8} молекула/мл физичким методама једва може осетити (изузимајући радио-активне). Већ вредности екстремно малих притисака, о којима смо мало час говорили, добивене су на основу термодинамичких разматрања, а не физичким посредним или непосредним мерењима.

Сл. Кончар—Ђурђевић

ЛИТЕРАТУРА

1) W. Kroll: Vorgänge beim Schmelzen im hoch Vakuum, Zeit. Elektrochem **42** 873-6 (1936); 2) Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Bd. VI s 587 II Aufl.; 3) Grimsehl-Tomaschek: Grimsehl's Lehrbuch der Physik, Bd. I, 453; 4) Karl Jellinek: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. I, 261; 5) cit. O. Stern, Zeit. f. Phys. **2**, 49-56; **3**, 417, 6) Dž. Egert i L. Hok: Udžbenik fizičke hemije, I, 75; 7) cit. M. Knudsen: Ann. d. Physik, **2** (1909) 105, **30** (1911) 389, **48** (1915) 1113; 8) C. Ramsauer: Grenzen der Technik bei Hochdruck und Vakuum, Die chem. Fabrik XI (1938) 60, X (1937) 391; 9) H. Baermann: Vakuum im Laboratorium und Technik, Die chem. Fabrik VIII (1935) 395; 10) Welch catalog 1948. Chicago USA;

11) Langmuir: Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1387; 12) H. A. Капцов: Электрические явления в газах и вакууме (1947): cit. Mönch und Sturm: Physik. Zeit. **34**, (1934) 134; 13) Handwörterbuch der Naturwissenschaften, loc. cit.; Dr. Milosavljević: Isksp. fiz. I, II (1947); 14) H. A. Капцов: loc. cit.; 15) H. Baermann, loc. cit.; 16) Chem. Fabrik: VI (1934) 16; IX (1936) 463; 17) N. Adam u. E. Balson: Chem. Ztrbl. II (1942) 198; 18) cit. C. B. Птицин: Ж. тех. физ. **2** 660 (1932); 19) Chem. Fabr. **4** (1931) 298; Chem. Abstr. Am. chem. Soc (1939) 2400; 20) Chem. Abstr. Am. chem. Soc. 2774⁸ (1939)

21) Chem. Abstr. Am. chem. Soc. (1939), 3636⁵. 22) cit. Z. tech. Physik: **16**, 107-9 (1935); 23) cit. Z. tech. Physik **16**, 120 (1935); 24) cit. Rev. Sci. Instruments **2**, 773 (1931); 25) H. Baerman, loc. cit.; 26) Fast: Chem. Ztrbl. (1941), 494; 27) Chem. Ztrbl. II (1942), 819; 28) Chem. Ztrbl. II, (1942), 324; 29) cit. J. Dewar, Soc. Roy. Edinburgh, 1875; A. Wohl u. M. S. Losanitsch: Ber. dtsh. chem. Gesell. **38**, 4149 (1905); Капцов: loc. cit.; 30) Chem. Abstr. Am. chem. Soc. (1938) 6911.

31) Z. ang. Chem. **31**, 192 (1918); 32) F. Krczil: Adsorptionstechnik, (1935); 33) Zeit. ang. Chem. **26** II, (1913), 106; DRP. 169514 kl. 12; 34) DRP. 255860 Kl. 12; Zeit. ang. Chem. **26**, II, (1913), 106; 35) Ernest Rohlf: Zeit. ang. Chem. **29**, II (1916) 21; 36) M. Schirmann: Erzeugung exstremster Vakua durch erkaltende, hoch erhitzbare Metalle als Sorbenzien; Zeit. ang. Chem. **39** (1926) 1180; 37) C. Ramsauer: loc. cit.

Sommaire

Е. Н. ДоброцвеШов: Удельная теплоемкость твердых тел как функция координационного числа и числа частиц в удаленном объеме	5
Е. Н. ДоброцвеШов: Зависимость удельной теплоемкости и удельного веса бинарных химических соединений от расстояния между центрами ионов	16
Jovanka Živojnov: Contribution à la recherche de la liaison entre la pression p et la température d'ébullition correspondente	24
N. A. Pushin and I. I. Rikovski: Mixtures of camphor with acetic, chloroacetic and dichloroacetic acid	34
A. N. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski: Refractive indices of liquid mixtures. VI - Mixtures of toluene with amines and phenols	38
N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski: Refractive indices of liquid mixtures. VII - Mixtures of aniline with phenols	45
N. A. Pushin, L. Marich and I. I. Rikovski: Diagrams of melting points of binary systems of thymol with some organic compounds	50
Panta S. Tutundžić: Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays. II Les quartzites cuprifères de la Serbie orientale	59
Panta S. Tutundžić: Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays. III Les grès cuprifères de la Serbie orientale	71
S. D. Radosavljević: On the action of cadmium upon nitric acid	83
A. M. Lecco and S. D. Radosavljević: On the dissolution of zinc in nitric acid	90
N. I. Miler: Quecksilberbestimmung in organischen Quecksilberverbindungen auf jodometrischem Wege (Vorläufige Mitteilung)	96
А. Косицки и Сл. Кончар-Ђурђевић: О особенностях генераторного газа полученного из домашних бурых углей	99

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. А. 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.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

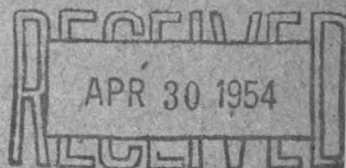
Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINVIĆ.

Редакција:
Булевар Црвене Армије 73.
Технички Факултет, Београд.

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

THE JOHN C. STOKES LIBRARY



„Гласник хемиског друштва“ је једновременно и стручни часопис Универзитета у Београду за теориску и примењену хемију

„Гласник“ излази тромесечно

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Некролог</i> : инж. Мирко Марковић	129
Тринаести извештај одбора за атомске тежине интернационалне уније за хемију 1944–1947	132
<i>Е. Н. Доброцвешов</i> : Физичке константе хемиских елемената као функције редног броја и положаја у периодном систему	145
<i>Е. Н. Доброцвешов</i> : Зависност полупречника атома металоида од полупречника позитивног и негативног јона	161
<i>Н. А. Пушин, П. Машавуљ и И. И. Риковски</i> : Индекс преламања течних смеша VIII.	165
<i>Н. А. Пушин, Р. Матавуљ и И. И. Риковски</i> : Indeks prelamanja tečnih smeša IX.	173
<i>Н. А. Пушин, Ђ. Лукавеčki и И. И. Риковски</i> : О јединjenjima орcина s аминима i киселинама	191
<i>Александар Леко и Боровоје Басић</i> : Прилог познавању хинолинске киселине	203
<i>А. F. Damanski и K. D. Kostić</i> : Sinteza sumpornih derivata benzola, toluola i m-ksilola tipa tiantrena pomoću arsena, antimona, kalaja i bizmuta kao katalizatora	209
<i>И. И. Риковски и Р. Бесарић</i> : Испитивање домаћих плодова у погледу садржаја витамина „С“	211
<i>С. Д. Радосављевић и М. М. Дудић</i> : Утицај смеше магнезијумхлорида, односно калцијумхлорида са хлороводоничном киселином на лучење балсама црног бора	219
<i>П. Кожухар</i> : Добијање магнезијумоксида MgO из серпентина	245
<i>Реферати</i> : Нова, нептунијумова породица радиоактивних елемената Предлог имена за новооткривени елементи 61:	251
<i>Библиографија</i> :	257
<i>Из Српског хемиског друштва</i> : Годишњи извештај	259
Списак чланова	263

Редакциони одбор:

Проф. А. М. Леко, проф. П. Тутунџић, проф. Ђ. Стефановић,
др. Р. Д. Живадиниовић

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

Књига 13

1948

Свеска 3-4

Инж. Мирко Марковић

Несрећним случајем, а на вршењу своје дужности — погинуо је 6-VII-1948 године инж. *Мирко Марковић*. На тај начин је из редова најбољих, најпотребнијих наших бораца — стручњака — нестало један од најпожртвованијих.

Мирко Марковић рођен је 1899 у селу Сићеву код Ниша од полуписменог родитеља — жељезничког радника. Властитом снагом, са прекидима, сам зарађујући потребно за живот и школовање, свршава матуру у Нишу 1920 год. и исте се године уписује у Београд на машински отсек Техничког факултета. 1922 год. напустио је машински отсек и прешао у Љубљану где је 1925 год. дипломирао на хемиском отсеку.

Прво његово намештење била је фабрика шећера, Нови Врбас — тако да је ово намештење управило линију његовог даљег рада и развоја у смеру производње и изградње шећеранства у Југославији. Једну годину провео је у задружној шећерани Стари Сивац па је после престанка рада ове фабрике прешао у шећерану Бели Манастир на државном добру-Беље где је 1934 год. постао техничким управником.

Рат га затече у Скопљу из кога се након слома повлачи и прелази у Грчку, Египат и Трансјорданију. У Египту ступа у југословенску војску и одлази за члана Војне Мисије у Кептаун. Када је сазнао за праве прилике у земљи јавља се 1941 год. у НОВ и долази у Београд фебруара 1945 године.

Од тог дана започиње највреднији и најинтензивнији део његовог стручног рада. Он организује обнову рада шећерана, руководи и организује наставак изградње шећеране у Жупани, активно суделује у изради петогодишњег плана прехранбене индустрије ФНРЈ, обилази предузећа, предаје на

курсевима, пише чланке и техничке уџбенике — преноси своје велико искуство, своју широку техничку и људску културу на све што ради, на свакога са ким долази у додир.

1948 године одлази у Албанију да доврши изградњу и да тамо стави у погон прву шећерану, која је изграђена у потпуности материјалним и техничким средствима Југославије. На повратку задесила га је заједно са великим делом наших вредних стручњака и мајстора — колектива изградње — смрт, поводом једне саобраћајне несреће.

Инж. *Мирко Марковић* објавио је низ стручних радова од којих спомињемо:

„Шећер“ 1932 — награђено од Српске Академије Наука

„Привреда шећера“ 1937/38

„Привреда шећера“ 1938/39

„Отпаци код фабрикације шећера као сточна храна“

„Шећер и шећерна репа“ 1947

„Конопци и ужад у инд.“ излази из штампе 1949 год.

Инж. *Мирко Марковић* је крајем 1937 године послао Техничком факултету у Брно своју докторску дисертацију, но како је ЧСР 1938 године била окупирана — то он свој докторат није положио.

Карактеристика његовог стручног рада била је необична свестраност, ерудиција и солидно знање. Ове карактеристике уз необичну марљивост и преданост, смисао за систематичност у раду, омогућиле су инж. *М. Марковићу* да, поред низа језика којима се је служио, стекне необично широко и дубоко знање, ради којег је био цењен не само у земљи него и у иностранству. Инж. *Марковић* је још од пре рата био у кореспонденцији по стручним питањима са најистакнутијим стручњацима из шећеранства у СССР-у, тако да му је 1946 год. напр. проф. П. М. Силин послао I. део своје „Технологије производње репног шећера“ са посебном поштом на поклон.

Као човек је инж. *Мирко Марковић* био необично драг, цењен и омиљен. За време студија у Београду припадао је Југословенском републиканском клубу (Јаше Продановића), а у Љубљани напредном студентском удружењу „Јадран.“

О његовом политичком ставу који је изражавао делом, на њему једино својствен начин, најбоље говори одлука, да

притекне у помоћ задружном покрету, који је подигао своју фабрику шећера у Ст. Сивцу, а која је била подигнута, да би се пружио отпор све тежем економском поробљавању наших хиљада сељака репара — по великим међународним концернима, који су међу осталим држали у својим рукама све југословенске шећеране.

У незгодан тренутак, у време када је наша индустрија ослобођена вековних спона, покрочила брзим развојем социјалистичке изградње, изгубили смо друга, колегу инжењера *Мирка Марковића* — првог међу првима, најбољег међу добрима а скромнијег од најскромнијих.

М. Маутнер

**Тринаести извештај одбора за атомске
тежине интернационалне уније
за хемију¹⁾ 1944–1947**

ОД

G. P. Baxter-а (претседник), M. Guichard-а и R. Whitlaw-Gray-а

Смрћу професора Otto Hönigsmid-а Интернационални одбор за атомске тежине претрпео је велики губитак. Професор Hönigsmid није само врло активно потпомагао рад одбора, већ се њему самом може приписати већи део последњих експерименталних радова на овом пољу.

Због великих тешкоћа које су настале у обавештавањима и сарадњи, извесно време нису објављивани извештаји Интернационалног одбора за атомске тежине. Дванаести извештај био је објављен само у Немачкој и Француској, али у главном исти материјал објављен је као извештај Одбора за атомске тежине Америчког хемиског друштва²⁾ скоро у исто време, када и немачки и француски извештај³⁾. Пошто нису учињене никакве измене у табlici атомских тежина од публиковања једанаестог извештаја Интернационалног одбора па до ове године, поменуто стање није проузроковало озбиљније тешкоће. У табlici атомских тежина, изнетој на крају овог извештаја, измене су извршене само за сумпор и бакар. Обраћана је пажња на чињеницу, да атомска тежина обичног олова, будући одређена из изотопне смеше, варира у

¹⁾ Умољавају се аутори радова по питањима атомских тежина, да своје сепарате изволе послати што пре члановима Одбора: Prof. G. P. Baxter, Collidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.; Prof. M. Guichard, Faculté des Sciences, Sorbonne, Paris; Prof. R. Whytlaw-Gray, University of Leeds, Leeds, England; као и новоизабраним члановима Prof. J. Krepelka, Institut de Chimie de l' Université Charles, Prague, Tchécoslovaquie; Dr G.-E.-F. Lundell, National Bureau of Standards, Washington, D. C., U. S. A.; Prof. A. O. Nier, University of Minnesota, Minneapolis U.S.A.

²⁾ J. Am. Chem. Soc., 65, 1443 (1943).

³⁾ Ber., 76, 35 (1943); Bull. Soc. Chim., [5], 11, 214, (1944).

зависности од полазног материјала у границама од 0,03 – 0,04 јединица. За сада изгледа бесмислено покушавати, да се објаве вредности за нове елементе редних бројева 93 – 96, за нептунуијум, плутонијум, киријум и америцијум.

Берилијум. — Johannsen (*Naturwiss.*, 31, 592, 1943) је синтетичким путем добио берилијум-хлорид из берилијум-оксида и угљеника у струји хлора и продукт пречистио сублимацијом, избегавајући топљење, најпре у хлору, затим у азоту и најзад у вакууму. Продукт је скупљан у затопљену стаклену ампулу и анализан на уобичајени начин и то, како упоређивањем са сребром, тако и мерењем хлорида сребра, при чему је добијен исти резултат за атомску тежину берилијума, 9,013. Овај резултат је нешто нижи од оног, којег су добили раније Höpfigschmid и Birkenbach анализом хлорида, 9,018, а врло се добро слаже са вредношћу добијеном помоћу масеног спектрографа 9,0126.

Угљеник и азот. — Casado (Thesis, University of Santiago, 1943) је поново експериментално одредио густине ксиеноника, азот-субоксида и метил-оксида (диметил-етра) под притисцима од једне атмосфере и нижим, као и одступања од Бојл-Мариотовог закона на ниским притисцима. Учињене су корекције тежина ради свођења на вакуум, водећи рачуна о контракцији судова на притисцима мањим од једне атмосфере, као и о земљиној тежи. Средње вредности великог броја одређивања дате су у табlici:

	кисеоник	азот-субоксид	метил-оксид
$1 + \lambda$	1,00089	1,00710	1,02574
d_1	1,428905	1,97747	2,10809
$d_{1/2}$	1,42844	1,97308	2,08987
$d_{1/3}$			2,08194
$d_{1/4}$	1,42799	1,96848	2,07330

Ако се претпостави, да дијаграм: густине — притисци израчунат методом најмањих квадрата даје праву линију, онда се за граничне густине и молекулске тежине добијају ове вредности:

	граничне густине	мол. теж.
кисеоник	1,42760	32,000
азот-субоксид	1,96388	44,019
метил-оксид	2,0561	46,088

Из молекулских тежина азот-субоксида и метил-оксида за атомске тежине азота и угљеника добијају се ове вредности: 14,009 оди. 12.020. Ако се вредности за $1 + \lambda$ употребе заједно са густинама под једном атмосфером, онда се добијају ови резултати:

	d_1	$1 + \lambda$	d	M
кисеоник	1,428905	1,00089	1,42763	32,000
азот-субоксид	1,97747	1,00710	1,96352	44,012
метил-оксид	2,10809	1,02574	2,05518	46,066

одакле се добијају атомске тежине $N = 14.006$ и $C = 12.009$.

Флуор и калцијум. — У низу расправа, које су објављене после првог рада С. А. Hutchison-а и Johnston-а (*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1580, 1941), метода израчунавања атомских тежина флуора и калцијума из густине и података добијених помоћу Х-зракова обрађивана је даље од стране Johnston-а и D. A. Hutchison (*Phys. Rev.*, 62, 32, 1943), С. А. Hutchison-а (*J. Chem. Phys.*, 10, 48, 1942), D. A. Hutchison-а (*Phys. Rev.*, 66, 144, 1944) и D. A. Hutchison-а (*J. Chem. Phys.*, 13, 383, 1945). Атомске тежине и густине узете за израчунавање у последњој расправи, јесу:

атомске тежине		густине (20°)	
C	12,0104	C	3,51540
Li	6,9390	LiF	2,64030
Na	22,9970	NaCl	2,16360
Cl	35,4570	KCl	1,98826
K	39,0960	CaCO ₃	2,64030

Најпоузданији резултати, наведени у последњем раду, јесу:

ка л ц и ј у м

изворне супстанце	узете атомске тежине	атомска теж. Ca
Калцит, NaCl	Na, Cl, C	40,0851
Калцит, KCl	K, Cl, C	40,0851
Калцит, C (дијамант)	C	40,0844
Калцит, LiF	K, Cl, Li, C, Na	40,0850
		Средња вредност 40,0849

ф л у о р

изворне супстанце	узете атомске тежине	атомска теж. F
LiF, KCl	K, Cl, Li	18,9967
LiF, NaCl	Na, Cl, Li	18,9967
LiF, C (дијамант)	Li, C	18,9967
LiF, CaCO ₃	Na, Cl, C, Li, K	18,9967
		Средња вредност 18,9967

Изванредно слагање ових резултата зависи, разуме се, од вредности узетих при израчунавању. Ако се, на пример, за атомску тежину натријума узме 22.994, најновија вредност коју је добио Johnson, онда ће све молекулске тежине, које зависе од молекулске тежине натријум-хлорида бити мање за 0.005%, а ако се за атомску тежину калијума узме 39.098 уместо оне која је у овом раду узета, онда ће вредности, зависне од калијум-хлорида, бити већа за 0,003%. Утицај ове чињенице на атомску тежину калцијума у прва два примера горње таблице износио би -0.005 и +0.002 јединица. Због мале молекулске тежине литијум-флуорида ова несигурност утицала би на атомску тежину флуора само за 0.001 јединице. За сада ове резултате треба сматрати пре као потврду досадањих вредности, него ли као дефинитивне резултате.

Калијум, алуминијум, магнезијум, натријум. — Batuecas, Casado и Alonzo (*Rev. Real Acad. Cienc. Madrid*, 38, 349, 1944, примењујући методу Hutchinsonson-a и Johnston-a (*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1580, 1941), израчунали су атомске тежине калијума, магнезијума, алуминијума и натријума. За калцијум и угљеник узете су атомске тежине 40.080 одн. 12.010. Они су нашли:

K = 39,091	Mg = 24,317
Al = 26,963	Na = 22,961
	22,989

Силицијум. — Ney и Mc Queen (*Phys. Rev.*, 69, 41, 1946) и Williams и Yuster (*Phys. Rev.* 69, 556, 1946) добили су ове резултате за односе изотопа силицијума:

— изотоп	28	29	30
— Ney и Mc Queen	92,24	4,69	3,07
— Williams и Yuster	92,27	4,68	3,05

Ако се као коефициенти кондензације узму вредности $-4,86 \times 10^{-4}$, $-4,54 \times 10^{-4}$ и $-5,79 \times 10^{-4}$ онда израчуната атомска тежина износи 28.087. Ова се вредност налази у средини између оне, коју су нашли Baxter, Weatherill и Scripture, 28.063, упоређујући халогениде са сребром, и оне коју су добили Hönigschmid и Steinheil, 28.105, употребљујући исту методу, и Weatherill, 28.103, који ју је добио из односа тетрахлорида према диоксида.

Сумпор. — Hönigschmid (*Ber.* 75 B, 1814, 1942) је поново одредио однос између сребра и сумпора помоћу синтезе сулфида сребра, држећи се у главном исте методе коју су употребили Hönigschmid и Sachtleben (*Z. anorg. Chem.*, 195, 207, 1931), и са у главном истим резултатима. Измерене количине стопљених зрнаца чистог сребра загреване су у струји азота и паре пречишћеног сумпора, затим у чистом азоту на 250 – 300°. Испод 300° промене у тежини сулфида биле су незнатне. Изнад 300° како тежина тако и изглед сулфида променили су се. Извршена је корекција с обзиром на вакуум.

На жалост, због разлагања на температурама изнад 300° сулфид сребра не сме се загревати до стапања, да би тако човек био сигуран да је реакција ишла до краја, али чињеница, да поновљена загревања сулфида сребра у пари сумпора на нижим температурама не проузрокују приметне промене говоре у прилог мишљењу, да поменута тешкоћа није озбиљне природе.

У табели су за тежине сулфида узете средње вредности из подударних одређивања, где је сулфид загреван на температурама, које су варирале између 250° и 300°.

теж. сребра у вакууму гр.	број загревања са S	сред. теж. Ag ₂ S у вакууму, гр.	Ag ₂ S : Ag	атом. теж. S
22.63155	2	25.99501	1.148618	32.0658
23.35829	4	26.82982	1.148621	32.0665
22.54273	1	25.89313	1.148624	32.0671
21.83830	2	25.08394	1.148621	32.0665
21.47088	2	24.66194	1.148623	32.0669
20.98104	4	24.09928	1.148622	32.0663
17.35371	6	19.93282	1.148620	32.0663
16.84347	16	19.34675	1.148620	32.0663
Средња вредност			1.148620	32.0665

Richards и Jones (*J. Am. Chem. Soc.*, 29, 826, 1907) из односа сулфата сребра према хлориду сребра нашли су 32.069, док је Scheuer (*Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 123, IIa, 1004, 1911) из односа $2\text{Ag}:\text{SO}_2:\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$ добио вредност 32.067. На основу два горња Hönigschmid-ова испитивања, нарочито с обзиром на изванредна слагања, која су овде саопштена, изгледа скоро несумњиво, да је атомска тежина сумпора врло близу 32.066, ако се за сребро

узме 107.880, и зато је ова вредност усвојена за таблицу на место мање тачне 32.06.

Калијум. — Paul и Pahl (*Naturwiss.*, 32, 228, 1944) одредили су у обичном калијуму релативну количину K^{39} и K^{41} , која износи $13,96 \pm 0.1$. Са коефициентом кондензације $6,1 \times 10^{-4}$ и конверзионим фактором 1.000275 за атомску тежину калијума добија се број 39.099. Ова вредност је врло блиска средњој вредности најновијих одређивања, 39.097¹⁾. На исти начин нађено је, да узорак калијума, који је делимично издвојен идеалном дестилацијом од стране Hevesy-а и Lögstrup-а има атомску тежину 39.011. Hönigschmid и Goubeau, као и Baxter и Alter добили су исту вредност са истим узорком.

Бакар. — Hönigschmid и Johannsen (*Zeit. anorg. Chem.* 225, 364, 1944; *Naturwiss.*, 31, 548, 1943) анализирали су купро-хлорид. Сулфат бакра прекристалисан је у једном случају три пута, а у другом пет пута. Пошто је електролитички таложен на платини под напоном од 2 волта, метал је растворен у азотној киселини, и нитрат је прекристалисан и центрифугиран. Разлагање до оксида вршено је у платинском суду. Спектроскопским испитивањем Dr Schöntag није приметио никакве нечистоће.

Превођење купри-оксида у купро-хлорид изведено је на овај начин: сушење оксида у азоту на 200°, редукција електролитичким водоником на 800°. Превођење метала у купро-хлорид у смеси азота и хлора и ресублимација купро-хлорида у азоту у цеви за мерење, све то у кварцној апаратури. Код последње две операције важно је било избећи температуру вишу од 600°.

Анализа се састојала у растварању у амонијаку, оксидацији у купри стање помоћу кисеоника, закишељавању азотном киселином и поређењу са сребром на уобичајени начин.

Корекција је извршена с обзиром на вакуум. У доњој табlici изостављене су две анализе, за које су аутори сматрали да су извршене са неисправним материјалом.

¹⁾ 39.096 Baxter и Alter, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3270 (1933)

39.096 Hönigschmid и Sachtleben *Z. anorg. allg. Chem.*, 213, 365 (1933)

39.100 Johnson, *J. Phys. Chem.*, 39, 781 (1935)

39.098 Baxter и Harrington, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1836 (1940)

39.098 Mc Alpine и Bird, *J. Am. Soc.*, 63 2960 (1941).

Атомска тежина бакра

теж. Cu Cl у вакууму	теж. Ag у вакууму	Cu Cl : Ag	ат. теж. бакра	теж. Ag Cl у вакууму	Cu Cl : Ag Cl	ат. теж. бакра
5.62293	6.12732	0.917682	63.542	8.14097	0.690695	63.545
5.27787	5.75129	0.917685	63.543	7.64158	0.690678	63.543
6.08707	6.63310	0.917681	63.542	8.81308	0.690686	63.544
4.84195	5.27638	0.917665	63.541	7.01062	0.690659	63.540
5.93141	6.46362	0.917661	63.540	8.58810	0.690655	63.539
5.74879	6.26460	0.917663	63.541	8.32345	0.690674	63.542
5.83204	6.35517	0.917684	63.543	8.44382	0.690687	63.544
6.54858	7.13604	0.917677	63.542	9.48162	0.690660	63.540
6.21862	6.77653	0.917670	63.541	9.00373	0.690672	63.542
6.03859	6.58024	0.917685	63.543	8.74323	0.690659	63.540
		0.917675	63.542		0.690673	63.542

Резултат овог рада 63.542, приметно је нижи од оног, којег су добили Richards и његови сарадници 63.57 и од којег је извесно време зависила интернационална вредност, али се врло добро слаже са вредношћу, коју је добио Ruer (*Z. anorg. allg. Chem.*, 137, 101, 1924), 63.54, редукијом купри оксида и са скорошњом анализом изотопа бакра од стране Ewald-a (*Z. Physik*, 122, 487, 1944), која је дала вредност 63.53.

Селен. — Hönigschmid и Görnhardt (*Naturwiss.*, 32, 68, 1944) добили су чист селен-оксихлорид дестилацијом у високом вакууму у стакленој апаратури и продукт скупљали у затопљене стаклене ампуле. Анализа поређењем са хлоридом сребра дала је 78.961, док је одређивање хлорида сребра дало 78.963 за атомску тежину селена. Ова испитивања потврђују садању интернационалну вредност, добијену ранијом синтезом селенида сребра од стране Hönigschmid-a и Karfenberger-a. Израчуната вредност из односа изотопа је 78.95 (Flügge и Mattauch, *Ber.*, 76 A, 1, 1943).

Рутенијум. — Ewald (*Z. Physik*, 122, 491, 1944) је одредио за рутенијум следеће односе изотопа:

тежина изотопа	96	98	99	100	101	102	104
проценат	5.68	2.22	12.81	12.70	16.98	31.34	18.27

Атомска тежина израчуната са коефициентом кондензације -6.49×10^{-4} и конверзионим фактором 1.000275 износи 101.04. Мада су Gleu и Rehm (*Z. anorg. chem.*, 235, 352, 1937) анализом пурпуреохлорида добили вредност 101.08, не би било препоручљиво с обзиром на несигурност њихових одређивања да се за сада изврши ма каква исправка у табели атомских тежина.

Сребро, бром и калијум. — Mc Alpine и Bird (*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2960, 1941) одредили су квантитативним разлагањем калијум-бромата однос калијум-бромида према кисеонику и упоређивањем добијеног калијум-бромида са сребром нашли су однос ове две супстанце. Резултати дају директно одређивање атомске тежине сребра.

Сребро и бром су били пречишћени помоћу стандарних метода примењених у радовима за одређивање атомских тежина. Калијум-бромат је био добијен дејством брома у вишку на врло чист калијум-хидроксид. После кувања раствора ради одстрањења вишка брома и евентуално јода бромат је био више пута прекристалисан, док није био сасвим ослобођен бромида и натријума.

После дужег сушења у вакууму продужено је сушење соли у струји сувог ваздуха на $85 - 90^\circ$ у специјалном, одмереном кварцном суду за разлагање, који је био снабдевен филтар-плочом од кварца да би се спречио губитак чврсте материје, а затим је со била измерена. После овог вршено је врло лагано разлагање продукта у струји сувог ваздуха на температури, која се постепено повишавала до 550° , до константне тежине. За време разлагања одилазећа струја ваздуха провођена је кроз одмерену цев са фосфорпентоксидом, да би се апсорбовао остатак воде из калијум-бромата. Претходним огледима нађено је, да је разлагање бромата потпуно и да је добијени бромид неутралан.

У доњој табlici је тежина калијум-бромата коригована с обзиром на садржај воде, који је одређиван у сваком поједином огледу, учињена је корекција и с обзиром на вакуум.

Молекулска тежина калијум-бромида

KBr O ₂	KBr	однос	мол. теж.
гр.	гр.	KBr : O ₂	KBr
10.67696	7.60833	2.47939	119.011
7.54279	5.37493	2.47937	119.010
7.44818	5.30753	2.47940	119.011
9.72572	6.93055	2.47947	119.015
9.62010	6.85524	2.47942	119.012
8.50007	6.05711	2.47941	119.012
10.69361	7.62021	2.47941	119.012
10.36524	7.38620	2.47939	119.011
9.76351	6.95738	2.47935	119.009
9.78441*)	6.97233	2.47942	119.012
Средња вредност		2.47940	119.011

*) Кориговано према приватном саопштењу аутора.

Даљи доказ да је разлагањем добијени калијум-бромид био нормалан и ослобођен влаге дат је упоређењем овог бромида са сребром на уобичајени начин помоћу нефелометриске методе. Слични огледи вршени су са калијум-бромидом, добијеним из чистог брома и калијум-оксалата стапањем у атмосфери азота. Тежине су кориговане с обзиром на ваздушни потисак.

Ако се као установљени однос брома према сребру узме број 0,740786, онда атомске тежине брома и калијума у односу на сребро као 107.879 износе 79.915 одн. 39.096. Све три вредности изванредно се слажу са онима у таблици.

атомска тежина сребра, $KBr = 119,011$			
KBr , гр.	Ag , гр.	однос, $KBr : Ag$	ат. теш. $Ag^*)$
KBr из $KBr O_3$			
5.37498	4.87217	1.103200	107.878
5.30758	4.81110	1.103195	107.878
6.93122	6.28281	1.103204	107.878
6.85536	6.21410	1.103194	107.879
6.05813	5.49155	1.103173	107.881
7.62092	6.90813	1.103181	107.880
7.38622	6.69531	1.103193	107.879
6.95738	6.30663	1.103185	107.879
6.97265	6.32040	1.103197	107.878
Средња вредност		1.103191	107.879

*) израчунато према подацима аутора.

KBr из $K_2C_2O_4$			
5.08563	4.60984	1.103212	107.877
4.94988	4.48694	1.103175	107.880
5.64545	5.11714	1.103243*)	107.874
5.38516	4.88142	1.103195	107.878
5.92139	5.36755	1.103183	107.880
4.62504	4.19245	1.103183	107.880
5.30793	4.81142	1.103194	107.879
4.50218	4.08093	1.103224	107.876
4.34549	3.93932	1.103191	107.879
5.25160	4.76034	1.103199	107.878
5.06778	4.59372	1.103197	107.878
Средња вредност		1.103200	107.878

*) 1,103200 у оригиналном чланку.

Уз ово испитивање извршене су три синтезе хлорида сребра полазећи од сребра.

Однос сребра према хлориду сребра

Ag, гр.	AgCl, гр.	Ag : AgCl
6,95254	9,23774	0,752623
7,03045	9,34116	0,753631
6,63263	8,81249	0,752640
		Средња вредност 0,752631

Раније нађена вредност за овај однос је 0,753632.

Сребро. — Paul (*Naturwiss.*, 31, 419, 1943) је електрометриски помоћу масеног спектроскопа одредио однос два изотопа сребра. Средња вредност из дванаест одређивања износи $\frac{Ag^{107}}{Ag^{109}} = 1.080 \pm 0.006$. Ако се као коефициент кондензације узме $-4,8 \times 10^{-4}$, онда атомска тежина сребра износи 107.880.

Диспрозијум. — Wahl (*Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja*, 51, 64, 1942; *Chem. Abstracts* 38, 5142, 1944) је нашао ове односе изотопа диспрозијума:

изотоп	158	160	161	162	163	164
процент	трагови	0,1	21,1	26,6	24,8	27,3

Средња вредност масеног броја израчуната из ових процената износи 162.581, а са коефициентом кондензације $-1,3 \times 10^{-4}$ и конверзионим фактором 1.000275 за атомску тежину може се узети број 162.52. Вероватно због тога, што ауторови укупни проценти износе само 99.9, он је дао нетачну вредност, 162.42. Hönigschmid је нашао, анализом хлорида 162,46.

Хафнијум. — Matthauch и Ewald (*Z. Physik*, 122, 314, 1944) фотометриским мерењем интензитета на масено-спектрографским плочама нашли су ове релативне односе изотопа хафнијума:

изотоп	174	176	177	178	179	180
процент	0,18	5,30	18,47	27,10	13,84	35,11

Средња вредност масеног броја израчуната из ових резултата износи 178.54, а атомска тежина израчуната са коефициентом кондензације $+0,2 \times 10^{-4}$ и конверзионим фактором 1.000275 износи 178.50 ± 0.1 . Овај резултат је приметно нижи од атомске тежине, коју су нашли Hönigschmid и Zintl (*Ber.*, 58, 453, 1925) на уобичајени начин. Са два узорка, који су садржавали 0.57 и 0.16 процената цирконијума

Hönigschmid и Zintl добили су после корекције с обзиром на задржај цирконијума за атомску тежину хафнијума вредности: 178.64 и 177.857

Олово. — Пермуяков (*Bull. acad. sci U.R.S.S. Classe sci. chim.*, 581, 1941) је одредио помоћу уобичајене методе: хлорид-сребро-среброхлорид атомску тежину олова и то како олова из садонског галенита тако и оног из уранинита Кито-Острова. Тежине су кориговане с обзиром на вакуум.

Садонски галенит

тежина $PbCl_2$	тежина Ag	однос $PbCl_2 : 2Ag$	атом. теж. Pb	тежина $AgCl$	однос $PbCl_2 : 2AgCl$	атом. теж. Pb
3.9615	3.0733	1.28900	207.20	4.0835	0.97010	207.19
2.2722	1.7628	1.28897	207.19	3.3423	0.97008	207.19
3.1425	2.4378	1.28907	207.21	3.2394	0.97009	207.19
Средња вредност		1.28901	207.20		0.97009	207.19

Кито-островски уранинит

тежина $PbCl_2$	тежина Ag	однос $PbCl_2 : 2Ag$	атом. теж. Pb	тежина $AgCl$	однос $PbCl_2 : 2AgCl$	атом. теж. Pb
1.6599	1.2928	1.28396	206.11	1.7175	0.96646	206.14
2.3032	1.7939	1.28391	206.10	2.3834	0.96635	206.12
2.2354	1.7411	1.28390	206.10	2.3132	0.96637	206.12
Средња вредност		1.28392	206.10		0.96639	206.13

Радијум. — Обраћена је поново пажња на чињеницу, да у последњим и тачним одређивањима атомске тежине радијума од стране Hönigschmid-a и Sachtleben-a (*Z. anorg. Chem.*, 221, 65, 1934) превођењем радијум-бромида у радијум-хлорид није била извршена корекција с обзиром на чињеницу, да су тежине соли мање, пошто је температура соли увек виша од температуре теразија. Примењен однос је $RaBr_2 : RaBr_2 - RaCl_2$, где је други члан под знатно мањим утицајем но први. У ранијем раду Hönigschmid-a узета је позитивна корекција од 0,01 јединица. Мада је масено-спектрографска вредност 226.05, идентична са некоригованим резултатима Hönigschmid-a и Sachtleben-a применом горње мање-више несигурне корекције добијају се отступања од 0.01 јединица.

Превеле

И. Костић и С. Ристић-Петровић

Атомске тежине 1947

Сим- бол	Ред. бр.	Атом. теж.	Сим- бол	Ред. бр.	Атом. теж.
Азот	N	7 14.008	Неодим	Nd	60 144.27
Алуминијум	Al	13 26.97	Неон	Ne	10 20.183
Антимон	Sb	51 121.76	Никал	Ni	28 58.69
Аргон	Ar	18 39.944	Никобијум	Nb	41 92.91
Арсен	As	33 74.91	Олово	Pb	82 207.21
Бакар	Cu	29 63.54	Осмијум	Os	76 190.2
Баријум	Ba	56 137.36	Паладијум	Pd	46 106.7
Берилијум	Be	4 9.02	Платина	Pt	78 195.23
Бизмут	Bi	83 209.00	Празеодим	Pr	59 140.92
Бор	B	5 10.82	Протактинијум	Pa	91 231
Бром	Br	35 79.916	Радијум	Ra	88 226.05
Ванадијум	V	23 50.95	Радон	Rn	86 222
Водоник	H	1 1.0080	Ренијум	Re	75 186.31
Волфрам	W	74 183.92	Родијум	Rh	45 102.91
Гадолинијум	Gd	64 156.9	Рубидијум	Rb	37 85.48
Галијум	Ga	31 69.72	Рутенијум	Ru	44 101.7
Гвожђе	Fe	26 55.85	Самаријум	Sm	62 150.43
Германијум	Ge	32 72.60	Селен	Se	34 78.96
Диспрозијум	Dy	66 162.46	Силицијум	Si	14 28.06
Ербијум	Er	68 167.2	Скандијум	Sc	21 45.10
Еуропијум	Eu	63 152.0	Сребро	Ag	47 107.880
Жива	Hg	80 200.61	Стронцијум	Sr	38 87.63
Злато	Au	79 197.2	Сумпор	S	16 32.066
Индијум	In	49 114.76	Талијум	Tl	81 204.39
Иридијум	Ir	77 193.1	Тантал	Ta	73 180.88
Итербијум	Yb	70 173.04	Телур	Te	52 127.61
Итријум	Y	39 88.92	Тербијум	Tb	65 159.2
Јод	J	53 126.92	Титан	Ti	22 47.90
Кадмијум	Cd	48 112.41	Торијум	Th	90 232.12
Калај	Sn	50 118.70	Тулијум	Tm	69 169.4
Калијум	K	19 39.096	Угљеник	C	6 12.010
Калцијум	Ca	20 40.08	Уран	U	92 238.07
Касиопеијум	Cr	71 174.99	Флуор	F	9 19.00
Кисеоник	O	8 16.0000	Фосфор	P	15 30.98
Кобалт	Co	27 58.94	Хафнијум	Hf	72 178.6
Криптон	Kr	36 83.7	Хелијум	He	2 4.003
Ксенон	Xe	54 131.3	Хлор	Cl	17 35.457
Лантан	La	57 138.92	Холмијум	Ho	67 164.5
Литијум	Li	3 6.940	Хром	Cr	24 52.01
Магнезијум	Mg	12 24.32	Цезијум	Cs	55 132.91
Манган	Mn	25 54.93	Церијум	Ce	58 140.13
Молибден	Mo	42 95.95	Цинк	Zn	30 65.38
Натријум	Na	11 22.997	Цирконијум	Zr	40 91.22

**Физичке константе хемиских елемената
као функције редног броја и положаја
у периодном систему**

ОД

Е. Н. Доброцветова

При проучавању зависности физичких константи хемиских елемената од редног броја и структуре атома увидео сам, да као полазну тачку за међусобно упоређивање структуре атома треба узети структуру атома инертних гасова, а структуру атома осталих елемената треба упоређивати са структуром атома тих гасова.

Пошто познајемо свега шест инертних гасова, поделио сам све елементе на шест редова (таб. 1) тако да имамо елементе реда хелијума, реда неона, реда аргона итд.

Као што се из таблице види, ових шест редова се деле на три мала и три велика реда.

Структуру атома неког елемента упоређивао сам са структуром атома инертног гаса из одговарајућег реда. У малим редовима, (ред He, Ne и Ar) при упоређивању структуре атома елемената из тих редова са структуром атома инертног гаса, узео сам у обзир *број електрона*, које треба удаљити из спољнег слоја атома неког елемента, да би остала љуска инертног гаса истог реда. Тако, на пример, када упоређујемо структуру атома Mg са структуром Ne, видимо да код магнезијума треба удаљити два електрона из спољнег слоја, да би се добила љуска инертног гаса неона.

Код елемената три велика реда (ред Kr, Xe и Rn) при упоређивању структуре њихових атома са структуром атома инертних гасова, ово упоређивање вршио сам двојачко:

За елементе који стоје десно од инертних гасова, односно испод елемената три мања реда, узео сам у обзир број електрона, које треба удаљити из спољнег слоја атома елемента, да би остала љуска инертног гаса из истог реда.

Што се тиче елемената који се налазе у великим редовима а стоје испред инертних гасова, односно лево од њих,

ТАБЛИЦА 1

Оријентаци- они број	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8		
1. Ред хелијума							1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F			
2. Ред неона								10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl			
3. Ред аргона								18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
4. Ред криптона	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Ma	44 Ru	45 Rh	46 Pd
5. Ред ксенона	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57—71 [La-Cr]	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
6. Ред радона	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm

при упоређивању структуре атома тих елемената са структуром атома инертног гаса, узео сам у обзир број електрона, који *недостигају* у спољним слојевима атома тих елемената до љуске атома инертног гаса из истог реда. Тако на пример, када упоређујемо структуру атома бакра са структуром атома бакра са структуром атома инертног гаса из његовог реда, са структуром криптона, видимо да код атома бакра у спољном слоју недостаје седам електрона, за стварање љуске атома криптона итд. Ове бројеве који показују вишак одн. недостатак електрона код елемената у односу на племените гасове, назвао сам *оријентационим бројевима*.

Оријентациони бројеви елемената који се налазе са леве стране инертних гасова и који показују недостатак електрона имају негативну вредност.

Што се тиче оријентационог броја елемената који се налазе по три и више у једној ћелији периодног система поступио сам овако:

Елементима, којих има по три у једној ћелији, дакле *Fe, Co и Ni; Ru, Rh и Pd; Os, Ir и Pt* доделио сам свима оријентациони број осам. Ово је учињено из истих разлога, из којег се и свим лантанидима, који су поред лантана смештени у једну ћелију периодног система, морао дати исти оријентациони број: три. Јер сви ти лантаниди у односу на инертни гас ксенон изнад спољне стабилне љуске (састављене од осам електрона) имају само по три електрона. Придошли електрони почев од церијума па све до хафнијума иду на попуњавање орбите $4f$ унутарњег слоја N , који се налази испод спољне осмоелектронске љуске ксенона.

Значај увођења новог појма „оријентациони број елемента“ састоји се у томе, што се помоћу њега може установити веза између физичких константи елемента и његовог редног броја.

- 1) Растојање између центара атома хематских елемената као функција редног броја и положаја елемента у периодном систему

Образац који показује везу између редног броја и растојања између центара атома за елементе

- a) са позитивним оријентационим бројем изгледа:

$$(1) \quad \frac{1}{S} \sqrt[3]{\frac{Z - n_j \sqrt{k}}{(Z + m) \cdot f}} = \text{const} = 0.21$$

б) са негативним оријентационим бројем изгледа:

$$(2) \quad \frac{1}{S} \sqrt{\frac{(Z-m)\sqrt{k}}{(Z+m) \cdot (-1) \cdot f}} = \text{const} = 0.21$$

Овде је S = растојање између центара атома,

Z = редни број елемента,

n = број елемената у хоризонталном реду периодног система, који се налази непосредно изнад периода дотичног елемента,

m = број елемената у периоди у којој се налази дотичан елемент,

k = координациони број елемента и

f = оријентациони број елемента.

ПРВА ГРУПА И ПОДГРУПА

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа по обрасцу (1) и (1a) const.
Li	3	1	3,04 Å (1)	8 (1)	2*	8	0,21
Na	11	1	3,72 (1)	8 (1)	8	8	0,21
K	19	1	4,62 (1)	8 (1)	8	18	0,21
Rb	37	1	4,87 (1)	8 (1)	18	18	0,21
Cs	55	1	5,24 (1)	8 (1)	18	32	0,20
Fa	87	1	?	?	—	—	—
Cu	29	(-7)	2,55 (1)	12 (1)	—	18	0,19
Ag	47	(-7)	2,88 ₈ (1)	12 (1)	—	18	0,21
Au	79	(-7)	2,87 ₇ (1)	12 (1)	—	32	0,21

*) За елементе реда литијума (2 периода), пошто изнад њих нема пуног реда, у изразу $(Z-n)$, n показује број елемената који се налазе испред датог елемента. Услед тога за ред литијума разлика $Z-n$ једнака је јединици.

Изрази $\frac{Z-n}{Z+m}$ и $\frac{Z-m}{Z+m}$ у обрасцима (1) и (1a) приказују однос редних бројева елемената, који стоје непосредно изнад и испод датог елемента у периодном систему.

Тако на пример за случај натријума имамо непосредно изнад натријума литијум са редним бројем 3, испод натријума калијум са редним бројем 19 итд.

ДРУГА ГРУПА И ПОДГРУПА

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа const.
Be	4	2	2,20 (3)	8 (3)	3	8	0,24
Mg	12	2	3,20 (1)	12 (1)	8	8	0,22
Ca	20	2	3,93 (1)	12 (1)	8	18	0,21
Sr	38	2	4,30 (1)	12 (1)	18	18	0,20
Ba	56	2	4,34 (1)	8 (1)	18	32	0,20
Ra	88	2	?	?	—	—	—
Zn	30	(-6)	2,66 (1)	12 (1)	—	18	0,20
Cd	48	(-6)	3,04 (2)	12 (2)	—	18	0,21
Hg	80	(-6)	3,00 (1)	12 (1)	—	32	0,21

ТРЕЋА ГРУПА И ПОДГРУПА

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа const.
B	5	3	1,90 (2)	12 (2)	4	8	0,23
Al	13	3	2,86 (1)	12 (1)	8	8	0,23
Sc	21	3	3,30 (2)	12 (2)	8	18	0,22
Y	39	3	3,62 (2)	12 (2)	18	18	0,21
La	57	3	3,72 (2)	12 (2)	18	32	0,21
Ac	89	3	?	?	—	—	—
Ga	31	(-5)	2,71 (1)	12 (1)	—	18	0,21
In	49	(-5)	3,24 (3)	12 (3)	—	18	0,21
Tl	81	(-5)	3,42 (1)	12 (1)	—	32	0,20

ЧЕТВРТА ГРУПА И ПОДГРУПА

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа const.
C	6	4	1,54 (1)	4 (1)	5	8	0,21
Si	14	4	2,34 (1)	4 (1)	8	8	0,22
Ti	22	4	2,95 (1)	12 (1)	8	18	0,23
Zr	40	4	3,22 (1)	12 (1)	18	18	0,21
Hf	72	4	3,20 (1)	12 (1)	32*)	32	0,22
Th	90	4	3,59 (1)	12 (1)	32**)	32	0,21
Ge	32	(-4)	2,44 (1)	4 (1)	—	18	0,21
Sn	50	(-4)	3,17 (1)	6 (1)	—	18	0,21
Pb	82	(-4)	3,50 (2)	12 (2)	—	32	0,21

*) У шестој периоди n , који показује број елемената у претходном реду за Cs, Ba и La у изразу $Z-n$ има бројну вредност 18. Почев од хаџијума па све до радона у изразу $(Z-n)$ n треба да има вредност 32 место 18, јер је између лантана и хаџијума смештено 14 елемената — лантанида; тако да сада n претставља збир $18+14=32$, тј. 18 елемената из претходног реда и 14 лантанида, који стоје испред хаџијума.

**) Торијум се налази у седмој периоди, али као што је познато седми ред није завршен. Поставља се питање, колико елемената треба да се налазе у седмом реду? Сада можемо уз помоћ обрасца (1) и елемената из седме периода торијума и урана, за које су одређена растојања између центара атома у кристалној решетки, установити број елемената у седмом реду. У периодном систему почев од другог реда имамо два реда са по осам елемената, два реда са по осамнаест елемената, један са 32 и затим седми недовршени. По аналогiji могло би се претпоставити да у седмом реду треба да буде 32 елемента. Ова претпоставка потпуно се потврђује у случају торијума и урана, кад на њих применимо образац (1), рачунајући да се у седмом реду налази 32 елемента. Требало би према томе да седми ред садржи 32 елемента.

ПЕТА ГРУПА И ПОДГРУПА

Елемент	Редни број Z	Орјентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа const.
N	7	5	1,07 (1)	1 (1)	6	8	0,22
P	15	5	2,20 (1)	3 (1)	8	8	0,21
V	23	5	2,63 (1)	8 (1)	8	18	0,22
Nb	41	5	2,85 (1)	8 (1)	18	18	0,21
Ta	73	5	2,85 (1)	8 (1)	32	32	0,21
Pa	91	5	?	?	—	—	—
As	33	(-3)	2,51 (1)	6 (1)	—	18	0,24
Sb	51	(-3)	2,90 (1)	6 (1)	—	18	0,24
Bi	83	(-3)	3,10 (1)	6 (1)	—	32	0,23

ШЕСТА ГРУПА И ПОДГРУПА

O	8	6	?	?	—	—	—
S	16	6	2,10 (1)	2 (1)	8	8	0,20
Cr	24	6	2,71 (3)	8 (1)	8	18	0,21
Mo	42	6	2,72 (1)	8 (1)	18	18	0,21
W	74	6	2,73 (1)	8 (1)	32	32	0,21
U	92	6	2,97 (1)	8 (1)	32	32	0,21
Se	34	(-2)	3,46 (1)	4 (1)	—	18	0,20
Te	52	(-2)	3,46 (1)	4 (1)	—	18	0,22
Po	84	(-2)	?	?	—	—	—

СЕДМА ГРУПА И ПОДГРУПА

F	9	7	?	?	—	—	—
Cl	17	7	1,99 (1)	1 (1)	8	8	0,19
Mn	25	7	2,62 (2)	12 (2)	8	18	0,22
Ma	43	7	2,68 (2)	12 (2)	18	18	0,22
Re	75	7	2,74 (2)	12 (2)	32	32	0,21
Np	93	7	?	?	?	—	—
Br	35	(-1)	3,30 (1)	1 (1)	—	18	0,21
J	53	(-1)	3,54	1 (1)	—	18	0,22
At	85	(-1)	?	?	—	—	—

Напомена: Овде треба приметити да су за *Br*, *J*, *Se* и *Te* у књизи Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина „Химическая связь и строение молекул“ на стр. 353 наведене две вредности за растојање између центара атома. Прва вредност одговара растојању центара атома у молекулу, друга растојању између центара двају атома суседних молекула. Интересантно је, да образцу (1 а) одговара код *Br*, *J*, *Se* и *Te* само друга вредност за растојање између центара атома суседних молекула, а не растојање између центара атома у молекулу.

ОСМА ГРУПА

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа const.
Fe	26	8	2,52 (1)	12 (1)	8	18	0,22
Co	27	8	2,51 (1)	12 (1)	8	18	0,22
Ni	28	8	2,49 (1)	12 (1)	8	18	0,23
Ru	44	8	2,64 (1)	12 (1)	18	18	0,21
Rh	45	8	2,68 (1)	12 (1)	18	18	0,21
Pd	46	8	2,74 (1)	12 (1)	18	18	0,21
Os	76	8	2,67 (1)	12 (1)	32	32	0,21
Ir	77	8	2,71 (1)	12 (1)	32	32	0,21
Pt	78	8	2,77 (1)	12 (1)	32	32	0,21

ЛАНТАНИДИ

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Растојање између центара атома у кристал. решетки S	Координ. број k	n	m	Израчуната константа const.
Ce	58	3	3,64 (2)	12 (2)	18	32	0,22
Pr	59	3	3,64 (2)	12 (2)	18	32	0,22
Nd	60	3	3,64 (2)	12 (2)	18	32	0,22
Pm	61	3	3,60 (2)	12 (2)	18	32	0,22
Sm	62	3	3,60 (2)	12 (2)	18	32	0,22
Eu	63	3	4,08 (2)	12 (2)	18	32	0,20
Gd	64	3	3,58 (2)	12 (2)	18	32	0,23
Tb	65	3	3,54 (2)	12 (2)	18	32	0,23
Dy	66	3	3,54 (2)	12 (2)	18	32	0,23
Ho	67	3	3,90 (2)	12 (2)	18	32	0,21
Er	68	3	3,50 (2)	12 (2)	18	32	0,23
Tm	69	3	3,48 (2)	12 (2)	18	32	0,23
Yb	70	3	3,86 (2)	12 (2)	18	32	0,22
Lu	71	3	3,48 (2)	12 (2)	18	32	0,23

Из горе наведеног види се, да се константе израчунате по обрасцу (1) и (1a) доста добро међу собом слажу. Према томе, за низ елемената, за које нису одређена растојања између центара атома, можемо помоћу обрасца (1) одредити та растојања. (Бројна вредност константе при израчунавању S по обрасцу (1) износи 0,21.)

Елемент	Редни број Z	Оријентац. број f	n	m	Координ. број k	Израчунато растојање S за $k=12$	Одређено растојање S
Fa	87	1	32	32	12	5,57 Å	?
Ra	88	2	32	32	12	4,44	?
Ac	89	3	32	32	12	3,89	?
Pa	91	5	32	32	12	3,30	?
и т. д.							

Напомена: Бројне вредности физичких константи, узете из Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Москва 1946 (стр. 352) обележене су са (1) из J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1943 обележене су са (2) из А. И. Китайгородский, Справочник по рентгеноструктурному анализу, 1940, Москва обележене су са (3).

2) Специфична тежина и специфична топлота хемиских елемената као функција редног броја и положаја елемента у периодном систему

За хемиске елементе са металном кристалном структуром типа A_1 , A_2 и A_3 зависност специфичне топлоте и специфичне тежине од редног броја елемента, можемо приказати помоћу ових образаца за метале са позитивним одн. негативним оријентационим бројем:

$$(2) \quad \frac{(Z-n) \cdot \sqrt{k} \cdot c \cdot d}{(Z+m) \cdot f} = \text{const} \quad (0,13)$$

одн.

$$(2^a) \quad \frac{(Z-m) \sqrt{k} \cdot c \cdot d}{(Z+n) \cdot (-1) \cdot f} = \text{const} \quad (0,13)$$

где је Z = редни број елемента

k = координациони број

c = специфична топлота

d = специфична тежина

f = оријентациони број

n = број елемената у хоризонталној периоди, која се налази непосредно изнад периоде дотичног елемента

m = број елемената у периоди дотичног елемента.

Примедба: Тип A_1 има кубну решетку, површински центрисану, A_2 кубну решетку центрисану у средишту, A_3 хексагоналну решетку са најзбијенијим смештајем лопти.

II РЕД (ПЕРИОДА)

Елемент	Редни број Z	Оријентац. број f	Тип кристал. решетке S	Координ. број k	Специф. тежина d	Специф. топлота c	n	m	Израчуната константа const.
Li	3	1	A_2 (4)	8 (4)	0,534 (1)	0,96 (0° – 100°) (1)	2	8	0,13
Be	4	2	A_3 (4)	12 (4)	1,85 (2)	0,4453 (45° – 50°) (3)	3	8	0,12

За елементе другог реда периодног система, пошто изнад овог реда нема завршеног реда, у изразу $(Z - n)$ n показује број елемената, који се налазе испред датог елемента. Испред Li налазе се H и He , зато је $n=2$, испред Be налазе се H , He и Li зато је $n=3$.

III РЕД (ПЕРИОДА)

Елемент	Редни број Z	Оријентац. број f	Тип кристал. решетке S	Координ. број k	Специф. тежина d	Специф. топлота c	n	m	Израчуната константа const.
Na	11	1	A_2 (4)	8 (4)	0,97 (2)	0,288 (20°) (2)	8	8	0,13
Mg	12	2	A_3 (4)	12 (4)	1,74 (1)	0,2316 (0°) (1)	8	8	0,14
Al	13	3	A_1 (4)	12 (4)	2,7 (1)	0,167 (15°) (5)	8	8	0,12

IV РЕД (ПЕРИОДА)

Елемент	Редни број Z	Оријентац. број f	Тип кристал. реšetке	Координ. број k	Степенична тежина d	Степенична топлота c	n	m	Израчуната константа const.
K	19	1	A_2 (4)	8 (4)	0,86 (2)	0,177 (2)	8	18	0,13
Ca	20	2	A_1 (4)	12 (4)	1,55 (1)	0,145 (0° - 20°) (1)	8	18	0,12
Sc	21	3	-	-		?	8	18	-
Ti	22	4	A_3 (4)	12 (4)	4,4 (2)	0 1125 (0° - 100°) (1)	8	18	0,15
V	23	5	A_2 (4)	8 (4)	5,69 (1)	0,1153 (0° - 100°) (1)	8	18	0,13
Cr	24	6	A_2 (4)	8 (4)	6,90 (2)	0,105 (20°) (2)	8	18	0,13
Mn	25	7	A_3 (4)	8 (4)	7,2 (2)	0,116 (20°) (2)	8	18	0,13
Fe	26	8	A_1 (4)	12 (4)	7,58 (1)	0,1054 (18°) (3)	8	18	0,14
Co	27	8	A_1 (4)	12 (4)	8,7 (2)	0,093 (20°) (2)	8	18	0,14 ₈
Ni	28	8	A_1 (4)	12 (4)	8,6 (1)	0,1034 (0° - 20°) (3)	8	18	0,16 ₇
По образцу (2a)									
Cu	29	(-7)	A_1 (4)	12 (4)	8,932 (1)	0,09305 (15 - 100°) (1)	8	18	0,12
Zn	30	(-6)	A_3 (4)	12 (4)	7,14 (1)	0,095 (0° - 100°) (1)	8	18	0,12

V РЕД (ПЕРИОДА)

Елемент.	Редни број Z	Оријентал. број f	Тип кристал. решетке	Координ. број k	Специфична тежина d	Специфична топлота c	n	m	Термичка вистајна сопст.
Rb	37	1	A_2 (4)	8 (4)	1,532 (2)	0,080 (20°) (2)	18	18	0,12
Sr	38	2	A_1 (4)	12 (4)	2,60 (1)	0,0735 (5)	18	18	0,12
Zr	40	4	A_2 (4)	8 (4)	6,44 (1)	0,060 (20°) (2)	18	18	0,13
Nb	41	5	A_2 (4)	8 (4)	8,4 (2)	0,0645 (20°) (2)	18	18	0,12
Mo	42	6	A_2 (4)	8 (4)	10,2 (1)	0,0647 (20° - 100°) (3)	18	18	0,13
Ru	44	8	A_2 (4)	12 (4)	12,06 (1)	0,0611 (0° - 100°) (1)	18	18	0,13
Rh	45	8	A_1 (4)	12 (4)	12,44 (1)	0,058 (10° - 97°) (1)	18	18	0,13
Pd	46	8	A_1 (4)	12 (4)	11,97 (2)	0,059 (20°) (2)	18	18	0,13
По обрасцу 2а									
Ag	47	(-7)	A_1 (4)	12 (4)	10,497 (1)	0,0554 (0° - 20°) (3)	18	18	0,13
Cd	48	(-6)	A_2 (4)	12 (4)	8,648 (1)	0,0552 (28°) (1)	18	18	0,13
In	49	(-5)	-	12 (4)	7,28 (1)	0,057 (0° - 100°) (1)	18	18	0,13

VI РЕД (ПЕРИОДА)

Елемент	Редни број Z	Оријентаци. број f	Тип кристал. решетке	Координ. број k	Специфична тежина d	Специфична топлота c	n	m	Изračуната константа const.
Cs	55	1	A_2 (4)	8 (4)	1,90 (2)	0,052 (1)	18	32	0,12
Ba	56	2	A_2 (4)	8 (4)	3,50	0,05	18	32	0,13
La	57	3	—	12 (2)	6,15 (1)	0,0448 (0° – 100°) (1)	18	32	0,12
Hf	72	4	A_3 (4)	12 (4)	12,1 (5)	0,033 (20°) (2)	32*)	32	0,13
Ta	73	5	A_2 (4)	8 (4)	16,6 (1)	0,036 (20°) (1)	32	32	0,13
W	74	6	A_2 (4)	8 (4)	19,1 (1)	0,034 (20° – 100°) (1)	32	32	0,12
Re	75	7	A_3 (4)	12 (4)	20,53 (2)	0,0327 (20°) (2)	32	32	0,13
Os	76	8	A_3 (4)	12 (4)	22,5 (1)	0,0311 (19° – 98°) (1)	32	32	0,12
Ir	77	8	A_1 (4)	12 (4)	22,42 (1)	0,0323 (18° – 100°) (1)	32	32	0,13
Pt	78	8	A_1 (4)	12 (4)	21,37	0,0324 (20°) (1)	32	32	0,13
По образцу 2a									
Au	79	(–7)	A_1 (4)	12 (4)	19,3 (1)	0,0312 (18°) (1)	32	32	0,13
Hg	80	(–6)	—	12 (4)	14,193 (–38,8°) чврста (1)	0,0337 (–43,1°) чврста (1)	32	32	0,12
Tl	81	(–5)	A_1 (4)	12 (4)	11,86 (1)	0,0335 (17° – 100°) (5)	32	32	0,12
Pb	82	(–4)	A_1 (4)	12 (4)	11,342	0,0306 (20°) (1)	32	32	0,13

*) Види напомену на стр. 150

VII РЕД (ПЕРИОДА)

По обрасцу (2)

Елемент	Редни број Z	Оријентац. број f	Тип кристал. решетке S	Координ. број k	Специф. тежина d	Специф. топлота c	n	m	Израчуната константа сопств.
Th	90	4	$A_1 (4)$	12 (4)	11,3 (1)	0,0276 (0° – 100°) (1)	32*	32	0,13
U	92	6	$A_2 (4)$	8 (4)	18,7 (1)	0,028 (0° – 98°) (1)	32	32	0,12

*) Види напомену на стр. 150

Бројне вредности физичких константи узете из: Hand-book of chemistry and physics, 29 edition, 1945 обележене су са (1) J. D'ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1943 обележене су са (2) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1927 обележене су са (3) Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул (стр. 302, Москва 1946 обележене су са (4) Н. Н. Мурач, Справочник металлурга по цветным металлам Том I, Москва, 1940 обележене су са (5)

Извод

За међусобно упоређивање структуре атома треба узети структуру атома инертних гасова, па структуре атома осталих елемената упоређивати са структуром атома тих гасова.

Обрасци, који показују везу између редног броја и растојања између центара атома гласе:

$$\frac{1}{S} \sqrt[3]{\frac{(Z-n) \sqrt{k}}{(Z+m) \cdot f}} = \text{const } 0,21) \text{ одн. } \frac{1}{S} \sqrt[3]{\frac{(Z-m) \sqrt{k}}{(Z+m) \cdot (-1) \cdot f}} = \text{const } (0,21)$$

према томе да ли је оријентациони број позитиван или негативан.

Обрасци, који показују везу између редног броја елемента, његове специфичне тежине и специфичне топлоте, гласе:

$$\frac{(Z-n) \sqrt{k} \cdot c \cdot d}{(Z+m) \cdot f} = \text{const } (0,13) \text{ одн. } \frac{(Z-m) \sqrt{k} \cdot c \cdot d}{Z+n \cdot f \cdot (-1)} = \text{const } (0,13)$$

према томе да ли је оријентациони број позитиван или негативан,

Београд, Технички факултет Универзитета
Хемиско-технички завод.

Примљено јула 1948

SUMMARY

Physical constants of chemical elements as functions of the atomic number and position in the periodic system of elements

by

F. N. Dobrovystov

For mutual comparison of the structure of atoms we are starting by the atomic structure of the inert gases; the atomic structure of the other elements is compared with the atomic structure of these gases.

We arranged all the elements in six rows, according to six inert gases (Tab. I) The atomic structure of a single element is compared with the inert gas of the same row.

For comparison of the atomic structure of the elements of the small periods (rows of *He*, *Ne* and *Ar*) we took in consideration the number of electrons, which are to be removed from the external shell as to obtain the shell of the corresponding inert gas.

In the three big rows (*Kr*, *Xe*, *Rn*) for the elements standing to the right of the inert gas we took in consideration the number of electrons to be removed and for the elements at the left the number of missed electrons as to complete the inert shell.

These numbers we called the orientation numbers. The orientation numbers which indicate the missed electrons are negative.

Through the orientation number we established the relationship between the physical constants and atomic number.

Thus the two formulas

$$\frac{1}{S} \sqrt[3]{\frac{(Z-n)\sqrt{k}}{(Z+m) \cdot \dot{r}}} = \text{const}$$

and

$$\frac{1}{S} \sqrt[3]{\frac{(Z-m)\sqrt{k}}{(Z+m) \cdot (-1) \cdot \dot{r}}} = \text{const}$$

indicate the relationship between the atomic number (*Z*) and the distance between the atomic centers (*S*), the first for the elements with a positive orientation number, the second for the elements with a negative orientation number.

In the formulas above:

Z = atomic number

S = distance between the centers of the atoms (in $\text{\AA}$)

k = co-ordination number

f = orientation number

m = number of elements in the row of the treated element

n = number of elements in the period immediately above the row of the treated element

The formulas

$$\frac{(Z-n) \sqrt{k} [c \cdot d]}{(Z+m) \cdot f} = \text{const} \quad \text{and} \quad \frac{(Z-m) \sqrt{k} \cdot (c \cdot d)}{(Z+n) \cdot (-1) \cdot f} = \text{const}$$

indicate the relationship between the atomic number (with the crystal lattices of the type A_1 , A_2 and A_3) and the quantity of heat necessary to raise the temperature $1 \text{ cm}^3/1^\circ \text{C}$, for the elements with the positive orientation number and the negative orientation number, respectively.

In the above mentioned formulas:

c = specific heat

d = specific weight.

The Chemical Institut of the Technical Faculty, University of Belgrade

Received on July 1948

Зависност полупречника атома металоида од полупречника позитивног и негативног јона

ОД

Е. Н. Доброцветова

Као што је познато, атоми металоида способни су не само да примају електроне за допуњавање свог валентног електронског слоја до стабилне осмоелектронске конфигурације, већ такође и да дају своје електроне.

Атом металоида, који прима електроне, понаша се као анјон, а кад даје своје електроне као катјон. Димензије тих позитивних и негативних јона, као димензије неутралног атома металоида карактеришу се бројном вредношћу њихових полупречника.

При проучавању међусобног односа димензија код позитивних и негативних јона и димензија неутралних атома металоида запазио сам ову правилност: бројна вредност ковалентног полупречника атома металоида једнака је полузбиру полупречника позитивног и негативног јона, када је збир цифара позитивне и негативне валенце тих јона једнак осам. На пример:

Телур: полупречник позитивног јона $Te^{6+} = 0,56 \text{ \AA}$ [(3) стр. 247]; полупречник негативног јона $Te^{2-} = 2,11 \text{ \AA}$ [(3) стр. 211]; збир цифара позитивних и негативних валенца једнак је $6 + 2 = 8$; полузбир ових полупречника $1,33_5 \text{ \AA}$. Експериментално утврђена вредност $R = 1,33 \text{ \AA}$ [(3), стр. 211, Голдшмидт].

Селен: $Se^{6+} = 0,3 - 0,4 \text{ \AA}$ [(3), стр. 211]; средња вредност $Se^{6+} = 0,35 \text{ \AA}$; $Se^{2-} = 1,91$ [(3), 211]; збир цифара 8; полузбир

1,13 Å. Експериментално добијена вредност $R = 1,13 \text{ Å}$ [(3), 211 Голдшмидт].

Бром: $Br^{7+} = 0,39 \text{ Å}$ [(2), 284]; $Br^{1-} = 1,96 \text{ Å}$ [(3), 211] збир цифара 8; полузбир 1,175 Å. Експериментално добијена вредност $R = 1,19 \text{ Å}$ [(3), 211, Голдшмидт]; $R = 1,14 \text{ Å}$ [(2), 284, Паулинг].

Јод: $I^{7+} = 0,50 \text{ Å}$ [(2), 283]; $I^{1-} = 2,16 \text{ Å}$ [(2), 284]; збир цифара 8; полузбир 1,33 Å. Експериментално добијена вредност $R = 1,33 \text{ Å}$ [(2), 284, Паулинг].

Кисеоник: $O^{6+} = 0,09 \text{ Å}$ [(2), 284]; $O^{-2} = 1,40 \text{ Å}$ [(4), 384]; збир цифара 8; полузбир 0,74 Å. Експериментално добијена вредност $R = 0,74 \text{ Å}$ [(4), 230, Гајгер и Шомекер].

Сумпор: $S^{6+} = 0,34 \text{ Å}$ [(3), 211]; $S^{2-} = 1,74 \text{ Å}$ [(3), 211]; збир цифара 8; полузбир 1,04 Å. Експериментално добијена вредност $R = 1,04 \text{ Å}$ [(3), 211, Голдшмидт].

Силицијум: $Si^{4+} = 0,39 \text{ Å}$ [(3), 211]; $Si^{4-} = 1,98 \text{ Å}$ [(3), 211]; збир цифара 8; полузбир 1,18 Å. Експериментално добијена вредност 1,17 Å [(2), 282, Паулинг, Хјугинс].

Хлор: $Cl^{7+} = 0,26 \text{ Å}$ [(2), 284]; $Cl^{1-} = 1,81 \text{ Å}$ [(2), 284]; збир цифара 8; полузбир 1,02 Å. Експериментално утврђена вредност $R = 1,07$ [(3), 211, Голдшмидт] и $R = 0,99 \text{ Å}$ [(2), 282, Паулинг, Хјугенс].

За металоиде C, B, N, P и As нису одређени полупречници њихових негативних јона. Пошто су одређени полупречници позитивних јона и полупречници атома ових елемената, то се под претпоставком, да горе наведена правилност обухвата и ове металоиде може израчунати бројна вредност полупречника негативних јона ових металоида.

Угљеник: $C^{4-} = 0,15 \text{ Å}$ [(2), 284]; полупречник атома $= 0,77 \text{ Å}$ [(2), 282]; одатле $C^{4+} = 1,39 \text{ Å}$.

Бор: $B^{3+} = 0,20 \text{ Å}$ [(2), 284]; полупречник атома $= 0,89 \text{ Å}$ [(2), 282]; одатле $B^{5-} = 1,58 \text{ Å}$.

Фосфор: $P^{5+} = 0,34 \text{ \AA} [(2), 284]$; полупречник атома $1,10 \text{ \AA} [(2), 282]$; одатле $P^{3-} = 1,86 \text{ \AA}$.

Азот: $N^{5+} = 0,11 \text{ \AA} [(2), 284]$; полупречник атома $= 0,74 \text{ \AA} [(4), 228]$; одатле $N^{3-} = 1,37 \text{ \AA}$.

Арсен: $As^{5+} = 0,47 \text{ \AA} [(2), 284]$; полупречник атома $= 1,21 \text{ \AA} [(4), 228]$; одатле $As^{3-} = 1,95 \text{ \AA}$.

Флуор: $F^{1-} = 1,36 \text{ \AA} [(4), 384]$; полупречник атома $0,72 \text{ \AA} [(4), 228]$; одатле $F^{7+} = 0,08 \text{ \AA}$.

Израчунате бројне вредности имају да сачекају експерименталну потврду.

Бројне вредности физичких константи узете из:

А. И. Китайгородский, Справочник по рентгеноструктурному анализу, 1940, Москва обележене су са (2);

А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, 1940, Москва обележене су са (3) и

Я. К. Сыркин и М. Е. Даткина Химическая связь и строение молекул, 1946, Москва обележене су са (4).

Извод

Ковалентни полупречник атома металоида једнак је полубиру полупречника позитивног и негативног јона, када је збир цифара позитивне и негативне валенце тих јона једнак 8.

Помоћу предложене формуле израчунати су полупречници негативних јона C, P, As, B, N и позитивног јона F . Ови полупречници нису до сада одређени експерименталним путем.

Београд, Технички факултет Универзитета
Хемиско-технички завод

Примљено августа 1948.

SUMMARY

Dependence between the atomic radius of a non-metal and the radii of its positive and negative ions

by

E. N. Dobrocvetov

The covalent atomic radius of a non-metal is equal to half of the sum of radii of its positive and negative ions, if the sum of positive and negative valences of these ions is equal to eight. With the suggested formula the radii of negative ions of *C*, *P*, *As*, *B*, *N* and the positive ion *F* have been calculated. These radii have not as yet been determined by experiment.

The Chemical Institut of the Technical Faculty, University of Belgrade

Received on August 1948

Индекс преламања течних смеша VIII Системи хинолина са фенолима

од

Н. А. Пушина, П. Матавуља и И. И. Риковског

У претходним радовима било је показано да индекс преламања смеша пиридина¹⁾ и пиперидина²⁾ са фенолима, а нарочито температурни коефицијент индекса преламања ових смеша, упућује на састав комплекса који се стварају у течной фази између ова два амина с једне стране и разних фенола с друге стране.

Хинолин са фенолима ствара једињења у кристалној фази. Тако, према Bramley-у³⁾ ствара са фенолом два једињења: $C_9H_7N \cdot 2C_6H_5OH$ и $3C_9H_7N \cdot 2C_6H_5OH$; са *o*-хлор-фенолом хинолин даје једно једињење еквимолекуларног састава $C_9H_7N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix} 1$. Према Н. Пушину и Сладовићу⁴⁾

хинолин ствара са *o*- и *p*-крезолима по два једињења, и то: једно еквимолекуларног састава, а друго типа 1:2, тј. на 1 молекул хинолина по 2 молекула одговарајућег фенола. О постојању једињења између хинолина и гвајакола закључује се из резултата мерења вискозитета смеша ових супстанца⁵⁾. Према испитивањима Н. Пушина и И. Риковског⁶⁾ који су проучили дијаграм топљења ових смеша ово једињење има еквимолекуларан састав.

У овом раду испитан је индекс преламања смеша хинолина са разним фенолима у циљу да се дозна да ли је могуће и овде, на основу испитивања индекса преламања или његовог температурног коефицијента, створити закључак о саставу комплекса који се налазе у течной фази ових смеша. Ако ови постоје, интересантно је констатовати да ли се састав ових комплекса у течной фази подудара са саставом једињења која се излучују у кристалној фази.

Испитане су смеше хинолина са 8 фенола: фенолом, *o*- и *p*-хлорфенолом, *o*-, *m*- и *p*-крезолом, тимолом и гвајаколом. За испитивања узете су најчистије супстанце, које су се могле набавити. Оне су биле подвргнуте даљем чишћењу дестилацијом и прекристалисавањем све док нису показивале константан индекс преламања. Температуре на којима су вршена мерења индекса преламања биле су различите за разне системе, а у зависности од температура топљења одговарајућег фенола и једињења, која он ствара са хинолином. Смеше хинолина са фенолом испитане су на четири температуре: 10°, 25°, 45° и 60°. Смеше са *p*-хлорфенолом и са сва три изомерна крезолa испитане су на 10° и 60°. Смеше са *o*-хлорфенолом испитане су на 25° и 50°; смеше са тимолом — на 20° и 60; а са гвајаколом — на 5°, 30° и 60°. На 60° смеше хинолина са свима фенолима налазиле су се у течном стању. На нижим температурама део смеша испитиван је у прехлађеном стању. Температуре за време испитивања одржавале су се константне са тачношћу до 0.1°. Мерења су вршена помоћу Abbé-овог рефрактометра.

Резултати испитивања наведени су таблицама 1—8 и графички претстављени на сликама 1 и 2. У таблицама састав смеша изражен је у мол %, n_D^t значи индекс преламања на одговарајућој температури, Δn_D^t означава разлику између експериментално добивене вредности индекса преламања и његове средње аритметичке вредности израчунате из правила мешања: а dn/dt значи температурни коефицијент.

Хинолин

Хинолин (Chinolin puriss. synthet. E. Merck) после шестократне дестилације у вакууму дао је следеће вредности за индекс преламања:

$t =$	5°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,6340	1,6317	1,6289	1,6245	1,6221	1,6173	1,6126	1,6077

У интервалу 5°—60° индекс преламања хинолина, у границама експерименталних грешака, претставља линеарну функцију температуре, а температурни коефицијент је $dn/dt = 0,000478$.

Поређење са вредностима из литературних података сведеним на 20° даје следеће резултате:

	Brühl ⁷⁾	Walden ⁸⁾	Schwes ⁹⁾	Timmermans ¹⁰⁾	Pušin
$n_D^{20} =$	1,62685	1,62715	1,6262	1,62688	1,6269
$dn/dt =$			-0,00048	-0,00048	-0,000478

Као што се види из овог поређења наш број је близу вредностима Brühl-a i Timmermans-a.

Таб. 1.

Хинолин + фенол (сл. 1)									
Индекс преламања на 10°, 25°, 45° и 60°.									
Мол % фенола	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{25}	Δn_D^{25}	n_D^{45}	Δn_D^{45}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6317	0	1,6245	0	1,6149	0	1,6077	0	48
10	6271	29	6203	34	6109	36	6039	38	46
20	6230	65	6165	71	6075	77	6004	77	45
29,5	6190	97	6127	105	6037	110	5967	110	45
40	6144	130	6083	139	5991	140	5922	142	45
45	6118	142	6056	150	5965	152	5895	152	45
47,5	6106	149	6043	156	5950	155	5879	155	45
50	6092	154	6029	159	5936	159	5866	160	45
53	6074	157	6011	163	5918	162	5848	162	45
55	6058	158	5997	165	5905	165	5834	165	45
57	6040	157	5980	165	5880	163	5817	164	45
60	6019	155	5960	164	5864	160	5797	163	45
64,5	5973	148	5912	153	5818	151	5749	156	45
70	5917	136	5858	141	5766	140	5697	141	45
80	5808	98	5748	105	5656	103	5587	103	45
89,5	—	—	—	—	5536	55	5468	56	—
100	1,5558*)	0	1,5492	0	1,5402	0	1,5332	0	46

*) Екстраполирано

Таб. 2.

Хинолин + о-хлорфенол (сл. 1)					
Индекс преламања на 25° и 50°.					
Мол % о-хлорфенола	n_D^{25}	Δn_D^{25}	n_D^{50}	Δn_D^{50}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6238	0	1,6119	0	50
15	6200	63	6086	70	48
30	6162	126	6053	142	46
40,5	6136	169	6025	184	46
44,5	6120	183	6004	194	47
49,5	6096	192	5979	204	48
55,5	6061	194	5944	208	48
59,5	6030	192	5911	204	49
64,5	5985	181	5863	192	50
69,5	5930	168	5812	176	51
84,5	5771	99	5638	104	54
100	1,5566	0	1,5431	0	54

Таб. 3

Хинолин + *m*-хлорсенол (сл. 1)

Индекс преламана на 10° и 60°.

Мол. % <i>m</i> -хлорсенол	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6310	0	1,6070	0	48
10,5	6262	14	6037	26	45
20,5	6224	35	6008	54	43
30	6192	57	5978	77	43
40	6156	81	5943	99	43
45	6138	93	5926	111	42
47	6130	98	5917	114	43
50	6118	102	5904	117	43
52,5	6107	105	5893	119	43
55	6095	108	5880	121	43
56,5	6085	108	5870	121	43
59,5	6066	107	5851	119	43
62,5	6048	104	5832	115	43
65	6029	100	5813	110	43
70	5985	87	5772	98	43
80	5900	60	5687	70	43
90	5810	29	5596	35	43
100	1,5727	0	1,5504	0	44

Таб. 4

Хинолин + *o*-крезол (сл. 2)

Индекс преламана на 10° и 60°.

Мол. % <i>o</i> -крезола	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6310	0	1,6070	0	48
10	6250	24	6020	32	46
20,5	6194	50	5970	65	45
30,5	6141	77	5920	95	44
40	6090	102	5868	119	44
45	6058	110	5836	127	44
47,5	6043	116	5818	130	45
50	6026	119	5800	132	45
53	6006	120	5778	132	45
55	5988	120	5761	133	45
57,5	5968	119	5742	133	45
60	5945	117	5718	130	45
62,5	5922	112	5697	127	45
65	5895	107	5670	122	45
70	5842	94	5616	108	45
80	5738	68	5502	73	47
90	5620	32	5384	37	47
100	1,5511	0	1,5267	0	48

Таб. 6

Хинолин + м-крезол (сл. 1)
Индекс преламаня на 10° и 60° .

Мол % м-крезола	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6317	0	1,6077	0	48
10	6249	20	6021	28	46
20,5	6181	44	5962	57	44
30,5	6119	65	5903	80	43
40	6057	87	5842	100	43
45	6025	98	5807	107	-44
47,5	6007	102	5790	111	43
50	5989	105	5773	114	43
52,5	5971	109	5753	116	43
54,5	5957	113	5736	117	44
57,5	5933	113	5714	118	44
60	5909	111	5692	118	43
62	5887	108	5671	116	43
65	5859	104	5644	112	43
70	5805	94	5589	100	43
80	5693	67	5482	76	42
89,5	5578	35	5366	40	42
100	1,5452	0	1,5240	0	42

Таб. 5

Хинолин + й-крезол (сл. 2)
Индекс преламаня на 10° и 60° .

Мол % й-крезола	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6310	0	1,6070	0	48
15	6218	40	5987	45	46
30,5	6127	81	5901	86	45
40	6068	105	5844	109	45
45	6033	112	5812	118	44
50	5993	118	5774	124	44
52,5	5975	118	5757	124	44
55	5953	119	5735	125	44
57,5	5933	118	5715	123	44
59,5	5909	114	5693	121	43
64	5865	109	5651	116	43
68,5	5821	102	5607	108	43
70	5804	99	5592	106	42
79	5695	70	5358	77	42
90	5569	37	5358	39	41
100	1,5445	0	1,5234	0	42

Таб. 7

Хинолин + тимол (сл. 2)
Индекс преламања на 20° и 60°

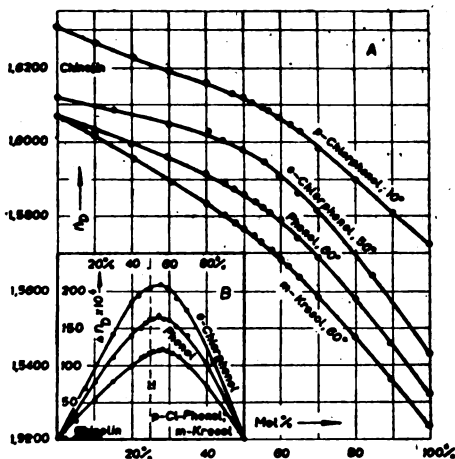
Мол % тимола	n_D^{20}	n_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6262	1,6070	48
10,5	6150	5960	47
20	6050	5862	47
30,5	5948	5768	45
40,5	5857	5676	45
50	5765	5585	45
55	5715	5532	46
60	5660	5479	45
70,5	5552	5370	45
80	5438	5258	45
90	5331	5151	45
100	1,5222	1,5041	45

Таб. 8

Хинолин + гвајакол (сл. 2)
Индекс преламања на 5°, 30° и 60°

Мол % гвајакола	n_D^5	$n \Delta_D^5$	n_D^{30}	Δn_D^{30}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^5$
0	1,6332	0	1,6314	0	1,6070	0	48
10	6278	28	6162	31	6018	31	47
20	6224	56	6111	62	5968	64	47
30	6172	87	6058	92	5912	92	47
40	6119	116	6002	118	5853	115	48
45	6087	125	5968	126	5818	121	49
47,5	6069	128	5949	128	5798	123	49
50	6052	131	5931	130	5780	125	50
52,5	6033	133	5912	132	5759	125	50
54	6022	134	5902	133	5748	126	50
55	6015	135	5893	133	5739	125	50
56	6007	135	5885	132	5731	125	50
58	5988	133	5867	131	5713	124	50
60	5970	131	5848	129	5693	121	50
62	5951	129	5828	125	5673	118	50
64	5930	125	5809	122	5655	116	50
66,6	5904	120	5780	116	5628	111	50
70	5870	113	5745	109	5593	104	50
81,5	5737	76	5611	72	5463	70	50
90	5636	44	5514	43	5366	43	49
100	1,5509	0	1,5386	0	1,5239	0	49

Ако погледамо дијаграме индекса преламања (сл. 1 и 2 А) видећемо, да они претстављају криве конкавне према оси концентрација. Ово значи да је индекс преламања свих смеша хинолина са свих 8 горе наведених фенола већи од онога, који би се могао очекивати на основу правила мешања. За смеше хинолина са тимолом ова разлика је незнатна, али код осталих 7 система она је довољно приметна. Разлика између експериментално одређене величине индекса преламања и израчунате из правила мешања највећа је за смеше 55—57 мол % одговарајућег фенола (сл. 1 и 2 В).

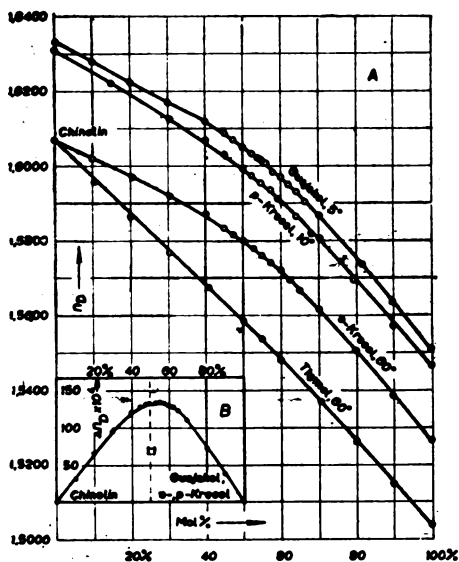


Сл. 1.

за смеше 55—57 мол % одговарајућег фенола (сл. 1 и 2 В). Према томе максимално отступање од средње аритметичке величине не одговара било каквом простом молекуларном односу компонената које образују смеше.

Температурни коефицијент индекса преламања испитаних смеша мало се разликује од средње аритметичке вредности температурног коефицијента чистих компонената.

Резултати испитивања индекса преламања као и његовог температурног коефицијента за смеше хинолина са горепоменутих фенолима знатно се разликују од резултата добијених за смеше пиридина и пиперидина са истим фенолима. Једињења хинолина са поме-



Сл. 2.

нутим фенолима врло добро су окарактерисана максимумима на дијаграмима топлења, што значи да се она при растапању или никако или тек релативно мало дисосују. Међутим криве индекса преламања као и његов температурни коефицијент не пружају довољно података о саставу комплекса који стварају ове смеше у течној фази.

Извод

Испитан је индекс преламања течних смеша хинолина са фенолом, *o*-, и *p*-хлорфенолом, *o*-, *m*- и *p*-крезолом, тимолом и гвајаколом. Карактер дијаграма *n*-с (индекс преламања - концентрација) а нарочито дијаграма Δn -с (отступање од средње аритметичке вредности - концентрација) несумњиво упућују на постојање комплекса које стварају компоненте у течној фази, али не даје могућност да се створи закључак о саставу тих комплекса. Температурни коефицијент индекса преламања испитаних смеша незнатно се разликује од средње аритметичке вредности температурног коефицијента чистих компонената.

Завод за Физичку хемију и електрохемију
Техничког факултета Универзитета у Београду

Примљено децембра 1948

SUMMARY

Refractive indices of liquid mixtures VIII. Mixtures of quinoline with phenols by

N. A. Puschin, P. Matavulj and I. I. Rikovski

An investigation has been made of refractive indices of quinoline with 8 phenols: phenol, *o*- and *p*-chlorophenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol, thymol and guaiacol.

From the refractive index — concentration diagram and especially from the deviation of the refractive indices from the mean arithmetic value it can be indubitably concluded that complexes of the components exist in the liquid phase, but it is not possible to make a conclusion of the composition of these complexes. The temperature coefficients of the refractive indices of the investigated mixtures slightly differ from the mean arithmetic value of the temperature coefficient of the components.

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

Received on December 1948,

LITERATURA

- 1) N. Puschin u. P. Matavulj, Z. ph. Ch. **164**, 80. (1933), 2) N. Puschin u. P. Matavulj, Z. ph. Ch. **158**, 280 (1932). 3) A. Bramley, Trans-Chem. Soc. Lond., **109**, 469 (1916). 4) N. Puschin a. L. Sladovitch, Trans. Chem. Soc. London **121**, 2474 (1928). 5) N. Puschin u. T. Pinter, Z. ph. Ch. A, **142**, 211 (1929), 6) N. Puschin u. I. Rikovski, Lieb. Ann., **532**, 296 (1937). 7, J. W. Brühl, Z. ph. Ch., **16**, 193 (1895). 8) P. Walden, Z. ph. Ch., **59**, 401 (1907). F. Schwes, Journ. chim. phys., **8**, 694 (1910); **9**, 50 (1911). 10) J. Timmermans et M-me Hennant-Roland, Jour. chim., phys., **34**, 693 (1937).

Indeks prelamanja tečnih smeša IX **Sistemi benzilamina sa fenolima**

od

N. A. Pušina, P. Matavulja i I. I. Rikovskog

Kao što su N. Pušin i I. Rikovski¹⁾ pokazali benzilamin stvara sa fenolom, *o*- i *p*-hlorfenolom, *o*-, *m*- i *p*-krezolom i gvakolom ceo niz kristalnih molekularnih jedinjenja. U cilju rešavanja pitanja, da li ova molekularna jedinjenja i pri topljenju ne menjaju svoj sastav, ili se u tečnoj fazi stvaraju kompleksi drugog sastava, mi smo upotrebili metodu, koju smo uspešno primenili pri ispitivanju smeša piridina i piperidina sa istim fenolima. Ta se metoda sastoji u merenju indeksa prelamanja svetlosti rastopljenih smeša amina sa odgovarajućim fenolima i u poređenju dobijenih rezultata sa srednjim aritmetičkim vrednostima indeksa prelamanja komponenata.

Za ispitivanje smeša benzilamina sa fenolima upotrebljen je Abbé-ov refraktometar. Da bi se smeše održale u tečnom stanju, izabrana je za svaki sistem takva temperatura, koja je viša ne samo od tačke topljenja teže topljive komponente, već i viša od tačke topljenja jedinjenja koje komponente stvaraju. Svuda tamo, gde je uspelo dobiti prehladenu smešu, merenja su obavljena i na nižim temperaturama, tj. u prehladenom stanju. Za sastavljanje smeša uzete su najčistije supstance koje su se mogle nabaviti u trgovini. Supstance su pre upotrebe bile prečišćavane destilacijom u vakuumu i prekrystalisavanjem sve dotle dok nisu pokazivale konstantan indeks prelamanja.

U sledećem pregledu navedeni su rezultati ispitivanja indeksa prelamanja čistih supstanci — benzilamina i 8 fenola — na raznim temperaturama, kao i temperaturni koeficijent indeksa prelamanja i njihova molekularna refrakcija. U tablicama 1—8 navedeni su rezultati ispitivanja indeksa prelamanja smeša benzilamina sa pomenutim fenolima. Koncentracija je izražena u

molekularnim procentima, n_D^t znači indeks prelamanja na odgovarajućoj temperaturi, Δn_D^t – razliku između indeksa prelamanja određenog eksperimentalno i izračunatog na osnovu pravila mešanja, dn/dt — temperaturni koeficijent indeksa prelamanja.

Benzilamin

Preparat »Für wissenschaftliche Zwecke« posle četvorkratne destilacije dao je za indeks prelamanja sledeće vrednosti:

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

U intervalu 0° – 65° indeks prelamanja benzilamina je, u granicama eksperimentalnih grešaka, funkcija temperature. Temperaturni koeficijent indeksa prelamanja u ovom intervalu je $dn/dt = -0,000500$. Brühl²⁾ daje za indeks prelamanja benzilamina na 19,5° vrednost $n_D^{19,5} = 1,54406$. Preračunate na 20° ta vrednost iznosi $n_D^{20} = 1,54381$ — broj vrlo je blizu našem (1,5439).

Timol

Preparat »p o analysi« posle prekrystalisavanja i destilacije dao je za indeks prelamanja sledeće vrednosti:

$t_0 =$	20°	30°	35,5°	40°	45°	50°	60°
$n_D =$	1,5222	1,5176	1,5151	1,5131	1,5109	1,5086	1,5041

Timol kristališe na 51°. Zbog toga je u temperaturnom intervalu 20° – 50° indeks prelamanja meren u prehladenom stanju. U intervalu 20° – 50° indeks prelamanja je linearna funkcija temperature, a njegov temperaturni koeficijent $dn/dt = -0,000452$. Nasini³⁾ daje za 24 4° vrednost $n_D^{24,4} = 1,51893$. Preračunato na 20° dobija se vrednost $n_D^{20} = 1,52092$, broj koji se znatno razlikuje od našeg (1,5222). Cotton i Mou'ou⁴⁾ daju broj $n_D^{16,8} = 1,5223$, što proračunato za 20° daje $n_D^{20} = 1,5209$. Za specifičnu težinu timola u tabelama Landolt-Börnstein¹²⁾ navodi se broj $d_{9,6/4} = 0,9816$. Ekstrapoliranje naših vrednosti indeksa prelamanja daje za 9,6° broj $n_D^{9,6} = 1,5270$. Odavde se za molekularnu refrakciju timola dobija $MN = 46,93$. Zbir atomskih refrakcija za timol iznosi $MN = 46,30$. Razlika iznosi $-0,63$ ili $1,3\%$.

Sistem benzilamin + timol

Benzilamin kristalizira na temperaturi koja leži znatno ispod 0° , dok kao što je napred rečeno, timol kristalizira na 51° . Za sistem benzilamin + timol, za razliku od ostalih 7 sistema nije dosad ispitan potpun dijagram stanja. Pušin i Savić⁵⁾ koji su ispitivali ovaj dijagram, navode da im nije uspelo uprkos svih nastojanja kristalizirati smeše benzilamina sa timolom koje sadrže više od 34 mol % benzilamina. Ove smeše a naročito smeša ekvimolekularnog sastava vrlo su viskozne i već na sobnoj temperaturi nalaze se u prehladenom stanju. Kad ne bi postojalo jedinjenje među komponentama, ove smeše, sudeći po dijagramu topljenja, trebalo bi da na sobnoj temperaturi predstavljaju stabilne tečnosti a nikako prehledene sisteme. Na osnovu toga autori zaključuju, da benzilamin stvara sa timolom adicijono jedinjenje i da mu je, najverovatnije, sastav ekvimolekularan analognu jedinjenju piridina sa timolom.

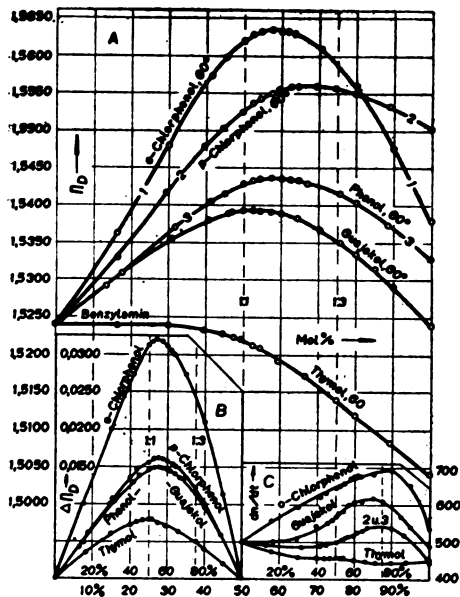
Ta6. 1

Benzilamin + timol.

Mol % timola	$n_D^{0,7}$	$\Delta n_D^{0,7}$	n_D^{30}	Δn_D^{30}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^6$
0	1,5535	0	1,5389	0	1,5239	0	500
16,6	5524	27	5385	31	5240	35	479
30,0	5513	46	5380	54	5239	58	462
39,5	5506	60	5372	67	5232	72	462
44,3	5501	66	5388	73	5229	77	458
47,5	5497	69	5363	75	5224	79	460
49,7	5493	70	5359	76	5221	80	459
52,3	5486	69	5353	75	5213	78	460
54,5	5480	67	5346	73	5207	76	460
59,3	5462	61	5331	68	5192	71	455
66,2	5435	49	5305	57	5171	63	445
75,0	5402	35	5273	44	5139	49	443
80,0	5384	28	5253	35	5120	39	445
89,5	5348	14	5215	17	5082	20	448
100	1,5309	0	1,5176	0	1,5041	0	453

Indeks prelamanja smeša benzilamina sa timolom ispitan je na temperaturama $0,7^{\circ}$, 30° i 60° . Na 60° sve smeše bile su tečne, dok na $0,7^{\circ}$ i 30° jedan deo smeša nalazio se u prehladenom stanju. Krive indeksa prelamanja na sve tri temperature za tečne odnosno prehledene smeše slične su međusobno, i tačke njihovog preloma odgovaraju koncentraciji od 50 mol % svake komponente (sl. 1 A). Ovaj prelom najjasnije je izražen na 60° , tj. kod ne-

prehlađenih smeša. Krive, koje karakterišu odstupanje indeksa prelamanja smeša od srednje aritmetičke vrednosti, pokazuju



Сл. 1

šama benzilamina sa timolom postoji molekularno jedinjenje ovih supstancija i to ekvimolekularnog sastava.

Temperaturni koeficijent indeksa prelamanja svih smeša ovog sistema ima manje značenje od vrednosti izračunatih na osnovu pravila mešanja, ali se malo razlikuje od istih (sl. 1 C).

Fenol

Preparat „für wissenschaftliche Zwecke“ posle više kristalizacija i destalacija u vakuumu dao je za indeks prelamanja $n_D^{45} = 1,5402$. Na raznim temperaturama dao je za indeks prelamanja sledeće vrednosti:

$t^\circ =$	25°	27°	45°	50°	60°
$n_D =$	1,5492	1,5482	1,5402	1,5378	1,5332

Merenja na 25° i 27° izvršena su u prehlađenom stanju. U intervalu 25°—60° temperaturni koeficijent indeksa prelamanja fenola $dn/dt = 0,000457$.

jasno izražen maksimum koji takođe odgovara koncentraciji od 50 mol % svake komponente (sl. 1 B). Sa povišenjem temperature u intervalu 0°—60° povećava se i razlika između vrednosti indeksa prelamanja eksperimentalno određenog i izračunatog na osnovu pravila mešanja u sistemu benzilamin + timol. Zbog toga prelom na krivoj $n_D - c$ postaje izrazitiji sa povišenjem temperature. Sa povišenjem temperature maksimum se na krivoj $n_D - c$ ne premešta. Na osnovu takvog karaktera krivih možemo izvesti verovatan zaključak, da u tečnim sme-

Poređenjem podataka iz literature za indeks prelamanja preračunatih za 45° dobijamo sledeći pregled:

	Eisenlohr ⁶⁾	Holleman ⁷⁾	Buehler ⁸⁾	Timmermans ⁹⁾	Pušin
$n_D^{45} =$	1,54046	1,5386	1,54018	1,54027	1,5402
$dn/dt =$	—	—	-0,00047*	-0,00050	-0,000457

Kao što se iz gornjeg poređenja vidi, naš broj dobro se slaže sa brojevima Buehler-a i Timmermans-a,

o-Hlorfenol

Preparat je prečišćavan destilacijom dok nije pokazivao konstantan indeks prelamanja. Na sledećim temperaturama dao je ove vrednosti za n_D^t :

$t^{\circ} =$	10°	14°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5645	1,5624	1,5592	1,5566	1,5539	1,5512	1,5485	1,5431	1,5378

U intervalu 10°—60° indeks prelamanja o-hlorfenola u granicama eksperimentalnih grešaka je linearna funkcija temperature. Temperaturni koeficijent iznosi $dn/dt = -0,000537$. U Intern. Crit. Tables¹⁰⁾ navodi se za indeks prelamanja o-hlorfenola vrednost $n_D^{40} = 1,5473$, broj koji se znatno razlikuje od našeg (1,5485).

2. Sistem benzilamin + fenol

3. Sistem benzilamin + o-hlorfenol.

Sa fenolom i o-hlorfenolom stvara benzilamin po dva kristalna jedinjenja, i to: po jedno jedinjenje ekvimolekularnog sastava (tip 1:1) i po jedno tipa 1 molekul benzilamina prema 3 molekula fenola (tip 1:3). Ekvimolekularno jedinjenje benzilamin-fenolat topi se na 22° a ekvimolekularno jedinjenje benzilamin - o-hlorfenolat topi se na 47,5°. Jedinjenje (benzilamin - 3 fenol) topi se na 15,3° i jedinjenje (benzilamin - 3 o-hlorfenol) topi se na 55°. Što se tiče ekvimolekularnog jedinjenja benzilamin-fenol, Hölz¹¹⁾ je na osnovu merenja sprovodljivosti električne struje u smešama benzilamina sa fenolom u rastvoru apsolutnog alkohola, došao do uverenja, da to ekvimolekularno jedinjenje zadržava svoj sastav nepromenjen i u alkoholnom rastvoru.

*) Buehler-ov broj temperaturnog koeficijenta (47×10^6) pretstavlja srednju vrednost temperaturnih koeficijenata za linije D, H_α i H_β

Tab. 2.

Benzilamin + fenol.

Mol % fenola	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{45}	Δn_D^{45}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^6$
0	1,5489	0	1,5314	0	1,5239	0	500
13,5	5542	43	5370	44	5294	43	496
31,8	5614	102	5445	103	5372	103	486
41,7	5652	133	5483	132	5408	130	490
45,0	5665	144	5494	140	5418	137	496
50,0	5681	157	5507	149	5432	147	500
52,8	5688	162	5513	153	5437	149	504
54,8	5692	165	5516	154	5439	149	508
57,5	5695	167	5518	154	5440	148	512
59,8	5698	168	5518	153	5440	146	518
62,2	5700	169	5517	150	5439	143	524
64,5	5701	168	5515	146	5438	140	528
67,2	5701	167	5513	141	5435	136	536
75,5	5690	148	5499	119	5422	114	538
80,0	5675	130	5481	104	5411	98	532
89,0	5633	(interpol)	5457	65	5380	58	513
100	1,5558	0	1,5402	0	1,5332	0	457

Tab. 3

Benzilamin + o-hlorfenol.

Mol % o-hlorfenola	n_D^{20}	Δn_D^{20}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^6$
0	1,5440	0	1,5239	0	500
15,5	5584	120	5362	101	555
30,0	5720	234	5482	201	595
41,7	5820	316	5572	275	620
45,2	5850	341	5598	296	630
49,8	5879	363	5620	312	645
52,5	5892	372	5629	317	657
54,6	5898	374	5632	317	665
57,3	5902	374	5634	315	670
60,0	5903	371	5633	310	675
62,0	5903	368	5632	306	677
63,6	5901	364	5630	302	678
70,5	5883	335	5610	272	685
80,2	5838	273	5560	209	695
90,0	5738	160	5478	113	650
100	1,5593	0	1,5379	0	537

Indeks prelamanja smeša benzilamina sa fenolom ispitan je na 10°, 45° i 60°. Na poslednje dve temperature sve smeše bile su tačne, a na 10° jedan deo smeša nalazio se u prehladenom stanju. Smeše benzilamina s o-hlorfenolom ispitane su na 60°.

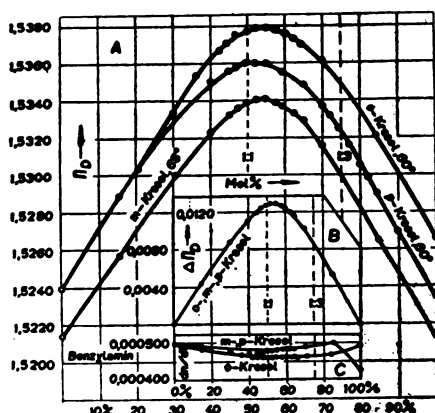
kad su sve smeše bile tečne i na 20° , kad je veći deo smeša bio u prehladenom stanju. Krive indeksa prelamanja oba sistema za sve temperature, dakle i u tečnom i u prehladenom stanju međusobno su vrlo slične, ali znatno se razlikuju od krivih sistema benzilamin + timol. Na svima krivima (sl. 1) vidi se oštro izražen maksimum koji, međutim, ne odgovara ordinatama nijednog od jedinjenja koja se izlučuju u kristalnoj fazi, već leži između njih. Kod smeša benzilamina sa fenolom na 10° maksimum odgovara koncentraciji od oko 66 mol % fenola. Sa povišenjem temperature maksimum se pomera ka benzilaminu i na 60° odgovara koncentraciji od oko 59 mol % fenola. Kod smeša benzilamina sa o-hlorfenolom maksimum indeksa prelamanja na 20° odgovara koncentraciji od 60 mol %, a na 60° oko 58 mol % o-hlorfenola, tj. premešta se, kao i u sistemu sa fenolom, ka ordinati koja odgovara ekvimolekularnom jedinjenju.

Maksimum krivih, koje karakterišu odstupanje indeksa prelamanja od srednje aritmetičke vrednosti njegove, u oba sistema takođe ne odgovaraju nijednom kristalnom jedinjenju i takođe leže između njih (sl. 1 B).

U sistemu benzilamin + fenol na 10° maksimum odgovara koncentraciji od 62 mol % fenola, a na 60° premešten je kod 53 mol % fenola. U sistemu benzilamin — o-hlorfenol ovaj maksimum na 20° odgovara 56 mol % o-hlorfenola, a na 60° premešten je kod 53,5 mol % o-hlorfenola.

Sa povišenjem temperature maksimumi krivih $n_D - c$ i $\Delta n_D - c$ postaju sve niži, tako da se smanjuje razlika između eksperimentalno određene i srednje aritmetičke vrednosti.

Temperaturni koeficijent indeksa prelamanja (sl. 1 C) u sistemu benzilamin + fenol u intervalu 0–35 mol % fenola blizu je srednjoj aritmetičkoj vrednosti. Za ostale smeše ovog sistema on je znatno veći i dostiže maksimum kod oko 72 mol % fe-



Sl. 2

nola, a iznosi $dn/dt = 540 \times 10^6$ umesto srednje aritmetičke vrednosti od 469×10^6 . U sistemu benzilamin + *o*-hlorfenol dn/dt kod ovih smeša veći je od srednje aritmetičke vrednosti. Njegov maksimum, $dn/dt = 695 \times 10^6$, znatno se razlikuje od vrednosti izračunate prema pravilu mešanja (530×10^6) i odgovara koncentraciji od 80 mol % *o*-hlorfenola.

p-Hlorfenol

Preparat je prečišćen prekrystalisavanjem i destilacijom i pokazao je konstantan indeks prelamanja, i to:

$t^\circ =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D^{t^\circ} =$	1,5727	1,5682	1,5637	1,5592	1,5548	1,5504

p-Hlorfenol topi se na 37°. Stoga je indeks prelamanja u intervalu 10°–30° određen u prehladenom stanju. U intervalu 10°–60° indeks prelamanja *p*-hlorfenola u granicama eksperimentalnih grešaka je linearna funkcija temperature. Temperaturni koeficijent $dn/dt = -0,000445$. U intern. Crit. Tables¹⁰⁾ za indeks prelamanja *p*-hlorfenola navodi se vrednost $n_D^{40} = 1,5579$ od koje se naš broj znatno razlikuje (1,5592).

o-Krezol

Preparat *o*-krezol prečišćen višestrukom destilacijom dao je sledeće vrednosti za indeks prelamanja:

$t^\circ =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D^{t^\circ} =$	1,5509	1,5461	1,5413	1,5364	1,5315	1,5265

o-Krezol topi se na 30°. U intervalu 10°–30° njegov indeks prelamanja određen je u prehladenom stanju. Temperaturni koeficijent u intervalu 10°–60° $dn/dt = 0,000490$. J. H. Gladstone¹³⁾ daje za temperaturu 23° vrednost za indeks prelamanja *o*-krezola $n_D^{23} = 1,5419$. Preračunato za 20° dobija se vrednost $n_D^{20} = 1,5434$ koja se znatno razlikuje od našeg broja (1,5461).

Za specifičnu težinu Landolt-Börnstein¹²⁾ navodi broj $d_{23,2/4} = 1,0427$. Interpolacija naših vrednosti indeksa prelamanja daje za 23,2° $n_D^{23,2} = 1,5446$. Odatle za molekularnu refrakciju dobija se $MN = 32,85$. Zbir atomskih refrakcija za *o*-krezol daje $MN = 32,45$. Razlika je $-0,40$ ili 1,2%.

m-Krezol

Posle višekratne kristalizacije i destilacije preparat je dao konstantnu vrednost za indeks prelamanja. Na raznim temperaturama indeks prelamanja čistog preparata iznosi:

$n_D^0 =$	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	65°
	1,5452	1,5411	1,5392	1,5370	1,5327	1,5283	1,5240	1,5218

U intervalu 10°—65° temperaturni koeficijent *m*-krezola iznosi $dn/dt = 0,000424$.

Ako uporedimo vrednosti indeksa prelamanja *m*-krezola koje su navedene u literaturi i preračunamo ih za 20° dobijamo sledeći pregled:

Gladstone ¹⁴⁾	Foxa Barner ¹⁵⁾	Schoorl ¹⁶⁾	Carter-Jones ¹⁷⁾	Timmermans ¹⁹⁾	Pušin
$n_D^0 = 1,5432$	1,54277	1,5398	1,54112	1,54098	1,5411
$dn/dt = -$	—	—	—	60,00044	60,000424

Naš broj najbliži je vrednosti koju daje Carter-Jones.

p-Krezol

Preparat *p* krezola bio je prečišćavan kristalizacijom i destilacijom sve dotle, dok nije dao konstantnu vrednost indeksa prelamanja. Na raznim temperaturama indeks prelamanja ima sledeće vrednosti:

$n_D^0 =$	1°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
	1,5483	1,5445	1,5402	1,5360	1,5318	1,5274	1,5230

p-Krezol topi se na 37° i radi toga je u intervalu 1°—30° njegov indnks prelamanja određen u prehladenom stanju. U intervalu 1°—60° temperaturni koeficijent indeksa prelamanja iznosi $dn/dt = 0,000422$. Landolt-Börnstein¹²⁾ daje za specifičnu težinu *p*-krezola broj $d_{17,7/4} = 1,0340$. Interpolacija naših vrednosti indeksa prelamanja *p*-krezola daje $n_d^{17,7} = 1,5413$. Odavde se izračunava molekularna refrakcija *p* krezola koja iznosi $MN = 32,84$. Zbir automskih refrakcija daje za *p*-krezol 32,45. Razlika je -0.39 ili 1,2%.

Gvajakol

Preparat gvajakola „pro analysi“ posle višestruke kristalizacije dao je za indeks prelamanja na raznim temperaturama sledeće vrednosti:

$n^o =$	5°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D^t =$	1,5509	1,5435	1,5386	1,5337	1,5288	1,5239

Tačka topljenja gvajakola leži na 32° i zato su u intervalu 5°—30° merenja indeksa prelamanja izvršena u prehladenom stanju. U intervalu 5°—60° indeks prelamanja gvajakola je linearna funkcija temperature, a temperaturni koeficijent indeksa prelamanja iznosi $dn/dt = 0,000490$ Mc Ewen¹⁸⁾ za temperaturu od 34,8 daje za indeks prelamanja gvajakola vrednost $n_D^{34,8} = 1,5341$. Preračunato za 30° dobija se $n_D^{30} = 1,5364$ broj, koji se znatno razlikuje od našeg (1,5386).

Za specifičnu težinu gvajakola tablice Landolt-Börnstein¹²⁾ daju broj $d_{15/4} = 1,1385$, a Pušin i Pinter¹⁹⁾ daju $d_{30/4} = 1,1236$. Iz gore navedenih vrednosti za indeks prelamanja gvajakola dobija se za 15° interpolacijom $n_D^{15} = 1,5460$. Za 30° imamo već vrednost $n_D^{30} = 1,5386$. Oдавde molekularna refrakcija gvajakola iznosi $MN = 34,51$ i $MN = 34,57$. Zbir atomskih refrakcija za gvajakol daje 34,09. Razlika iznosi -0,42 i -0,48 ili 1,2% i 1,4%.

4. Sistem benzilamin + *p*-hlorfenol
5. Sistem benzilamin + *o*-krezol
6. Sistem benzilamin + *m*-krezol
7. Sistem benzilamin + *p* krezol
8. Sistem benzilamin + gvajakol.

Tab. 4

Mol % <i>p</i> -hlorfenola	Sistem benzilamin + <i>p</i> -hlorfenol						$dn/dt \times 10^6$
	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{40}	Δn_D^{40}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	
0	1,5489	0	1,5339	0	1,5239	0	500
15,5	5582	56	5432	54	5331	51	502
29,5	5666	106	5515	101	5416	99	500
39,8	5731	147	5579	139	5479	135	504
44,5	5759	164	5603	151	5503	147	512
49,6	5783	176	5625	160	5525	155	516
52,5	5793	179	5636	164	5536	158	514
54,5	5800	182	5642	165	5543	159	514
57,5	5808	182	5650	165	5549	158	518
59,7	5814	183	5654	165	5554	156	520
62,7	5820	183	5660	162	5557	152	526
64,5	5822	180	5662	159	5559	149	526
69,5	5826	171	5664	149	5560	136	532
74,3	5822	156	5661	133	5558	122	528
80,0	5814	134	5652	111	5552	101	524
89,0	5787	86	5631	67	5534	59	506
100	1,5727	0	1,5593	0	1,5504	0	445

Tab. 5

Mol % o-krezola	Sistem benzilamin + o-krezol						dn/dt × 10 ⁶
	$n_D^{0,8}$	$\Delta n_D^{0,8}$	n_D^{40}	Δn_D^{40}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	
0	1,5535	0	1,5339	0	1,5239	0	500
15,5	5576	38	5389	46	5289	46	485
30,0	5615	74	5432	85	5334	87	474
36,5	5631	89	5450	102	5354	106	468
42,2	5643	100	5462	112	5367	117	468
44,5	5648	104	5466	115	5371	120	468
47,0	5652	108	5470	119	5375	123	468
50,0	5655	110	5472	120	5377	125	469
52,3	5656	110	5472	120	5379	125	468
55,0	5656	109	5472	120	5379	125	468
57,5	5654	107	5471	118	5378	123	468
60,0	5652	104	5469	115	5376	120	468
62,5	5649	101	5465	111	5373	117	468
64,5	5646	97	5462	107	5370	113	467
70,0	5634	84	5451	95	5361	102	463
84,5	5596	44	5412	52	5321	58	468
100	1,5556	0	1,5364	0	1,5266	0	490

Tab. 6

Mol % m-krezola	Sistem benzilamin + m-krezol				dn/dt × 10 ⁶
	n_D^{25}	Δn_D^{25}	n_D^{65}	Δn_D^{65}	
0	1,5414	0	1,5214	0	500
15,7	5455	45	5258	43	492
30,5	5493	86	5302	86	477
40,0	5515	110	5325	110	472
44,8	5525	121	5334	119	475
47,5	5529	126	5338	123	475
50,0	5536	132	5342	126	482
52,5	5538	134	5344	127	482
55,0	5538	135	5344	127	482
57,6	5536	134	5342	125	482
59,6	5535	133	5340	123	482
62,5	5532	131	5336	119	485
64,8	5528	128	5333	115	485
70,0	5517	118	5320	103	490
84,8	5470	74	5269	52	497
100	1,5392	0	1,5218	0	425

Tab. 7

Sistem benzilamin + <i>p</i> -krezol							
Mol % <i>p</i> -krezola	n_D^{10}	Δn_D^{10}	n_D^{40}	Δn_D^{40}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^6$
0	1,5534	0	1,5339	0	1,5239	0	500
20,5	5584	61	5402	58	5303	65	476
40,2	5625	112	5450	111	5350	113	466
45,2	5632	122	5458	120	5356	119	468
47,2	5635	126	5460	122	5358	121	470
49,5	5638	130	5462	125	5360	123	471
52,5	5641	133	5463	127	5360	124	476
55,0	5640	135	5462	126	5360	124	476
59,3	5637	133	5457	123	5355	119	478
65,0	5630	129	5450	116	5348	111	478
70,0	5621	122	5437	104	5337	101	481
72,2	5615	118	5431	99	5332	96	480
74,5	5611	115	5426	94	5325	90	485
77,0	5603	108	5417	86	5316	81	486
80,0	5593	100	5407	77	5305	70	488
82,0	5584	92	5399	68	5299	63	483
84,3	5574	83	5390	61	5290	56	481
90,0	5544	56	5367	41	5269	34	466
100	1,5483	0	1,5318	0	1,5234	0	422

Tab. 8

Sistem benzilamin + gvajakol							
Mol % gvajakola	n_D^{12}	Δn_D^{12}	n_D^{30}	Δn_D^{30}	n_D^{60}	Δn_D^{60}	$dn/dt \times 10^6$
0	1,5479	0	1,5389	0	1,5239	0	500
17,5	5549	70	5457	68	5310	62	498
30,7	5601	123	5509	120	5356	108	510
40,7	5640	162	5539	150	5382	134	538
45,8	5655	178	5550	162	5390	142	552
47,2	5660	183	5552	164	5391	143	560
49,7	5666	189	5555	167	5392	144	571
52,5	5670	194	5558	171	5393	145	577
54,2	5674	197	5559	172	5393	145	585
57,7	5680	203	5559	172	5392	144	600
60,0	5681	205	5557	170	5390	142	606
64,3	5676	200	5550	163	5383	135	610
70,4	5662	187	5533	146	5368	120	613
76,0	5643	168	5512	125	5350	102	610
80,2	5620	145	5492	105	5333	85	597
85,0	5588	113	5469	83	5314	66	571
90,0	5550	76	5440	54	5292	44	538
100	1,5474	0	1,5386	0	1,5239	0	490

Krive indeksa prelamanja svih pet gorenavedenih sistema (sl. 1 A i 2 A) slične su kako međusobno, tako i sa krivima indeksa prelamanja smeša benzilamina sa fenolom i *o*-hlorfenolom, ne uzimajući u obzir neka mala odstupanja.

p-Hlorfenol, *p*-krezol i gvajakol stvaraju sa benzilaminom po dva jedinjenja i to: po jedno ekvimolekularnog sastava sa tačkama topljenja na $+16^{\circ}$, odnosno na -6° i na $+15,5^{\circ}$ i po jedno jedinjenje sastavljeno od 1 molekula benzilamina i 3 molekula odgovarajućeg fenola (tip 1:3) sa tačkama topljenja na 55° , odnosno na 20° i na 32° . *o*-Krezol i *m*-krezol stvaraju sa benzilaminom samo po jedno jedinjenje ekvimolekularnog sastava sa temperaturama topljenja na $7,5^{\circ}$, odnosno na $36,4^{\circ}$.

Indeks prelamanja svakog od nabrojenih sistema ispitan je kako na temperaturi na kojoj su sve smeše potpuno tečne, tako i na temperaturama nižim na kojima se znatan deo smeša nalazio u prehladenom stanju. Smeše benzilamina sa *p*-hlorfenolom ispitane su na 10° , 40° i 60° , smeše benzilamina sa *o*-krezolom na $0,8^{\circ}$, 40° i 60° , smeše sa *m*-krezolom na 25° i 65° , smeše sa *p*-krezolom na 1° , 40° i 60° i smeše sa gvajakolom na 12° , 30° i 60° .

Krive indeksa prelamanja dobijene ispitivanjem vrlo su slične sa krivama za smeše benzilamina sa fenolom. Na svima krivama opaža se maksimum koji, međutim, ne odgovara jedinjenjima u kristalnoj fazi. Za razliku od prethodnih slučajeva, kod smeša benzilamina sa *o*-, *m*- *p*-krezolima ovaj maksimum sa povišenjem temperature u navedenim granicama ne premešta se po osi koncentracija i u sva tri sistema odgovara jednoj istoj koncentraciji od 53,5 mol % odgovarajućeg krezola.

Krive, koje karakterišu odstupanje indeksa prelamanja od srednje aritmetičke vrednosti kod ova tri sistema (sl. 2 B), takođe imaju maksimum koji se isto tako ne premešta sa promenom temperature u navedenim granicama. Maksimum u sistemima benzilamin + *o*-krezol i benzilamin + *p* krezol odgovara istoj koncentraciji od 53,5 mol %, kao i maksimum na krivoj indeksa prelamanja U sistemu benzilamin + *o*-krezol maksimum odgovara koncentraciji od 51 mol % *o*-krezola.

Potrebno je naglasiti, da u sistemu benzilamin + *o*-krezol razlika između eksperimentalno određene vrednosti indeksa prelamanja i izračunate prema pravilu mešanja ne smanjuje se sa povišenjem temperature, kako se to opaža kod većine ispitanih sistema, već se, naprotiv, povećava analogno kao u sistemu

benzilamin + timol. U vezi s tim temperaturni koeficijent indeksa prelamanja svih smeša benzilamina sa *o*-krezolom manji je od vrednosti izračunate prema pravilu mešanja, opet analogno kao i kod smeša benzilamina sa timolom.

U sistemu benzilamin + gvajakol maksimumi na krivama n_D-c i Δn_D-c premeštaju se podjednako od koncentracije 60 mol % na 12° do 56 mol. % gvajakola na 30° i do 53,5 mol. % gvajakola na 60°.

Razlika između vrednosti indeksa prelamanja određenog eksperimentalno i njegove srednje aritmetičke vrednosti u četiri sistema: benzilamin + *p*-hlorfenol, benzilamin + *m*-krezol, benzilamin + *p*-krezol i benzilamin + gvajakol smanjuje se sa povišenjem temperature i radi toga maksimumi na krivama n_D-c postaju niži.

Krive temperaturnog koeficijenta smeša benzilamina sa *m*- i *p*-krezolom poklapaju se na celoj svojoj dužini. U intervalu 0–40° mol. % temperaturni koeficijent ovih smeša blizu je srednjoj aritmetičkoj vrednosti. U intervalu 40–100 mol. % on je veći od izračunate vrednosti. Maksimum ovih krivih odgovara koncentraciji od 85 mol. % odgovarajućeg krezola

Temperaturni koeficijent svih smeša benzilamina sa *p*-hlorfenolom i gvajakolom je veći od vrednosti izračunate prema pravilu mešanja. U obadva sistema maksimalne razlike odgovaraju koncentraciji od oko 70 mol. % odgovarajućeg fenola. Za 70 mol. %-nu smešu benzilamina sa gvajakolom ona je veoma znatna i ravna 630×10^6 umesto 493×10^6 ; za 70 mol. %-nu smešu benzilamina sa *p* hlорfenolom ravna je 532×10^6 umesto izračunate vrednosti 460×10^6 .

* * *

Rezimirajući rezultate dobijene pri ispitivanju indeksa prelamanja smeša benzilamina sa raznim fenolima vidimo:

1) Da sa indeks prelamanja svih smeša znatno razlikuje od vrednosti izračunate prema pravilu mešanja, što nesumnjivo stoji u vezi sa postojanjem kompleksa u tečnoj fazi, koje stvaraju komponente smeša. Međutim, ni u jednom od ispitanih sistema, izuzimajući sistem benzilamin — timol, nije uspelo na osnovu otstupanja indeksa prelamanja od njegove srednje aritmetičke vrednosti tačno odrediti sastav kompleksa u tečnoj fazi. Za'o na osnovu merenja indeksa prelamanja tečnih smeša benzilamina sa gorepomenutim fenolima nije moguće odgovoriti na pitanje postavljeno u početku: da li kristalna jedinjenja ben-

zilamina sa navedenim fenolima ne menjaju svoj sastav pri njihovom prelazu u tečnu fazu, odnosno pri njihovom topljenju.

U sistemu benzilamin + timol kompleks u tečnoj fazi ima, vrlo verovatno, ekvimolekularni sastav.

2) Sa povišenjem temperature maksimum krive indeksa prelamanja u sistemima benzilamin + fenol, benzilamin + *o*-hlorfenol i benzilamin + gvajakol premešta se po osi koncentracija. Ovo se može objasniti time, što se sa povišenjem temperature jedinjenja, koja postoje u tečnoj fazi, delimično raspadaju na svoje komponente ili na jednostavnije komplekse. U ostalim sistemima maksimum se ne premešta.

3) Temperaturni koeficijent indeksa prelamanja blizu je srednjoj aritmetičkoj vrednosti komponentata jedino u intervalu 0 – 40 mol. odgovarajućeg fenola u sistemima: bezilamin + fenol, benzilamin + *m*-krezol i benzilamin + *p*-krezol. U ostalom delu krivih ovih sistema a isto tako za sve smeše benzilamina sa *o*-hlorfenolom, *p*-hlorfenolom i gvajakolom temperaturni koeficijent indeksa prelamanja znatno je veći od srednje aritmetičke vrednosti. U sistemima benzilamin + *o*-krezol i benzilamin + timol temperaturni koeficijent je manji od srednje aritmetičke vrednosti.

Izvod

Ispitan je na raznim temperaturama indeks prelamanja tečnih smeša benzilamina sa 8 različitih fenola i to: fenolom, *o*- i *p*-hlorfenolom, *o*-, *m*- i *p*-krezolom, timolom i gvajakolom.

Znatno odstupanje indeksa prelamanja svih smeša od srednje aritmetičke vrednosti nesumnjivo je uslovljeno postojanjem kompleksa u tečnoj fazi. Međutim, na osnovu dobijenih rezultata nije moguće izvesti zaključak o sastavu tih kompleksa (izuzimajući sistem bezilamin-timol), a s tim u vezi i rešiti pitanje, da li kristalna jedinjenja benzilamina sa gore pomenutim fenolima i pri njihovom topljenju, odn. i u tečnoj fazi ne menjaju svoj sastav. Vrlo je verovatno, da u tečnoj fazi stvara benzilamin sa timolom kompleks ekvimolekularnog sastava.

Premeštanje maksimuma na krivoj indeksa prelamanja po osi koncentracija sa povišenjem temperature u sistemima benzilamina sa fenolom, *o*-hlorfenolom i gvajakolom može se objasniti delimičnim raspadanjem njihovih kompleksa sa povišenjem temperature na komponente ili na jednostavnije komplekse.

Temperaturni koeficijent indeksa prelamanja kod smesa benzilamina sa svim fenolima, sem sa *o*-krezolom i timolom, veći je od srednje aritmetičke vrednosti komponenata, dok u smešama sa dva pomenuta fenola on je manji.

Zavod za Fizičku hemiju i elektrohemiju Tehničkog
fakulteta Univerziteta u Beogradu

Primljeno decembra 1948.

SUMMARY

Refractive indices of liquid mixtures IX. Mixtures of benzyl amine with phenols

by

N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski

An investigation at different temperature has been made of refractive indices of liquid mixtures of benzyl amine with 8 phenols: phenol, *o*- and *p*-chlorophenol, *o*-, *m* and *p*-cresol, thymol and guaiacol.

An appreciable deviation of the refractive indices of all the mixtures from the mean arithmetic value undubitably indicates the existence of complexes in the liquid phase. But it is not possible with the obtained results to conclude the composition of these complexes, with the exception of the benzyl amine - thymol system. It is also not possible to conclude, if the crystal compounds of benzyl amine with the mentioned phenols do not change their composition, both by melting or in the liquid phase. It is quite probable that benzyl amine with thymol forms in the liquid phase a complex of aequimolecular composition.

The displacing of the maximum on the refractive index curve related to the concentration axis with the temperature raise in the systems of benzyl amine with phenol, *o*-chlorophenol and guaiacol can be interpreted as partial decomposition of the complexes into their components or into more simple complexes at higher temperatures.

The temperature coefficient of the refractive indices of the mixtures of benzyl amine with all the mentioned phenols,

with exception of *o*-cresol and thymol, is larger than the mean arithmetic value of the components, while in the mixture of the two last phenols it is smaller.

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

Received on 10. XII. 1948.

L I T E R A T U R A

- 1) N. Puschin u. I. Rikovski, Lieb. Ann., **532**, 294 (1937); 2) I. W. Brühl, Z. ph. Chem. **16**, 193 (1895); 3) Nasini, Chem. Kal. (1932); 4) A. Cotton et H. Mouton, Ann. chim. phys. (8), **28**, 218 (1913); 5) N. Pušin i J. Savić, rad još nije objavljen; 6) F. Eisenlohr, Ber. **44**, 3207 (1911); 7) A. F. Holleman Rec. Trav. Ch. P. B. **33**, 5 (1914); 8) C. A. Buehler, J. H. Wood, D. C. Hull a. E. C. Erwin, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2403 (1932); 9) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Journ. chim. phys. **34**, 693 (1937); 10) J. C. T. I, 279;
- 11) F. Hölzl, Monatsh, **50**, 291 (1928); 12) Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tabel, (1912); 13) J. H. Gladstone, Jour. Chem. Soc. Lond. **45**, 241 (1884); 14) J. H. Gladstone, Jour. Chem. Soc. Lond. **45**, 245 (1884); 15) J. J. Fox a. M. F. Barker, Journ. Chem. Soc. Lond. **37**, 241 T. (1918); 16) N. Schoorl, Rec. Trav. Chim. P. B. **48**, 935 (1929); 17) E. G. Carter a. D. C. Jones, Trans. Farad. Soc. **30**, 1027 (1934); 18) Mc Ewen, Journ. Chem. Soc. Lond. **123**, 2283 (1923); 19) N. Puschin u T. Pinter, Z. ph. Chem. A. **142**, 211 (1929).

O jedinjenjima orcina s aminima i kiselinama

N. A. Pušin, Đ. Lukavečki i I. I. Rikovski

Orcin, metilderivat rezorcina, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ stvara, analogno rezorcinu, jedinjenja sa aminima. Međutim, pošto je orcin dvovalentan fenol, mora, analogno fenolu, da daje jedinjenja i sa kiselinama, što se i potvrđuje eksperimentom.

U ovom radu ispitani su sistemi orcina sa *p*-toluidinom, *o*-, *m*- i *p* fenilendiaminom, benzidinom, karbamidom, azobenzolom, *m*- i *p* nitranilinom, pikrinskom kiselinom, trihlor i tribromsirćetnom kiselinom i rezorcinom, a osim toga ispitan je sistem orcinhidrat — rezorcin.

Supstance, koje su upotrebljene pri ovim ispitivanjima, bile su najčistije, koje su se mogle nabaviti u trgovini, a pored toga pre upotrebe prečišćene su prekrystalisavanjem i destilacijom u vakuumu. Preparat orcina dobijen je anhidrovanjem iz trgovačkog orcinhidrata. Posle pažljivog prečišćavanja orcin se topio na 108° .

Za ispitivanje gorepomenutih sistema primenjena je metoda termiske analize. Ispitivane su potpuno krive hlađenja smeša. U slučajevima kad je nastupilo prehlađenje smeša određivane su radi kontrole i temperature iščezavanja poslednjih kristala pri topljenju kristalisanih smeša.

Rezultati ispitivanja navedeni su u tablicama 1—14 i grafički pretstavljeni na slikama 1—4.

Oznake u tablicama znače:

ϑ — temperaturu iščezavanja poslednjih kristala pri topljenju potpuno iskristalisane smeše;

t_1 — temperaturu izlučivanja prvih kristala iz rastopljene smeše;

t_2 — temperaturu potpune kristalizacije smeše (eutektičku kristalizaciju);

z – trajanje eutektičke kristalizacije u minutima za 1 gram supstance.

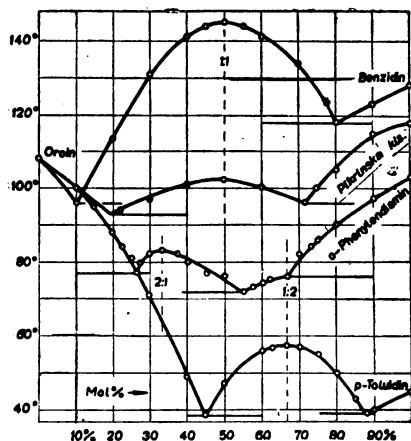
1. Sistem orcin + *p*-toluidin

Tab. 1. Orcin + *p*-toluidin

Mol% <i>p</i> -toluidina	0	10	20	30	40	45	50	60	62,5
t_1	108	100	88	71	49	38	47	56	56,5
t_2	—	—	—	—	37	38	36	34	—
z	—	—	—	—	2,6	3,0	2,1	0,9	—
Mol% <i>p</i> -toluidina	66,7	70	75	80	85	87,5	90	100	
t_1	57,5	57	55	50	43	39	40	45	
t_2	—	—	37	38	39	39	39	—	
z	—	—	1,1	1,8	2,3	2,5	2,2	—	

Dijagram topljenja sastoji se iz tri grane (sl. 1). Na srednjoj grani nalazi se maksimum koji odgovara temperaturi 57,5° i koncentraciji 66,7 mol % *p*-toluidina. Srednja grana odvojena je od bočnih dvema eutektičkim tačkama, kojima odgovaraju koordinate:

- 45 mol.% *p*-toluidina i 38°
- 87 mol.% *p*-toluidina i 39°.



Sl. 1

Iz karaktera dijagrama sledi, da orcin stvara sa *p*-toluidinom jedno adicijsko molekularno jedinjenje koje ima sastav $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (tip 1:2), u kome su sa 1 mol. divalentnog fenola orcina vezana 2 mol. jednovalentnog amina *p*-toluidina. Ovo jedinjenje topi se bez razlaganja na 57,5°. Interesantno je da sa rezorcinom, čiji je metilderivat orcin, *p*-toluidin daje ne

jedno, već dva jedinjenja¹). Zamenom vodonikovog atoma sa metilnom grupom u molekulu rezorcina smanjuje se njegova sposobnost stvaranja adicijskih molekularnih jedinjenja.

2. Sistem orcin + *o*-fenilendiamin.

Smeše orcina sa fenilendiaminima, a naročito sa orto-izomerom, trebalo je pažljivo zagrevati, jer i pri najmanjem pregrevanju one su postajale tamne i razlagale su se.

Tab. 2. Orcin + *o*-fenilendiamin

Mol % <i>o</i> -fenilendiamina	0	10	15	20	22,5	25	26,5	27,5	30	
δ	108	109	95	88	84	81	77	80	82	
t_2	—	70	73	75	77	77	77	77	77	
Mol % <i>o</i> -fenilendiamina	33,3	37,5	40	45	50	55	57,5	60	62	66,7
δ	83	82	80	77	76	72	73	74	75	76
t_2	—	64	65	68	—	72	—	—	—	—
Mol % <i>o</i> -fenilendiamina	70	73	75	80	90	100				
δ	82	84	86	90	97	103				
t_2	74	74	74	74	70	—				

Dijagram topljenja ovog sistema sastoji se iz 4 grane (sl. 1). Jedna srednja grana odvojena je od susedne bočne eutektičkom tačkom koja leži kod koncentracije 26,5 mol.% *o*-fenilendiamina i 77°. Od druge srednje grane ona je odvojena drugom eutektičkom tačkom koja leži kod 55 mol.% *o*-fenilendiamina i 72°. Na prvoj srednjoj grani nalazi se otvoren maksimum koji odgovara koncentraciji od 33,3 mol.% *o*-fenilendiamina i 83°. Druga srednja grana odvojena je od susedne bočne tačkom prelaza koja leži kod 66,7 mol.% *o*-fenilendiamina i 76°.

Iz ovoga dijagrama sledi, da *o*-fenilendiamin stvara sa orcinom dva adicijona molekularna jedinjenja: jedno sastavljeno iz dva mola orcina i jednog mola *o*-fenilendiamina, $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (tip 2:1), koje se topi na 83° bez razlaganja na komponente; drugo, bogatije sa *o*-fenilendiaminom, sastavljeno iz 1 mola orcina i 2 mola *o*-fenilendiamina, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (tip 1:2), koje se topi sa razlaganjem na komponente iznad 76°. Ovo drugo jedinjenje iako se topi na nižoj temperaturi, manje je postojano od prvog.

Orcin a isto tako *o*-fenilendiamin su dvovalentna jedinjenja. Prema tome moglo bi se očekivati stvaranje ekvimolekularnog jedinjenja, kao što je to slučaj u sistemima orcina sa meta- i para fenilendiaminom. Međutim nijedno od jedinjenja, koja orcin stvara sa *o*-fenilendiaminom, ne odgovara tipu 1:1. Ovaj slučaj može nam poslužiti kao primer sa koliko opreznosti treba izvoditi zaključke i pretpostavke na osnovu analogije i običnih pojmova o valentnosti pri predviđanju tipa adicijonih molekularnih jedinjenja.

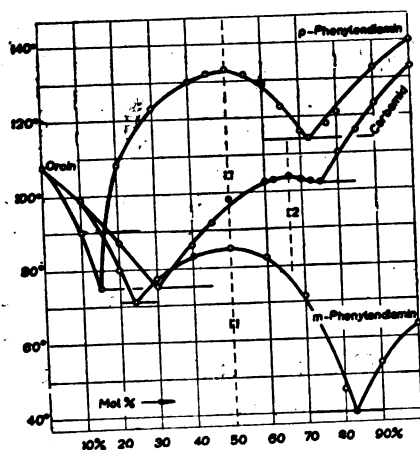
3. Sistem orcin + *m*-fenilendiamin4. Sistem orcin + *p*-fenilendiaminTab. 3. Orcin + *m*-fenilendiamin

Mol% <i>m</i> -fenilendiamina	0	10	20	24	30	40	50	60	70	80	83	90	100
t_1	108	99	80	71	77	83	85	82	71	46	40	53	63
t_2	—	—	69	71	71	—	—	—	39	38	40	40	—
z	—	—	1,8	2,0	0,8	—	—	—	—	1,4	1,8	0,8	—

Tab. 4. Orcin + *p*-fenilendiamin

Mol% <i>p</i> -fenilendiamina	0	10	15	20	30	40	45	50	55
t_1	108	90	75	108	123	130	132	133	131,5
t_2	—	—	75	74	73	71	—	—	—

Mol% <i>p</i> -fenilendiamina	60	65	70	72,5	77	80	90	100
t_1	129	123	116	114	118	121	133	140
t_2	113	113	113	114	113	113	112	—
z	0,4	0,6	0,9	1,3	1,0	0,7	0,25	—



Sl. 2.

Dijagrami topljenja oba sistema slični su međusobno (sl. 2). Svaki dijagram sastoji se iz 3 grane. Na srednjoj grani, koja je odvojena od dve bočne eutektičkim tačkama, nalazi se maksimum kod 50 mol% svake komponente. Eutektičkim tačkama odgovaraju sledeće koordinate:

1) u sistemu orcin + *m*-fenilendiamin:

a) 24 mol% *m*-fenilendiamina i 71°

i b) 83 mol% *m*-fenilendiamina i 40°

2) u sistemu orcin + *p*-fenilendiamin:

a) 15 mol% *p*-fenilendiamina i 75°

i b) 72,5 mol% *p*-fenilendiamina i 114°.

Kao što se iz dijagrama vidi, stvara orcin kako sa metatako i sa parafenilendiaminom jedinjenja ekvimolekularnog sastava (tip 1:1). Ekvimolekularno jedinjenje sa *m*-fenilendiaminom.

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ topi se na 85° , a ekvimolekularno jedinjenje sa p -fenilendiaminom $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ topi se na 133° .

5. Sistem orcin + benzidin

Tab. 5 Orcin + benzidin

Mol% benzidina	0	10	20	30	40	45	50	55	60	70	80	90	100
t_1	108	96	113	131	141	144	145	144	141	134	118	123	128
t_2	—	96	94	—	—	—	—	—	112	116	118	114	—
z	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	0,6	0,9	—	—

Smeše orcina sa benzidinom razlažu se pri nedovoljno pažljivom zagrevanju. Pri hlađenju ove smeše se lako prehladuju.

Dijagram topljenja ovog sistema (sl. 1) sličan je sa dijagramima dva prethodna sistema: sastoji se iz 3 grane; na srednjoj grani je maksimum kod 50 mol% svake komponente. Eutektičke tačke leže kod:

- 10 mol % benzidina i 96°
- 80 mol % benzidina i 118.

Ekvimolekularno jedinjenje $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ (tip 1:1) kakvo se i moglo očekivati, topi se na 145° .

6. Sistem orcin + karbamid

Tab. 6. Orcin + karbamid

Mol% karbamida	0	10	20	30	40	45	50	55	60
t_1	108	99	87	75	86	92	98	—	102,5
t_2	—	—	—	75	74	73	—	71	—
z	—	—	—	1,8	1,3	1,2	—	0,5	—

Mol% karbamida	62,5	66,7	70	72,5	75	80	85	90	100
t_1	103	103,5	103	102,5	102	110	116	123	133
t_2	—	—	—	—	102	101	101	—	—
z	—	—	—	—	1,3	0,9	0,6	—	—

Smeše orcina sa karbamidom razlažu se pri nepažljivom zagrevanju, pri čemu se izdvaja amonijak a sama se smeša oboji ljubičasto.

Dijagram topljenja ovog sistema sastoji se iz 3 grane (sl. 2). Na srednjoj grani opaža se maksimum kod 66,7 mol % karbamida. Srednja grana odvojena je od bočnih eutektičkim tačkama koje leže kod:

- 30 mol % karbamida i 75°
- 75 mol % karbamida i 102° .

Jedinjenje koje orcin stvara sa karbamidom sadrži na 1 mol orcina 2 mol karbamida $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (tip 1:2), i topi se na $103,5^\circ$. U jedinjenju sa orcinom karbamid se dakle ponaša kao jednokisela baza analogno kao i u jedinjenjima sa jakim kiselinama npr. azotnom i hlorovodoničnom. Međutim u odnosu prema rezorcinu, čiji je orcin najbliži homolog, isto tako kao i u odnosu prema fenolu, hidrohionu i mnogim drugim fenolima, karbamid se ponaša kao dvokisela baza².

7. Sistem orcin + azobenzol

8. Sistem orcin + *m*-nitranilin

9. Sistem orcin + *p*-nitranilin

Tab. 7. Orcin + azobenzol

Mol% azobenzola	0	10	20	30	40	50	60	70
t_1	108	100,5	97	94	91	89	87,5	85
t_2	—	62	63	64	66	65	66	66
Mol% azobenzola	75	80	85	90	92,5	95	100	
t_1	83	80	75	—	66	66,5	68	
t_2	66	66	66	66	66	66	—	

Tab. 8. Orcin + *m*-nitranilin

Mol% <i>m</i> -nitranilina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	190
t_1	108	100	92	83	73	81	90	96	103	108	112
t_2	—	68	69	70	73	73	73	71	68	65	—
z	—	0,6	1,0	1,4	2,5	1,3	0,8	0,4	0,12	0,05	—

Tab. 9. Orcin + *p*-nitranilin

Mol% <i>p</i> -nitranilina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	108	103	94	85	95	105	115	126	135	142	148
t_2	—	80	83	85	85	85	80	77	—	75	—
z	—	0,6	1,0	1,5	1,3	0,9	0,6	0,4	—	0,1	—

U sva tri sistema dijagram topljenja sastoji se iz dve grane (sl. 3), koje se međusobno seku u eutektičkoj tački, kojoj odgovaraju sledeće koordinate:

- u sistemu orcin + azobenzol: 92,5 mol% azobenzola i 66° ;
- u sistemu orcin + *m*-nitranilin: 40 mol% *m*-nitranilina i 73° ;
- u sistemu orcin + *p*-nitranilin: 30 mol% *p*-nitranilina i 85° .

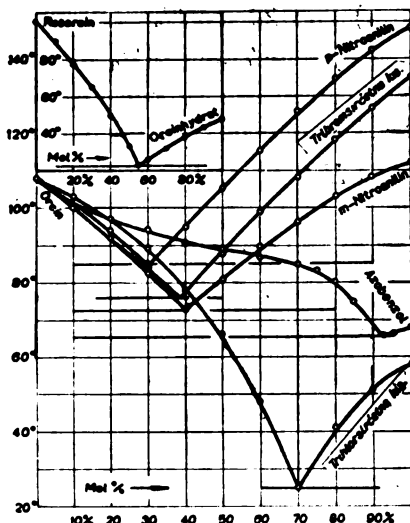
Eutektička kristalizacija u sva tri sistema opažena je na celoj dužini dijagrama. Iz dijagrama se vidi, da orcin sa azobenzolom, *m*- i *p*-nitranilinom stvara u kristalnoj fazi samo mehaničke smeše.

Ni azobenzol, ni meta- i *p*-nitranilin ne daju jedinjenja sa orcinom. Njihove bazne osobine nisu dovoljno jake za stvaranje jedinjenja određenog sastava sa orcinom. Slabljenje baznih osobina kod *m*- i *p*-nitranilina u poređenju sa anilinom tumači se uvođenjem nitrogrupe u njegov molekul na mesto vodonikovog atoma.

10. Sistem orcin + pikrinska kiselina

Tri nitrogrupe, koje ulaze u sastav pikrinske kiseline, toliko pojačavaju njene kisele osobine u poređenju sa fenolom, da ona može da stvara, analogno jakim kiselinama, jedinjenja sa fenolima, aldehidima, pa čak i sa ugljovodonicima

kao što su naftalin, antracen, fenantren i dr. Prema dijagramu topljenja koje je razradio Philip i Smith¹⁾ pikrinska kiselina stvara sa rezorcinom ekvimolekularno jedinjenje. Isto takvo jedinjenje stvara pikrinska kiselina i sa orcinom. Na postojanje ovog jedinjenja ukazao je u svoje doba još Luynes²⁾, koji ga je dobio preparativnim putem i njegov sastav pretstavio formulom: $C_{12}H_3(NO_4)_2O_2 \cdot C_{14}H_8O_4$.



Sl. 3

Tab. 10 Orcin + pikrinska kiselina

Mol % pikrinske kiseline	0	10	20	22	30	40	50
t_1	108	100	—	94	97	101	102
t_2	—	—	93	—	90	85	—
z	—	—	—	1,0	0,7	0,3	—

Mol % pikrinska kiselina	60	70	72	75	80	90	100
t_1	100	—	—	100	105	114,5	122
t_2	—	96	96	96	95	92	—
z	—	—	1,2	0,7	0,5	0,1	—

Termiska analiza potvrđuje postojanje ekvimolekularnog jedinjenja, kako se to vidi iz dijagrama topljenja ovog sistema (sl. 1). Dijagram se sastoji iz tri grane. Na srednjoj grani nalaz

se nizak maksimum kod koncentracije od 50 mol % svake komponente. Dve eutektičke tačke, koje se nalaze između srednje i bočnih grana, leže:

a) kod 22 mol % pikrinske kiseline i 93°

i b) kod 71,5 mol % pikrinske kiseline i 96°.

Iz dijagrama se vidi, da jedinjenje orcin-pikrat ima ekvimolekularan sastav tj. odgovara formuli



11. Sistem orcin + trihlorsirćetna kiselina

12. Sistem orcin + tribromsirćetna kiselina

Trihlorsirćetna kiselina, kao jaka kiselina, daje jedinjenja sa fenolom, gvajakolom, hidrohionom i drugim fenolima⁴). Tribromsirćetna kiselina takođe daje jedinjenje sa fenolom.⁵) Očekivali bi, prirodno, da će obe ove kiseline dati jedinjenja i sa orcinom, ali se ta pretpostavka nije opravdala.

Tab. 11 Orcin + trihlorsirćetna kiselina

Mol % trihlorsirćetna kiselina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	108	103	97	89	78	65	48	25	41	51	58
t_2	—	—	—	—	—	—	21	22	21	20	—

Tab. 12 Orcin + tribromsirćetna kiselina

Mol % tribromsirćetna kiselina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	108	101	92	83	—	88	99	108	118	127	135
t_2	—	71	73	75	76	75	—	—	108	121	—
z	—	0,3	0,5	0,7	1,0	0,6	—	—	—	—	—

Dijagrami topljenja ova dva sistema sastoje se iz dve grane (sl. 3), koje se međusobno seku u eutektičkoj tački, kojoj odgovaraju sledeće koordinate:

a) u sistemu orcin + trihlorsirćetna kiselina: 70 mol % trihlorsirćetne kiseline i 25°;

b) u sistemu orcin + tribromsirćetna kiselina: 39 mol % tribromsirćetne kiseline i 76°.

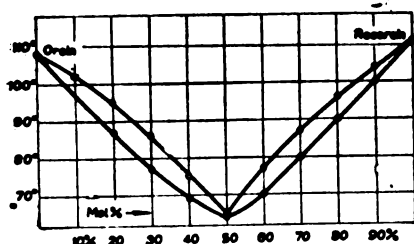
Stvaranje čvrstih rastvora iz smeša nije zapaženo u ovim sistemima. Kao što se vidi iz dijagrama topljenja, orcin sa trihlorsirćetnom i tribromsirćetnom kiselinom stvara samo mehaničke smeše.

13. Sistem orcin + rezorcin

Tab. 13. Orcin + rezorcin

Mol % rezorcina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
δ	108	102	95	86	75	65	77	87	96	104	111
t_2	—	—	87	77	69	64	70	80	90	100	—

Sa svojim najbližim homologom rezorcinom orcin daje neprekidan niz čvrstih rastvora (sl. 4). Dijagram topljenja sastoji se od dva dela slična cigarama, koji se spajaju u tački koja leži kod koncentracije od oko 50 mol% svake komponente i na temperaturi 64° – 65° . Za sve smeše određene su koordinate likvidusa i solidusa. Krive hlađenja karakteristične su za čvrste rastvore. Eutektička kristalizacija nije zapažena ni kod jedne smeše ovog sistema.



C.A. 4

14. Sistem orcinhidrat – rezorcin

Orcin daje sa vodom ekvimolekularno jedinjenje orcinhidrat $CH_3C_6H_3(OH)_2 \cdot H_2O$, koje je bilo već davno dobijeno preparativnim putem. Njegovo postojanje potvrđeno je i termiskom analizom⁵⁾.

Tab. 14 Orcinhidrat + rezorcin

Mol % rezorcina	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100
δ_1	57	53	48	42,5	36	33	43	60	75	88	100	111
δ_2	—	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	—

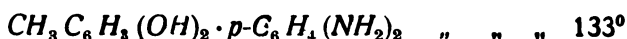
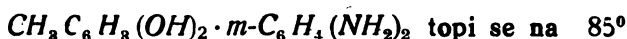
Dok orcin daje sa rezorcinom neprekidan niz čvrstih rastvora, dotle se orcinhidrat sa rezorcinom ne meša u kristalnoj fazi. Dijagram topljenja sastoji se iz dve grane, koje se seku u eutektičkoj tački koja leži kod 45 mol % rezorcina i 33° (sl. 3). Eutektička kristalizacija zapaža se duž celog dijagrama. Rezultati, koji su dobijeni za ovaj sistem na osnovu krivih hlađenja, kontrolisani su proučavanjem krivih zagrevanja, pri čemu su određene temperature početka topljenja eutektičkih smeša i temperature iščezavanja poslednjih kristala. Na osnovu dobijenih rezultata može se tvrditi, da u kristalnoj fazi u sistemu orcinhidrat + rezorcin nemamo čvrste rastvore, već mehaničke smeše.

Извод

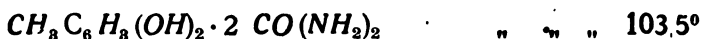
Ispitani su metodom terminske analize dijagrami topljenja 14 binarnih sistema³ sastavljenih s jedne strane od orcina, a s druge od *p*-toluidina, *o*-, *m*- i *p*-fenilendiamina, benzidina, karbamida, azobenzola, *m* i *p*-nitranilina, pikrinske kiseline, trihlorsirćetne i tribromsirćetne kiseline i rezorcina, a takođe orcinhidrata i rezorcina.

Dokazano je da:

1) sa *m*- i *p*-fenilendiaminom, benzidinom i pikrinskom kiselinom stvara orcin jedinjenja ekvimolekularnog sastava (tip 1:1) i to:



2) sa *p*-toluidinom i karbamidom stvara orcin jedinjenja sastavljena od 1 molekula orcina i 2 molekula amina odn. amida (tip 1:2) i to:



3) sa *o*-fenilendiaminom stvara orcin dva jedinjenja tipa 2:1 i 1:2:



$CH_3C_6H_3(OH)_2 \cdot 2 o-C_6H_4(NH_2)_2$ topi se sa razlaganjem na komponente iznad 76°

4) sa rezorcinom stvara orcin neprekidan niz čvrstih rastvora sa minimumom na dijagramu topljenja;

5) orcin sa azobenzolom, *m*- i *p*-nitranilinom, trihlorsirćetnom i tribromsirćetnom kiselinom kao i orcinhidrat sa rezorcinom ne stvaraju u kristalnoj fazi određena jedinjenja ni čvrste rastvore, već daju samo mehaničke smeše.

SUMMARY

On the orcinol compounds with amines and acids

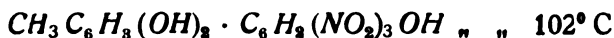
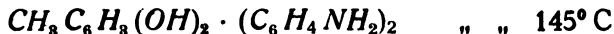
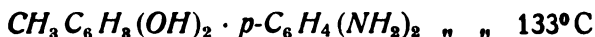
by

N. A. Pushin, Đ. Lukavečki and I. I. Rikovski

An investigation has been made by the method of thermal analysis of the melting point diagrams of 14 binary systems composed on the one side of orcinol and on the other side of *p*-toluidine, *o*-, *m*- and *p*-phenylene diamine, benzidine, carbamide, azobenzene, *m*- and *p*-nitro aniline, picric acid and resorcinol as well as with orcinol hydrate and resorcinol.

It has been proved that orcinol forms

1) with *m*- and *p*-phenylene diamine, benzidine and picric acid aequimolecular compounds (type 1:1) as follows:



2) with *p*-toluidine and carbamide compounds composed of one molecule of orcinol and 2 molecules of amine or amide, respectively, (type 1:2) as follows:



3) with *o* phenylene diamine two compounds of the type 2:1 and 1:2, as follows:



$CH_3 C_6 H_3 (OH)_2 \cdot 2 o-C_6 H_4 (NH_2)_2$ melts over $76^\circ C$ with decomposition into its components

4) with resorcinol a continual series of solid solutions with a minimum on the melting point diagram;

5) with azo benzene, *m*- and *p*-nitro aniline, trichloroacetic acid and tribromoacetic acid orcinol does not form in crystalline phase either definite compounds or solid solutions, but only mechanical mixtures. The same could be said for orcin hydrate with resorcinol.

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

Received on December 1948

L I T E R A T U R A

- 1) J. C. Philip a S. H. Smith, Trans. Chem. Soc. Lond. 87, 1735 (1905); 2) N. Puschin u. D. König, Monatshefte f. Chem, 49, 75 (1928); 3) M. V. de Luygues, C. R. 67, 657 (1868); 4) N. Puschin u. I. Rikovski, Lieb. Ann. 516, 291 (1935); 5) N. Pušiu i Đ. Lukavečki., (rad još nije objavljen),
Zavod za Fizičkn hemiju i Elektrohemiju. Tehničkog
fakulteta Univerziteta u Beogradu

Primljeno decembra 1948

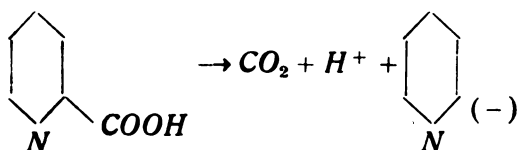
Прилог познавању хинолинске киселине

од

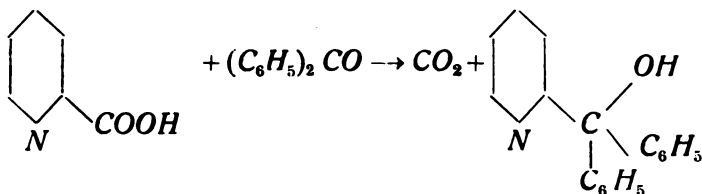
Александра Лека и Боривоја Бастића

Када се α -пиколинска, хиналдинска и изохиналдинска киселина декарбоксилују у присуству алдехида и кетона, онда постају карбиноли (одн. кетони) који садрже пиридилни, одн. хинолилни, одн. изохинолилни радикал.¹⁾

За ову појаву Hammett даје ово објашњење: при декарбоксилацији поменутих киселина постају јони, слично јонима цијановодоничне киселине, тако да би ова реакција формално одговарала цијанхидринској реакцији:



Са бензофеноном, на пример, реакција тече према једначини:



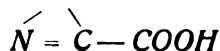
са врло добрим приносом, до 80%.

Друге киселине, које се иначе дају лако декарбоксилувати, као трихлорсирћетна, малонска, малеинска, пирогрођана, фенилсирћетна, пропиолна, тринитробензоева и антранилна киселина према испитивањима поменутих аутора не реагују

¹⁾ Ashworth, Daffern and Hammett, *J. chem. Soc.* 1939, 809

на овај начин с алдехидима и кетонима. Исто тако ни карбонске киселине пироза, пиразола, триазола, индазола и индола не дају ову реакцију.

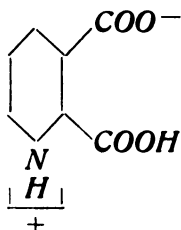
Вреди истаћи, да ни 1-фенил – 5-метилпиразол – 3-карбонска киселина, као ни индазол карбонска киселина не дају Hammett-ову реакцију, иако у својој структури садрже групу



То би значило, да на стварање јона код пиколинске, хиналдинске и изохиналдинске киселине од утицаја је и везани двовалентни остатак, у овом случају пиридински прстен.

Међутим Mislow¹⁾ је показао, да и изоникотинска киселина даје са бензофеноном Hammett-ову реакцију, само је принос у карбинолу врло мали (до 3,5% сировог карбинола). Hammett²⁾ је са својим сарадницима добио и из цинхонинске киселине са бензофеноном одговарајући карбинол. Принос је износио 7–10%. Тако је цијанхидринска реакција конјугацијом пренесена и на γ-положај.

Ми смо покушали, да Hammett-ову реакцију пренесемо на хинолинску киселину. Међутим под условима, под којима се ова реакција изводи хинолинска се киселина распада и прелази скоро квантитативно у никотинску киселину. То би значило, да при декарбоксилацији хинолинска киселина не даје очекиване јоне. Карбоксилна група у β-положају пореметила је однос између терцијарног азотовог атома и α-угљениковог атома. Нама изгледа, да је ова појава у вези са утицајем β-карбоксилне групе на терцијаран азотов атом и да се хинолинска киселина налази у облику унутарње соли:



имајући у виду, да је дисоциациона константа никотинске киселине већа од дисоциационе константе пиколинске кисе-

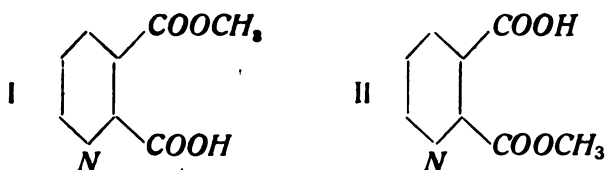
¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **69**, 2559 (1947)

²⁾ Nature, **162** 73 (1948)

лине и да је према томе и утицај β -карбоксилне групе на терцијаран азот јачи од утицаја α -карбоксилне групе.

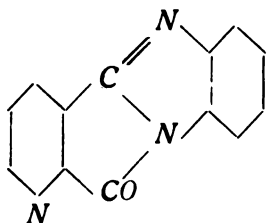
Са оваквом представом, по којој је β -карбоксилна група донекле блокирана, док је α -карбоксилна група слободна, могу се лакше разумети извесне реакције с хинолинском киселином.

Тако је, на пример, А. Kipral¹⁾ киселом метилестру хинолинске киселине првобитно приписао формулу I:



због тога, што је загревањем овог естра на преко 140° добио метилестар никотинске киселине. Међутим накнадним испитивањем он је утврдио²⁾ да описаном киселом естру одговара формула II: и да метилестар никотинске киселине постаје премештањем метил групе на температурама преко 140°. При естерификовању хинолинске киселине реагује дакле слободна α -карбоксилна група, док је терцијарним азотом донекле блокирана β -карбоксилна група сачувана од естерификације.

Сличан је био случај и са тумачењем реакције између хинолинске киселине и *o*-фенилендиамина. Реакционом продукту најпре је била приписана формула:



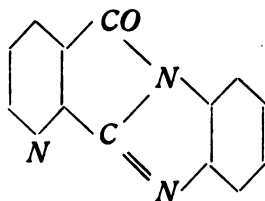
јер је било претпостављено, да је јаче кисела β -карбоксилна група (јер је удаљенија од базног азота) реаговала најпре са *o*-фенилендиамином, дајући одговарајући бензимидазол и да је тек после, услед дехидратације настао лактамски прстен³⁾.

¹⁾ М. 20, 766 (1899)

²⁾ М. 21 958 (1890)

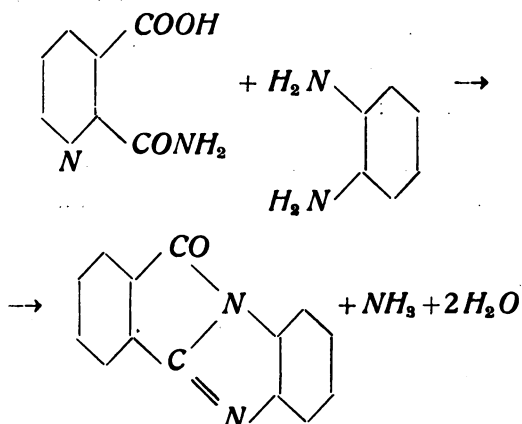
³⁾ Bistrzycki u. Lecco, *Helv. chim. A.* IV, 427 (1921)

Доцније је ипак доказано¹⁾ да се поменутом реакцијом продукту има приписати формула:

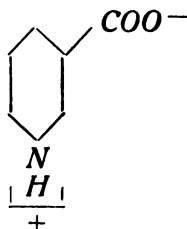


тј. са *o*-фенилендиамином најпре је реаговала α -карбосилна група, а не β -карбосилна група, која је према нашој претпоставци блокирана терцијалним азотом.

Ако се на α -амид хиолинске киселине дејствује *o*-фенилендиамином, онда ни у овом случају не ступа у реакцију слободна β -карбосилна група, већ се уз издвајање амонијака добија познати пиколинолен бензимидавол.



Када се пак и између саме пиколинске и никотинске киселине учине извесна поређења, онда се може тврдити, да је у пиколинској киселини карбосилна група хемиски активнија но карбоксилна група никотинске киселине, тако да би се и за никотинску киселину могло претпоставити, да се налази у облику унутарње соли:



¹⁾ Леко и Ивковић, Гл. хем. др. 1, 3 (1930)

Тачка топљења никотинске киселине (231 – 232°) далеко је виша од тачке топљења пиколинске киселине (137°).

Реакција са анилином тече код пиколинске киселине на 120°¹⁾, код никотинске на 150°²⁾.

Најзад и реакција са *o*-фенилендиамином тече код пиколинске киселине на 180°, док код никотинске киселине на 210°³⁾.

Сматрамо, да изнета претстава о структури хиолинске киселине може да објасни оне реакције, код којих се поставља питање, која од карбосилних група учествује у реакцији.

Експериментални део

1) 40 *г* свеже дестилованог бензалдехида и 5 *г* хиолинске киселине загревано је у парафинском купатилу. На 127° почиње издвајање CO₂, загревање је трајало 2 часа и прекинато је, кад је била достигнута температура од 200°. По охлађењу бензалдехид изручен је заједно с кристалима у левак за издвајање, у којем се налазила вода закисељена разблаженом хлороводоничном киселином. Пошто је одвојен бензалдехид, кисели водени раствор измућкан је с етром и, после одвајања етра, концентрисан је на воденом купатилу. По охлађењу издвојили су се бели кристали, који су затим растворени у мало воде. Пажљивим додавањем разблаженог раствора натријумхидроксида издвајају се кристали, који се, процеђени, опрани са мало воде и осушени, топе на 231 до 232°. Са никотинском киселином није констатована депресија тачке топљења.

2) 1 *г* хиолинске киселине загреван је на 200° са 5 *г* бензалдехида и 5 *г* нитро-бензола. И у овом случају хиолинска киселина скоро квантитативно прелази у никотинску.

3) α -амид хиолинске киселине добијен по пропису Philips-a⁴⁾ загреван је с еквимолекулском количином *o*-фенилендиаминa постепено до 150°. За време загревања издвајао се амонијак. Реакција је почела на 120°. По охлађењу маса је растворена у анхидриду сирћетне киселине. Додатком етра

¹⁾ Engler, *B* **27**, 1786 (1894)

²⁾ *C* **1898**, I, 677

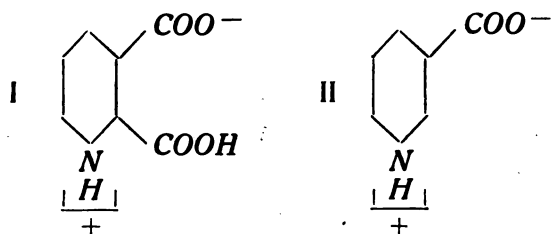
³⁾ *Гл. хем. др.* **1**, 8 и 9 (1930)

⁴⁾ *Апп.* **388**, 253 (1895)

издвојили су се жућкасти кристали, који су се, прекристалисани из бензола, топили на 220°. Помешани са пиколиноилебензимидалозом, добијеним топљењем хинолинске киселине са *o*-фенилендиамином ови кристали нису показали никакву депресију.

Извод

Hamrick-ова реакција не даје се извести с хинолинском киселином. То даје повода, да се претпостави, да је цијанидна структура код овог једињења поремећена утицајем β -карбоксилне групе, која неутралишући базни терцијарни азот, гради унутарњу со I:



Изнети су разлози, због којих и никотинској киселини треба приписати формулу у облику унутарње соли II:

Хемиско-технички завод

Техничког факултета Универзитета у Београду

Примљено децембра 1948

SUMMARY

Contribution to the study of quinolinic acid

by

Alexandre Lecco and Borivoje Bastić

Hamrick's reaction cannot go with quinolinic acid. This leads to the assumption that the cyanide structure of this compound is disturbed by the influence of the β -carboxylic group which neutralized the basic tertiary nitrogen and thus forms an inner salt, p. 208, I.

The reasons are brought forth why nicotinic acid should be given the formula in the form of an inner salt, p. 208, II.

The Chemical Institute of the Technical Faculty,
University of Belgrade

Received on December 1948

Sinteza sumpornih derivata benzola, toluola i m-ksilola tipa tiantrena pomoću arsena, antimona, kalaja i bizmuta kao katalizatora

A. F. Damanski i K. D. Kostić

(Prethodno saopštenje)

U ranijem saopštenju opisana je metoda za sintezu derivata tiantrena, naft-tiantrena, atracen-tiantrena i fenantren-tiantrena.¹⁾ Glavna odlika ove metode je primena aluminijumhlorida u nascentnom stanju kao katalizatora. U istom saopštenju pomenuto je da se tiantrenska jedinjenja mogu dobiti kad se uzmu i nek. drugi katalizatori, kao na primer kalaj, arsen ili kalcijumhlorid. Dosada se pri ovim sintezama kao katalizator upotrebljavao jedino aluminijumhlorid.

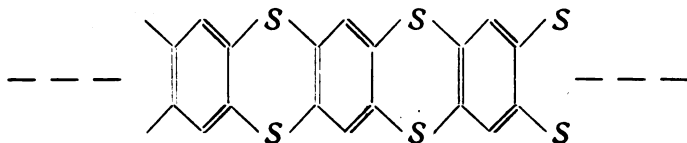
U ovom prethodnom saopštenju izloženi su u glavnim crtama rezultati s arsenom, antimonom, kalajem i bizmutom kao katalizatorima pri sintezi sumpornih derivata benzola, toluola i m-ksilola tiantrenskog tipa.

Primenjujući način rada koji je opisan u ranijem saopštenju¹⁾, pod inače jednakim ostalim uslovima, temperatura u početku reakcije se menja, jer se u samom početku reakcije burno razvija hlorovodonik, a što zavisi od vrste katalizatora. Ako se kalaj uzme kao katalizator, reakcija počinje kod benzola na 83° C; kod toluola na 59° C, a kod m-ksilola na 18° C. Pri upotrebi bizmuta kao katalizatora potrebne su za početak reakcije više temperature: kod benzola 85° C, kod toluola 80° C i kod m-ksilola 47° C. Količina katalizatora utiče na tok reakcije, a tako isto i na strukturu proizvoda. Pokazalo se da i temperatura pri kojoj se reakcija vrši, kao i brzina mešanja reakcione smeše, utiče na proizvode. Za izdvajanje, čišćenje i pranje pojedinih proizvoda primenjuju se ugljendisulfid, benzol, piridin, hloroform i acetom.

¹⁾ Glasnik Hemiskog Društva 12, 243 (1947),

Među izdvojenim supstancama zastupljeni su svi prelazi od lako pokretljivih do vrlo viskoznih ulja, a ima ih koje su konsistentne kao vazelin. Neka jedinjenja su kristalna i imaju određenu tačku topljenja. Pojedina jedinjenja se po svojim mehaničkim i fizičkim osobinama bitno razlikuju od jedinjenja koja se dobijaju od istih polaznih supstanci, ali primenjujući aluminijumhlorid kao katalizator. Pojedine supstance imaju osobinu da se mogu izvlačiti u niti. Vlakna su elastična, a dužina se kreće od jednog do više desetina metara. I elastičnost i dužina zavise od hemijske konstitucije supstance. Niti se prosto izvlače staklenim štapićem. Neke su supstance opet izrazito lepljive.

Sintetički se proizvodi katkada među sobom jako razlikuju po sadržaju sumpora koji u izvesnim slučajevima prelazi 40%. Na osnovu zapažaja i podataka koji će se objaviti u glavnom saopštenju može se zaključiti da su neke od ovih supstanci građene od velikog broja molekula kod kojih su benzolovi prstenovi među sobom ciklički vezani preko dva atoma sumpora.



U ovakvim nizovima sadržaj sumpora može da se menja od 29,6% koliko iznosi kod tiantrena do 45,7% što predstavlja graničnu vrednost za molekul opisanog tipa.

Izvod

Za sintezu sumpornih jedinjenja tiantrenskog tipa, prema metodi opisanoj u jednom ranijem saopštenju, primenjeni su kao katalizator arsen, antimon, kalaj i bizmut.

Pojedine sintetizovane supstance imaju izrazite osobine visokomolekularnih jedinjenja.

Institut za Organsku hemiju Farmaceutskog fakulteta u Beogradu.

SUMMARY

Synthesis of the sulfur derivatives of benzene, toluene and m-xylene of the thianthrene type with the use of As, Sb, Sn and Bi as catalyst

by

A. F. Damanski and K. D. Kostić

For a synthesis of sulfur compounds of the thianthrene type, according to the method described in an earlier report¹, arsenic, antimony, tin and bismuth were used as catalyst.

Certain synthesized substances have the particular characteristics of high molecule content compounds.

Institute of Organic Chemistry of the Faculty of Pharmacy, Beograd

Испитивање домаћих плодова у погледу садржаја витамина „С“¹⁾

од

И. И. Риковског и Р. Бесарића

4. саопштење

1. Плави патлиџан, *Solanum melogena* L., *Solanaceae*, *egg-apple, aubergine, Eierfrucht*

Једногодишња биљка 50—60 см. (па и до 100 см.) висока. Стабљика обично са бодљама, лишће јајасто са дугом петељком, маљаво. Круница љубичаста или плавкаста. Плод јајаст, но некад и лоптаст, дужине 20—30 см., дебео до 10 см., тежине 100—300 гр. (некад и до 1 кгр. , боје љубичасте, тамно пурпурне до црне, но некад и боје слонове кости. Семенке плода жуто-беле, пљоснате, но некад је плод и без семенака. Постојбина плавог патлиџана је вероватно Источна Индија; данас успева по целој Јужној Европи, Блиском Истоку, тропима, где се гаји као поврће. За своју културу ставља доста високе услове.

Плави патлиџан се употребљава у домаћинству као поврће. Сечен у кришке и сушен лети у хладу може се добро конзервисати за зимску употребу.

С обзиром да се плави патлиџан код нас радо употребљава 'за справљање салате (ајвара) а' и других јела, испитан је његов садржај витамина „С“. За анализу узети су дугуљасте плодови, боје у једном случају тамно љубичасте, у другом боје слоноваче, тежине 200—300 гр. Испитивана је засебно покожица плода, засебно меснат део.

1. *Плави патлиџан* боје тамно љубичасте, тежине 285 гр. Реакција расеченог плода на лакмус јасно кисела.

¹⁾ Ова испитивања су извршена 1940/41 год., али услед техничких и других околности нису могла бити до данас објављена.

а) *Покожица плода*. Екстракт ружичасте боје, због чега је примењена „нитробензол метода“. Утврђено је, да се у 1 гр. покожице садржи 0,12 mgr. витамина „С“.

б) *Меснаши део плода*. Екстракт слабо жучкасте боје. Анализом је утврђено, да се у 1 гр. меснате материје садржи 0,084 mgr. витамина „С“.

II. **Плави патлиџан** боје слоноваче, облика краставца, тежине око 200 гр. Реакција пресека плода на лакмус јасно кисела.

а) *Покожица плода*. Екстракт је био ружичасте боје; и у овом случају употребљена је „нитробензол метода“. Анализом је утврђено да се у 1 гр. покожице садржи 0,096 mgr. витамина „С“.

б) *Меснаши део плода*. Екстракт слабо жућкасте боје. Испитивања су показала, да се у 1 гр. меснатог дела плода садржи 0,072 mgr. витамина „С“.

Из предњих података анализе види се, да плави патлиџан, иако радо употребљаван као салата и поврће, садржи релативно мало витамина „С“ (7,2–8,4 mgr. и 100 гр. меснатих делова)¹⁾, но ипак више у покожици него у меснатим деловима.

Глогиње, *Crataegus oxyacantha L., Rosaceae, commun hawthorn, aubépine, Mehlbeere*.

Трновит џбун осредње висине или дрво (до 12 м. високо). Лишће засечено у 3–5–7 режњева, ивицом неједнако зупчато. Цветови у цвастима беле или ружичасте боје, непријатног (на триметиламин) мириса. Привидан плод је јајасто лоптастог облика са остацима круничних листића на врху, дуг до 12 мм., боје црвене (ређе жуте или беличасте) са 2–3 коштице. Успева на сваком земљишту од низије до 1200 м. висине. Распрострањен у Европи почев од Скандинавије па до Средоземног мора. Расте по вртovima, међама, утринама, поред потока итд. Постоји више варијетета као: *C. monogyna*, *C. sanguinea*, *C. coccinea* и др.

У народној а и научној медицини имају знатну примену плодови, цветови и лишће глога. Сам плод важи као маловредносно воће, кога само деца једу. Сасушено месо пло-

¹⁾ А. Палладин наводи у свом Учебнику биологическој химии, Москва 1946 г. свега 3 mgr. витамина „С“ у 100 гр. плода. Одакле потичу ови подаци није познато.

дова додаје се каткад и хлебном брашну. Истуцани плодови и помешани са сладом служе за справљање ракије. Из коштица плодова и лишћа справљен флуидни екстракт од тинктура употребљава се као тоникум за појачање срчане енергије. Пржене коштице плодова служиле су за време прошлих ратова као замена кафе а младо лишће као замена дувана.

У сврху испитивања садржаја витамина „С“ узети су крупнији, дозрели плодови, црвене боје, тежине око 0,9 – 1,0 гр. по комаду. Екстракт добијен из плодова имао је жућкасту боју. Титровање помоћу редоксиндикатора 2,6-дихлорфенол-индофенола вршено је и на „црвено“ (код $pH = 2,5 - 3$) и на „плаво“ (код $pH > 5$).

Анализом је утврђено да се у 1 гр. меснатих делова плода садржи просечне 0,085 мгр. витамина „С“, односно у 100 гр. – 8,5 мгр. витамина „С“.

3. Дафина (маслиница), *Elaeagnus angustifolia* L. *Elaeagniceae*, wild olive tree, *élaeagnée*, *Paradiesbaum*.

Џбун или дрво (до 8 м. висине). Лишће уско, копљасто јајасто, одозго сиво-зелено, одоздо сребрнasto-бело. Цветови двосполни или освојено сполни, споља сребрно-зеленкасти, изнутра као лимун жути. Привидни коштичави плодови слични младим зеленим шљивама или маслинама су црвенкасто-жуте боје са сладећим месом. Плодови садрже и једно уље (*Oleum sanctum*). Постоји неколико варијетета дафине као: *E. orientalis*, *E. argentea* и др. Постојбина дафине је вероватно централна и западна Азија, но успева и у земљама Средоземног базена, у Северној Америци и Аустралији. Пошто су плодови слатки, конзумирају се доста на Оријенту, а и код нас их деца радо једу.

С тог разлога је испитиван њихов садржај витамина „С“. За анализу узети су плодови из вртова околине Београда.

10 плодова теже просечно 9,4 гр. од чега одпада на коштице 3,2 гр. а на покожицу 0,9 гр. Реакција расечених плодова на лакмус је кисела. Екстракт меснатих делова је готово безбојан.

Анализом је утврђено да се у 1 гр. меснатих делова садржи 0,33 мгр. витамина „С“ односно у 100 гр. – 33 мгр. витамина „С“.

Рошчићи (рошћу), *Ceratonia* L. *Leguminosae*, *carob*, *caroube*, *Johanisbrot* (*Bockshorn*).

Дрво обично до 6, највише до 10 метара високо, слично ораху. Лишће кожасто, сјајно, увек зелене. Безлисни цветови су сложени у грозд или маце, једносполни; плодови су махуне дужине 10—20 см., ширине око 2 см., пљоснате, квргаве често као рог савијене, боје мрко-љубичасте. Махуне садрже мекану слатку, доцније очврслу срж са много мркосјајног семена. Од култивисаних врста познате су: *var latissima R.* и *var. siccata R.* Постојбина рошчића је Сирија и Арабија. На Кипру се налазе читаве шуме овог дрвета. Иначе успева по целој јужној Европи а на Балкану у Далмацији и то до висине од 600 м, Први плодови долазе тек после 20 година; беру се недозрели и стављају на сунце да прођу кроз извештај процес ферментације. Употреба рошчића је доста опсежна. С обзиром на њихову слатку срж деца их радо једу као послатицу. У Сирији и Палестини служи као важна сточна храна. Осушене, пржене и самлеване махуне служе као добар сурогат кафе.

У фармацији су рошчићи официнелни као *Siliquae dulces* или *Fructus ceratoniae*. Декокт њихов се употребљава против катаралних инфекција; згуснут сок плодова познат је под именом „кафтан мед“. Семење (пљоснато, тврдо) служи као тара за ваге а и за добијање биљне гуме трагасола.

Хемиски састав махуна (из 10 анализа) је следећи: воде 15%, азотних материја 5,86%, масти 1,28%, безазотних екстрактивних материја (нарочито шећера поред пектина и штавних материја) 68,9%, целулозе 6,3%, пепела 2,53%, а сел тога и око 1,3% слободне наслачне киселине.

За испитивање садржаја витамина „С“ узети су млевени рошчићи, који су за време прошлог рата продавани као „кафа са шећером“.

Резултат анализе је: у 1 гр. материје садржи се 0,20 мгр. витамина „С“, или у 100 гр. — 20 мгр. витамина „С“.

С обзиром, да није познато колико је дуго материјал лежао на слагалишту, анализа може послужити као тачан приказ садржаја витамина „С“ само у рошчићима таквим какви су дошли на анализу. Да би се пак добио веран приказ динамике витамина „С“ у рошчићима, требало би најпре извршити анализу свеже убраних плодова, затим оних који су тек прошли кроз фазу ферментације и најзад махуна које се добијају у трговини.

5. Вучац, *Lycium helmsifolium* Mill. (= *L. vulgare*), *Solanaceae*, box-thorn, lyciet, Gemeiner Bocksborn.

Џбун 1—3 м. висок са границама дугим, шибличастим, на ниже повијеним, са трновима но и без њих. Лишће дугуљасто, цветићи појединачни или по 2-3 сложени у пазухе листа, боје љубичасте. Плод бобице издуженог облика, кармин црвене боје (ређе жућкасте). Плодови су сочни са пуно семења, укуса сладећенагорког, неупотребљиви за јело. Вучац је распрострањен у Средоземном базену, средњој Европи и Азији. Расте по видовима, двориштима итд. нарочито на песковитом земљишту. Постоји више варијетета као: *var. lanceolatum*, *var. subglobosum* и др.

10 плодова крупнијих теже 5,9 гр. док исти број ситнијих свега 2 гр. За анализу узети су помешани (крупнији и ситнији) цели плодови, тј. сок са семењем и покожицом заједно. Реакција сока на лакмус је јасно кисела.

Титровањем је утврђено, да 1 гр. плодова садржи просечно 0,055 мгр. витамина „С“ (у једном случају 0,033 мгр. а у другом 0,078 мгр.), односно у 100 гр. око 5,5 мгр. витамина „С“.

6. Трњине, *Prunus spinosa* L., *Rosaceae*, sloe, prune sauvage, *Schlehe*.

Густо рачваст трновит ябун, висок 1—3 м. Лишће обрнуто јајасто или елиптично. Цветићи бели, појединачни. Плод лоптаст, 10—15 мм у пречнику, црн са плавим пругама; месо плода зелено, испочетка кисело-опорог, доцније сладећег укуса, са коштицом која се тешко одваја од меса. Постоји више варијетета као: *var. vulgaris*, *macrocarpa*, *dasyphylla* и др. Џбун егзистира просечно око 40 година (изузетно и до 80 година).

Распрострањеност од Ирана и Кавказа до западног Средоземног базена, а на северу до Шведске. Успева по сунчаним, стеновитим падинама, осипима, по оградама између њива и винограда итд., од низије па све до 700 м. висине, а у Алпима и до 1500 м. висине. Трњине (плодови) као и цветови и лишће налазе примене у лекаству, нарочито народном, још од најстаријих времена. Чај из плодова употребљава се против пролива и дизентерије. Из плодова, шећера и ракије справља се вино (вино ди прунгола), или

се плодови изгњече, помешају са шећером и остаје да превру, а потом дестилишу, при чему се добија добра ракија.

За анализу убрани су потпуно зрели плодови (половином новембра) из вртова околине Београда. Реакција плодова на лакмус је кисела. Просечна тежина појединог плода је око 1 гр. На мекане делове (месо и покожица) плодова отпада 82%, док коштице износе 18% тежине плодова. У сврху испитивања одмерено је 10 гр. (11 плодова), исти измуљани у порцуланском авану и кувани 10 мин. у 0,2% раствору сирћетне киселине у струји угљен-диоксида. Боја екстракта била је као малина црвена, због чега је примењена при титровању „нитробензол метода“.

Титровањем је утврђено, да 1 гр. целог плода садржи 0,048—0,056 мгр. витамина „С“, односно у 100 гр. плодова садржи се 4,7—5,6 мгр. витамина „С“. Рачунајући на мекане делове плода (месо са покожицом) у 1 гр. садржи се 0,056 до 0,068 мгр. витамина „С“, или у 100 гр. садржи се 5,6 до 6,8 мгр. витамина „С“.

На крају дајемо малу таблицу из које се прегледно види садржај витамина „С“ у 100 грама испитиваних плодова:

П л о д о в и	мгр. витамин „С“ у 100 гр.
Плави патлиџан	7,8—8,4
Глогњџе	8,5
Ропчић	20
Вучац	5,5
Трњине	5,6—6,8
Дасинина	33

ИЗВОД

Испитани су домаћи плодови у погледу њиховог садржаја витамина „С“, у којима, према расположивој литератури,

није испитиван тај витамин. Ова испитивања обухватају: плави патлиџан, глогиње, дафине, рошчиће, вучац и трњине.

Испитивања су вршена методом по J. Tillmans-у са редоксиндикатором 2,6-дихлорфенолиндофенолом.¹⁾ При том је утврђено, да сви испитивани плодови садрже витамин „С“ но у релативно малој количини, просечно испод 0,1 mgr. у 1 гр. односно испод 10 mgr. витамина „С“ у 100 гр. меснатог дела плода. Изузетак чине рошчићи са 0.2 mgr. и дафине са 33 mgr. витамина и 1 гр., односно рошчићи са 20 mgr. и дафине са 33 mgr. витамина „С“ у 100 гр. меснатог дела плода. Према томе, у недостатку бољих плодова, и ова два последња могу се користити (нарочито код деце) као снабдевач витамина „С“.

Хемиска лабораторија Пољопривредно-шумарског факултета Универзитета у Београду.

Примљено новембра 1948

SUMMARY

Research of vitamin „C“ content in some indigenous fruits.

4 th Publication.

by

I. I. Rikovski and R. Bessaritch

For these investigations fresh fruits were taken such as: egg-apple (Solanum melogena L.), commun hawthorn (Crataegus oxyacantha L.), wild olive tree (Elaeagnus angustifolia L.), carob (Ceratonia siliqua L.), bex-thorn (Lycium vulgare Mill.) and sloe (Prunus spinosa L.) their vitamin „C“ content being hitherto unknown.

The analysis have shown, that all above-mentioned fruits contain vitamin „C“, but in small quantities — generally up to 0,1 mgr vitamin „C“ pro 1 gr. fruit flesh. Exceptions are: fruits of the wild olive tree and carob, the former containing 0,33

¹⁾ Z. f. Unters. Lebensmittel 54, 33 (1927).

mgr. the latter 0,2 mgr. vitamin „C“ pro 1 gr. fruit flesh and can be used consequently, in absence of better fruits, especially for children, a source of vitamin „C“ giver.

J. Tillman's method with 2,6-dichlorphenolindophenol was used as the analytical method for the determination of vitamin „C“.

Chemical laboratory of the Faculty of Agriculture and Forestry, University of Belgrade

Received on November 1948

L I T E R A T U R A

- 1) Hegl, *Illustrierte Flora von Mitteleuropa* (1938); 2) Brockhaus, *Handbuch des Wissens* (1935); 3) Гостушки, *Лечение болести лековитим биљем* (1941).

**Утицај смеше магнезијумхлорида, односно
калцијумхлорида са хлороводоничном
киселином на лечење балсама црног бора**

од

С. Д. Радосављевића и М. М. Дудића

Као што је познато зарезивањем, рањавањем одраслих борових стабала дрво се постиже на лечење балсама, који се скупља у прикаченим судовима од глине и доцније прерађује углавном у два важна индустриска производа: терпентинско уље и колофонијум. Пре овог рата оба производа увожена су из иностранства и постојали су само ту и тамо (Македонија) напори да се из домаћих борова добије балсам. Са послератним развитком индустрије код нас, јавља се потреба да се што пре приступи искоришћењу домаћих борова и у ту сврху, почев од фебруара 1948 год., на територији Србије вршене су припреме за почетак смоларења на подручју Маљена и Златибора. У вези са овим покушајима смоларења стављено нам је у задатак да свестрано испитамо разне начине зарезивања, погодан размак између два узастопна зареза и утицај хемиских надражајућих сретстава на повећање лечења балсама. У ту сврху организовано је на Маљену смоларско огледно поље „Дивчибаре“.

Основне поставке нашег задатка биле су:

1) Испитати дејство већ познатих начина зарезивања (француски, немачки и аустриски) на принос балсама и наћи најпогоднији размак између два узастопна зареза.

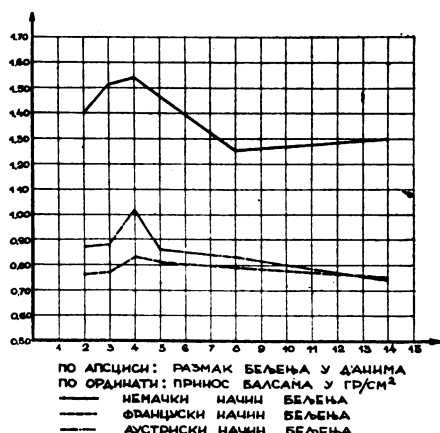
Испитати утицај 25% хлороводоничне киселине (као надражујућег сретства које је до сада показало најбоље резултате) и применити још неке, потпуно нове комбинације.

Огледно поље је обухватило око 2000 стабала црног бора, на надморској висини од 800—1000 м., подељених у две експозиције: северну и јужну. Припремни радови тј. обележавање стабала, „орумењавање“ (скидање грубе коре на

месту на коме ће се вршити зарезивање, и постављање глинених лончића са сливницима извршено је у рано пролеће тако да се са „бељењем“ (зарезивањем) отпочело, са малим закашњењем, 22 маја.

Примена познатих начина зарезивања и налажење најпогоднијег размака између два зареза (учестаност бељења)

Овај део испитивања обухватио је око 1000 стабала подељених у две експозиције (по 500) и 18 група, тако да је половина стабала сваке групе припадала северној експозицији, а друга половина јужној. Примењен је француски, немачки и аустриски начин бељења и то са размаком 2, 3, 4, 5, 8 и 14 дана. Скупљање и мерење излученог балсама вршено је у три маха: 15 јуна, 2 септембра и 2 новембра. Ма да је скупљање нормално требало да се изведе после сваког зарезивања, услед недостатка људства начињен је већи размак, што је имало као последицу само мањи проценат терпетинског уља у балсаму али није утицало на упоредност резултата. Мерење је вршено на доброј техничкој вази са тачношћу од 1 гр; при томе је мерена укупна количина једне групе одвојено по експозицијама. Као мерило за



Сл. 1

процењивање вредности једне методе, односно повољног размака зарезивања, узимали смо принос по јединици зарезане површине, водећи при томе рачуна о просечном пречнику стабала и просечној ширини беленица (зарезана површина). Резултати добивени овим огледима сложени су у следећој табели.

Из резултата сложе-
них у таб. 1 може одмах
да се запази да највећи принос по јединици површине даје немачки начин бељења, што се испољава нарочито при поређењу са аустриским начином, јер у оба случаја имамо скоро подједнаку ширину беленице. Као најпогоднији размак

Таб. 1

Редни број сакупљања	Северна експозиција			Јужна експозиција			Збир	Број беленица	Процена шигина беленица	Процена пречник стабала	Укупна површина беленица	Принос по појединачној вршине гр/см²	
	I	II	III	I	II	III							
Француски начин смоларења принос у гр.	2	7.120	6.200	7.720	7.300	8.920	6.440	43.300	109	9,7	25,8	56.083	0,76
	3	4.790	5.840	5.020	7.320	5.860	4.440	33.270	109	9,6	25,4	43.322	0,77
	4	4.990	7.500	5.970	6.620	6.450	7.360	38.890	108	9,2	25,3	46.380	0,83
	5	600	1.650	1.000	273	1.050	1.110	5.673	24	9,2	26,5	7.125	0,81
	8	152	930	530	268	970	770	3.620	19	9,1	25,0	4.540	0,79
	14	288	940	880	154	340	330	2.932	18	9,3	26,3	3.880	0,75
Немачки начин смоларења принос у гр.	2	12.480	13.620	8.540	14.110	14.530	9.090	72.370	108	15,5	26,1	51.934	1,40
	3	14.040	13.260	6.610	14.870	13.800	6.960	69.540	108	16,2	25,9	46.039	1,51
	4	10.580	9.970	7.690	11.200	12.140	10.150	61.730	108	15,4	25,3	39.987	1,54
	5	742	2.040	1.430	536	1.880	1.430	8.058	16	15,6	24,6	5.519	1,46
	8	405	980	750	515	1.190	660	4.500	15	15,0	25,0	3.587	1,25
	14	441	1.360	980	814	1.870	1.320	6.785	23	14,4	25,1	5.215	1,30
Аустријски начин смоларења принос у гр.	2	10.760	10.490	10.360	9.490	10.370	7.250	58.720	108	15,0	26,0	69.817	0,87
	3	8.990	12.460	7.610	9.420	9.310	5.910	53.700	108	15,1	25,9	60.976	0,88
	4	7.580	9.980	8.330	7.650	9.360	8.140	51.040	108	15,2	25,1	49.678	1,02
	5	601	1.750	1.040	720	2.400	1.750	8.261	22	14,3	25,0	9.504	0,86
	8	326	1.260	1.090	388	1.190	900	5.154	20	15,2	24,4	6.145	0,83
	14	296	620	770	313	1.010	760	3.769	20	14,7	26,9	5.060	0,74

Табела I. Француски начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 4 – 822 северна експозиција Од 131 – 885 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,0 см. Просечна ширина беленица 9,6 см.						Од 22 – 777 северна експозиција Од 87 – 903 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,4 см. Просечна ширина беленица 10,0 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
4	36	90	190	316	369	22	25	90	80	195	400
138	35	100	110	245	248	85	80	330	170	580	306
210	25	90	100	215	390	156	50	140	90	280	350
350	120	330	140	590	370	299	43	200	180	423	330
489	33	60	70	163	360	366	13	80	60	153	304
626	52	100	100	252	272	507	10	50	40	100	330
694	62	200	70	332	261	644	103	360	270	733	306
762	70	280	160	510	350	711	125	250	210	585	385
822	4	80	70	154	352	777	–	160	100	260	390
131	36	290	190	516	495	87	60	170	160	390	350
199	14	60	70	144	270	215	30	160	70	260	418
264	88	110	80	278	315	278	23	160	70	253	230
329	42	130	90	262	300	347	15	130	40	185	288
400	83	220	190	493	350	418	65	180	130	375	297
468	25	110	80	215	288	484	52	110	280	442	352
672	35	200	150	385	300	551	23	130	60	213	360
743	11	160	140	311	333	621	45	110	200	355	360
885	37	70	126	233	308	689	13	100	120	233	340
						761	10	40	50	100	300
						903	63	160	130	353	350
Збир	808	2680	2126	5614	5931	Збир	848	3110	2510	6468	6746
Просечно гр./см ² 0,94						Просечно гр./см ² 0,95					

столарења. Белење на 5 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 174 – 855 северна експозиција Од 101 – 849 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,0 см. Просечна ширина белиница 10,0 см.						Од 52 – 873 северна експозиција Од 55 – 867 јужна експозиција Просечан пречник стабала 26,5 см. Просечна ширина белинице 9,2 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
174	65	190	130	385	363	52	42	150	90	282	320
246	100	270	180	550	320	120	70	110	120	300	224
454	70	170	180	420	380	263	15	100	100	215	270
524	5	80	120	205	340	333	19	160	120	299	296
662	36	190	90	316	396	402	3	10	20	33	315
728	60	120	150	330	306	472	30	190	—	220	320
794	60	100	120	280	400	541	40	160	110	310	360
855	30	100	120	250	296	608	58	180	120	358	320
101	50	180	120	350	330	676	—	80	50	130	224
165	25	80	70	175	350	745	18	140	70	228	315
232	45	110	80	235	350	807	20	100	40	160	243
294	62	90	60	212	330	873	285	270	160	715	378
365	132	230	190	552	340	55	10	30	60	100	216
434	69	130	120	319	360	116	17	100	140	257	297
502	28	220	190	438	350	183	45	220	130	395	288
569	35	100	90	225	330	248	60	170	130	360	315
639	37	150	140	327	370	311	22	60	70	152	260
707	30	140	290	460	360	450	12	30	60	102	225
849	25	170	100	295	300	520	10	80	40	130	280
						587	12	90	30	132	320
						656	50	110	130	290	320
						725	30	80	70	180	225
						796	—	80	160	240	360
						867	5	30	50	85	234
Збир	964	2820	2540	6324	6571	Збир	873	2730	2070	5673	6925
Просечно гр./см ² 0,96						Просечно гр./см ² 0,81					

Табела II. Француски начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 5 – 695 северна експозиција Од 200 – 886 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,0 см. Просечна ширина беленица 9,2 см.						Од 23 – 839 северна експозиција Од 22 – 904 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,5 см. Просечна ширина беленица 9,5 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
5	27	70	50	147	279	23	98	240	130	468	270
139	45	40	70	155	260	157	25	150	110	285	280
211	37	90	160	287	207	300	25	220	—	245	234
282	60	70	160	290	306	367	65	150	110	325	250
351	123	220	230	573	300	438	45	50	40	135	216
421	40	50	70	160	240	712	20	70	70	160	192
627	33	80	30	143	184	778	60	100	120	280	252
695	60	190	100	350	216	839	95	240	270	605	267
200	24	40	30	94	280	22	55	70	90	215	225
265	50	330	140	520	280	88	34	50	50	134	264
330	68	80	20	168	280	147	20	120	70	210	234
401	67	60	70	197	200	216	60	50	60	170	176
469	—	150	80	230	290	279	37	80	60	177	200
673	90	110	70	270	279	348	91	110	80	281	225
744	50	20	40	110	252	419	65	230	150	445	225
815	4	0	20	24	225	485	12	40	20	72	243
886	26	60	70	156	279	552	33	50	80	163	300
						690	65	150	160	375	288
						762	57	70	60	187	198
						832	—	170	40	210	252
						904	2	20	40	62	216
Збир	804	1660	1410	3874	4357	Збир	964	2430	1810	5204	5001
Просечно гр/см ² 0,88						Просечно гр/см ² 1,04					

сложарења. Бељење на 8 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 104 – 856 северна експозиција Од 40 – 922 јужна експозиција Просечан пречник стабла 25,1 см. Просечна ширина беленица 9,4 см.						Од 121 – 874 северне експозиције Од 184 – 868 јужна експозиција Просечан пречник стабла 25,0 см. Просечна ширина беленица 9,1 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
104	60	140	80	280	240	121	21	100	50	171	280
175	70	190	60	320	234	264	25	110	80	215	270
247	26	130	110	266	234	334	—	210	130	340	280
316	10	60	10	100	234	403	12	50	50	112	216
385	—	150	70	220	252	542	20	160	40	220	234
455	41	120	110	271	260	677	—	50	20	70	216
525	57	130	90	277	260	746	15	40	60	115	208
591	50	110	20	180	234	808	7	70	10	8	225
663	60	120	10	190	300	874	52	140	90	282	224
729	30	30	70	130	192	184	35	90	10	135	216
795	131	180	120	431	230	312	20	50	90	160	240
856	95	140	60	295	270	383	35	160	90	285	240
40	137	270	150	557	270	457	10	70	70	150	232
102	19	60	40	119	297	521	33	70	80	183	216
166	105	210	160	505	234	588	40	100	140	280	230
366	32	40	50	122	220	657	0	20	30	50	250
570	18	50	60	128	300	726	60	160	130	350	198
640	60	100	210	370	315	794	35	190	120	345	250
708	32	70	70	172	225	866	—	60	10	70	315
779	30	100	100	230	243						
850	32	50	50	132	200						
922	93	190	150	433	240						
Збир	1188	2670	1950	5808	5484	Збир	420	1900	1300	3620	4540
Просечно гр см ² 1,06						Просечно гр см ² 0,79					

Табела III. Француски начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 6 – 890 северна експозиција Од 72 – 887 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,0 см. Просечна ширина беленица 9,7 см.						Од 158 – 840 северна експозиција Од 23 – 905 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,6 см. Просечна ширина беленица 9,5 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
6	5	80	30	115	250	158	95	250	140	485	250
140	18	40	30	88	220	230	35	90	40	165	230
212	20	20	50	90	189	301	62	110	110	282	297
352	—	240	100	340	220	368	12	40	30	82	207
422	47	70	80	197	288	439	10	60	40	110	216
491	5	0	20	25	180	646	22	100	60	182	200
628	14	50	20	84	234	713	10	40	50	100	220
696	55	60	30	145	207	779	80	140	180	400	240
890	0	10	10	20	280	840	32	90	60	182	225
72	20	50	60	130	220	23	105	100	80	285	198
331	66	130	60	256	230	148	45	70	80	195	230
402	68	90	60	218	200	217	20	10	30	60	198
606	77	340	200	617	180	280	30	230	60	320	180
674	105	130	140	375	250	349	25	70	30	125	189
745	110	100	100	310	180	420	108	160	210	478	230
816	40	170	50	260	220	486	8	30	20	58	198
887	16	50	80	146	180	553	13	40	20	73	180
						623	80	160	140	380	230
						691	5	20	30	55	250
						763	10	10	20	40	180
						833	57	40	60	157	176
						905	23	90	60	173	240
Збир	666	1630	1120	3416	3728	Збир	887	1950	1550	4387	4764
Просечно гр/см ² 0,91						Просечно гр/см ² 0,92					

својарста. Белогне на 14 дана

III. 25%, HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 37 – 857 северна експозиција Од 167 – 851 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,6 см. Просечна ширина белевница 9,8 см.						Од 54 – 875 северна експозиција Од 185 – 869 јужна експозиција Просечан пречник стабала 26,3 см. Просечна ширина белевница 9,3 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
37	61	130	70	261	250	54	20	110	70	200	243
176	48	40	40	128	198	122	2	40	60	102	220
248	58	110	120	288	324	265	30	100	20	150	240
317	63	110	120	293	230	335	50	140	100	290	220
386	25	110	60	195	225	474	22	110	70	202	176
456	17	70	60	147	288	543	23	40	60	123	176
592	55	170	110	335	275	610	45	100	70	215	189
664	33	70	20	123	240	678	62	–	210	272	153
730	35	40	30	105	176	747	29	70	70	169	240
796	55	240	130	425	220	809	–	150	90	240	207
857	113	110	120	343	260	875	5	80	60	145	260
167	58	30	60	148	240	185	65	120	90	275	250
367	67	110	50	227	253	384	6	20	30	56	220
504	213	240	160	613	171	452	18	50	50	118	180
571	10	60	90	160	200	589	15	20	20	55	240
641	10	50	50	110	216	727	15	60	90	165	189
709	18	90	80	188	252	798	15	30	30	75	297
780	76	200	90	366	200	869	20	40	20	80	180
851	1	30	4	71	225						
Збир	1016	2010	1500	4526	4443	Збир	442	1280	1210	2932	3880
Просечно гр/см ² 1.02						Просечно гр/см ² 0,75					

Табела IV. Немачки начин.

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 74 – 894 северна експозиција Од 9 – 891 јужна експозиција Просечан пречник стабала 27,1 см. Просечна ширина беленица 16,2 см.						Од 91 – 844 северна експозиција Од 27 – 909 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,5 см. Просечна ширина беленица 15,3 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
74	190	490	320	1000	544	91	25	160	80	265	272
144	85	260	230	575	336	162	215	370	360	945	510
216	148	400	200	748	306	234	126	420	170	716	352
287	253	470	240	963	322	372	97	240	180	517	448
356	240	570	400	1210	306	443	45	410	160	615	420
426	121	430	290	841	414	512	65	320	140	525	504
495	65	240	20	325	414	579	156	500	290	946	420
562	60	220	150	430	378	650	55	210	130	395	325
632	—	270	90	360	322	717	242	430	250	922	336
767	70	400	230	700	391	783	—	490	480	970	493
827	248	430	240	918	360	844	48	170	180	398	400
894	85	450	450	985	493	27	67	240	170	477	322
9	100	520	330	950	312	152	40	190	160	390	384
75	115	420	280	815	432	284	115	380	225	720	375
204	205	530	260	995	494	353	130	310	280	720	384
268	95	260	100	455	294	424	155	500	460	1115	368
406	57	220	150	427	400	490	40	170	150	360	260
474	75	170	110	355	336	627	290	590	300	1180	375
540	75	140	130	345	280	695	80	320	190	590	375
610	110	420	180	710	224	766	60	200	180	440	345
749	56	190	150	396	374	837	105	340	290	735	210
820	110	570	320	1000	345	909	228	340	220	788	210
891	20	80	80	180	380						
Збир	2583	8150	4950	15683	8457	Збир	2384	7300	5045	14729	8088
Просечно гр/см ² 1,85						Просечно гр/см ² 1,82					

смањена. Белене на 5 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						Контролни оглед					
Од 40 – 861 северна експозиција Од 45 – 927 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,9 см. Просечна ширина беленица 15,6 см.						Од 58 – 879 северна експозиција Од 60 – 873 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,6 см. Просечна ширина беленица 15,6 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
40	280	550	480	1310	459	58	117	240	170	527	294
109	118	360	270	748	425	120	93	250	100	443	285
252	185	610	430	1225	504	198	226	450	310	986	304
321	72	440	280	792	459	339	190	270	190	650	325
390	320	920	500	1740	476	614	93	300	210	603	300
460	75	220	180	475	296	682	23	130	110	263	280
734	47	150	110	307	384	879	—	400	340	740	456
799	310	400	290	1000	390	60	84	160	90	334	285
861	145	310	230	685	425	189	110	140	230	480	234
45	140	510	360	1010	368	317	85	180	90	355	360
171	30	150	110	290	330	388	90	160	140	390	400
237	84	340	230	654	360	593	50	280	150	480	432
299	214	400	400	1014	299	661	22	250	240	512	450
438	152	510	400	1062	345	731	45	110	100	255	266
508	8	170	90	268	234	802	—	430	210	640	464
575	129	490	320	939	400	873	50	170	180	400	384
645	155	470	210	835	364						
713	165	570	260	995	408						
784	—	210	120	330	368						
855	100	240	150	490	315						
927	135	450	420	1005	336						
Збир	2864	8470	5840	17174	7945	Збир	1278	3920	2860	8058	5519
Просечно гр/см ² 2,16						Просечно гр/см ² 1,46					

Табела V. Немачки начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 11 – 895 северна експозиција Од 10 – 892 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,9 см. Просечна ширина беленица 15,3 см.						Од 27 – 845 северна експозиција Од 28 – 910 јужна експозиција Просечан пречник стабала 26,2 см. Просечна ширина беленица 15,7 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
11	87	280	220	587	270	27	40	170	160	370	285
75	83	230	110	423	285	92	37	230	90	357	255
145	93	300	170	563	252	163	100	240	250	590	272
217	10	60	60	130	240	306	66	100	90	256	288
288	50	90	170	310	240	373	125	230	100	455	270
357	160	100	120	380	238	444	168	160	90	418	228
496	100	160	70	330	272	513	78	270	80	428	323
633	158	250	150	558	224	580	210	520	300	1030	289
700	35	60	170	265	255	651	30	—	380	410	272
768	80	300	100	480	285	718	85	170	90	345	270
828	140	370	220	730	270	784	97	290	80	467	272
895	109	330	270	709	320	845	59	170	10	239	270
10	190	290	260	740	304	28	110	260	170	540	255
76	116	140	140	396	256	92	103	190	160	453	255
205	115	180	180	475	288	153	295	660	590	1545	272
336	80	200	150	430	210	285	162	490	210	862	224
407	107	160	90	357	272	354	140	190	140	470	224
475	—	350	100	450	195	425	160	390	250	800	306
541	186	250	160	596	224	491	104	320	120	544	240
611	—	240	150	390	195	558	220	420	80	720	324
679	10	150	120	280	288	628	20	50	60	130	240
750	110	240	190	540	300	696	100	240	270	610	255
821	215	430	440	1085	240	767	94	90	40	224	210
892	47	130	190	367	304	838	112	210	—	322	289
						910	75	530	480	1085	240
Збир	2281	5290	4000	11571	6227	Збир	2790	6590	4290	13670	6628
Просечно гр/см ² 1,86						Просечно гр/см ² 2,06					

-своларена. Белене на 8 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 41 - 862 северна експозиција Од 46 - 928 јужна експозиција Просечан пречник стабла 25,8 см. Просечна ширина беленица 15,7 см.						Од 340 - 880 северна експозиција Од 318 - 874 јужна експозиција Просечан пречник стабла 25,0 см. Просечна ширина беленица 15,0 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
41	380	490	300	1170	289	340	58	200	100	358	247
110	115	200	200	515	320	479	30	100	130	260	195
253	121	360	170	651	256	547	70	200	110	380	266
322	81	190	120	391	270	615	103	220	230	553	272
461	45	120	180	345	238	683	27	70	60	157	224
531	106	250	220	576	225	751	70	40	30	140	238
597	75	180	170	425	288	880	47	150	90	287	255
667	156	330	190	676	288	318	41	60	40	141	195
735	137	580	230	947	320	389	160	330	60	550	285
862	68	170	130	368	255	457	107	150	100	357	240
46	58	190	280	528	270	594	35	90	90	215	272
106	67	190	190	447	288	662	42	130	90	262	240
172	63	670	310	1043	384	732	45	70	60	175	195
300	197	300	470	967	224	803	63	130	70	263	208
372	47	200	140	387	210	874	22	230	150	402	255
439	122	170	180	472	272						
509	195	320	240	755	272						
576	369	450	350	1169	320						
646	-	390	220	610	240						
714	221	400	210	831	240						
854	140	500	330	970	256						
928	150	190	100	440	221						
Збир	2913	6840	4930	14683	5946	Збир	920	2170	1410	4500	3587
Просечно гр/см ² 2,47						Просечно гр/см ² 1,25					

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 12 - 896 северна експозиција Од 11 - 893 јужна експозиција Просечан пречник стабла 25,0 см. Просечна ширина беленица 14,4 см.						Од 93 - 846 северна експозиција Од 29 - 911 јужна експозиција Просечан пречник стабла 23,2 см. Просечна ширина беленица 15,5 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
12	147	280	110	537	224	93	40	100	100	240	240
76	134	210	130	474	210	236	125	210	160	495	168
146	50	120	80	250	192	307	155	190	110	455	210
218	25	80	50	155	210	445	118	270	170	558	204
289	9	220	70	299	196	581	148	270	180	598	289
428	120	280	180	580	256	652	48	180	110	338	210
497	150	390	180	720	224	719	175	420	240	835	240
564	180	190	240	610	285	785	97	180	160	437	210
634	150	290	120	560	247	846	100	350	180	630	224
701	115	420	160	695	168	29	105	220	120	445	240
769	125	320	280	725	289	93	15	90	80	185	169
829	156	120	150	426	238	154	145	340	330	815	182
896	105	-	70	175	210	222	102	170	100	372	165
11	20	280	290	590	210	286	55	200	100	355	196
77	48	140	80	268	210	355	40	90	90	220	225
136	200	420	150	770	210	426	180	250	160	590	195
206	70	70	70	210	210	492	40	120	80	240	196
408	65	190	190	445	210	629	126	100	140	366	225
476	90	280	270	640	210	697	70	200	140	410	225
542	138	300	120	608	221	768	57	110	160	327	182
751	38	150	80	268	225	839	99	140	100	339	240
822	78	100	70	248	210	911	90	160	110	360	196
893	55	130	100	285	272						
Збир	2318	4980	3240	10538	5137	Збир	2130	4360	3120	9610	4631
Просечно гр/см ² 2,05						Просечно гр/см ² 2,07					

својарења. Бележе на 14 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂							IV. Контролни оглед						
Од 42 - 863 северна експозиција Од 47 - 929 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,5 см. Просечна ширина бележица 14,4 см.							Од 60 - 881 северна експозиција Од 121 - 875 јужна експозиција Просечан пречник стабала 5,1 см. Просечна ширина бележица 14,4 см.						
Број бележ.	Сакупљено у гр.			36вр у гр.	Радна површ. см ²	Број бележ.	Сакупљено у гр.			36вр у гр.	Радна површ. см ²		
	I	II	III				I	II	III				
42	93	120	60	273	144	60	30	70	50	150	240		
111	82	250	220	552	240	128	30	90	50	170	195		
182	130	160	80	370	196	200	20	120	140	280	234		
254	100	230	180	510	272	271	58	200	100	358	238		
323	136	20	220	616	208	341	33	70	30	133	216		
392	45	190	120	355	195	410	27	100	80	207	240		
462	20	160	150	330	168	548	20	130	90	240	225		
532	145	250	240	635	196	616	30	150	110	290	270		
668	40	180	90	310	156	684	43	90	60	193	182		
736	50	120	70	240	256	752	10	90	40	140	210		
863	90	190	180	460	238	813	103	140	130	370	240		
47	40	350	290	680	240	881	40	110	100	250	224		
107	128	190	170	488	210	121	47	120	80	247	210		
173	400	410	400	1210	289	254	58	150	110	318	224		
301	40	180	80	300	195	319	110	150	140	400	224		
373	87	150	150	387	238	390	107	180	160	447	238		
440	190	220	110	520	224	458	57	100	80	237	208		
510	-	290	130	420	208	526	115	210	160	485	225		
547	48	310	110	468	255	595	60	120	70	250	225		
647	55	130	80	265	156	663	65	130	90	285	210		
715	172	370	400	942	224	733	100	200	110	410	285		
786	86	170	110	366	208	804	-	230	140	370	182		
857	220	410	200	830	208	875	105	280	180	565	270		
929	108	240	190	538	156								
36вр	2505	5530	4030	12065	5080	36вр	1265	3230	2300	6795	5215		
Просечно гр/см ² 2,37						Просечно гр/см ² 1,30							

Табела VII. Аустријски начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 16 – 832 северна експозиција Од 140 – 897 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,3 см. Просечна ширина беленица 15,0 см.						Од 30 – 788 северна експозиција Од 33 – 915 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,3 см. Просечна ширина беленица 14,4 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
16	65	160	120	345	455	30	60	140	160	360	420
150	52	190	100	342	375	168	–	320	110	430	390
222	27	90	80	197	406	240	128	470	330	928	624
431	25	140	90	255	476	309	25	150	10	185	372
501	110	230	120	460	480	449	62	520	300	882	578
568	185	400	360	945	450	518	125	490	360	975	576
638	60	–	250	310	403	584	68	240	90	398	476
705	–	180	120	300	442	722	90	250	20	540	480
772	80	460	330	870	420	788	190	440	290	920	496
832	54	230	130	414	496	33	75	510	360	945	377
140	40	360	220	620	450	159	70	180	210	460	420
273	145	280	250	675	450	226	40	140	120	300	406
341	77	80	50	207	465	289	130	400	200	730	312
412	90	430	230	750	630	359	72	330	360	762	544
480	54	220	220	494	464	430	80	180	150	410	390
615	–	150	140	290	450	496	35	120	90	245	348
683	25	270	210	505	558	563	–	210	120	330	420
755	30	110	100	240	348	633	40	150	140	330	420
826	18	50	50	118	462	701	62	220	240	522	406
897	43	210	170	423	351	772	53	100	90	243	392
						843	55	160	230	445	405
						915	20	40	80	140	434
Збир 1180 4240 3340 8760 9031						Збир 1480 5760 4240 11480 9686					
Просечно гр см ² 0,97						Просечно гр/см ² 1,18					

својарена. Белена на 5 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 46 - 867 северна експозиција Од 111 - 933 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,5 см. Просечна ширина беленица 14,4 см						Од 64 - 816 северна експозиција Од 65 - 879 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,0 см. Просечна ширина беленица 14,3 см					
Број белен.	Сакупљено у гр.			36мр у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			36мр у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
46	120	260	290	610	462	64	65	200	80	345	494
396	10	240	250	500	442	132	80	190	120	390	448
466	50	290	230	570	429	275	27	140	90	257	392
536	58	290	190	538	429	414	52	210	110	372	464
602	103	250	230	583	448	483	-	120	90	210	464
867	70	220	260	550	406	552	85	80	100	265	456
111	136	510	280	926	475	620	63	210	150	423	336
242	-	100	50	150	448	688	60	140	110	310	544
305	40	80	110	230	396	756	60	300	80	440	384
377	60	200	190	450	450	816	109	160	110	379	464
444	73	90	140	303	465	65	35	170	100	305	504
514	65	370	190	625	525	194	45	190	120	355	429
581	105	500	320	925	462	258	38	200	120	358	420
651	25	160	190	375	512	323	81	160	160	401	435
719	65	220	390	675	544	394	115	320	210	645	510
790	135	490	360	982	540	462	65	170	160	395	390
861	125	300	210	635	480	530	88	220	160	468	384
933	152	440	220	812	325	599	40	230	240	510	448
						666	45	110	80	235	315
						737	55	170	120	345	378
						808	58	240	130	428	429
						879	55	220	150	425	416
36мр	1392	5010	4040	10442	8228	36мр	1321	4150	2790	8261	9504
Просечно гр/см ² 1,26						Просечно гр/см ² 0,86					

Табела VIII. Аустријски начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 17 – 833 северна експозиција Од 16 – 898 јужна експозиција Просечан пречник стабла 25,7 см. Просечна ширина беленица 15,2 см.						Од 98 – 789 северна експозиција Од 34 – 916 јужна експозиција Просечан пречник стабла 24,7 см. Просечна ширина беленица 14,8 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
17	102	300	180	582	360	98	76	180	260	516	273
151	55	270	190	515	391	169	57	170	90	317	330
223	28	230	160	418	288	241	137	490	400	1027	360
361	93	130	100	323	260	379	60	180	180	420	264
502	60	110	110	280	300	519	60	250	170	480	304
569	131	250	200	581	357	585	67	160	100	327	270
639	14	170	160	344	320	723	53	130	110	293	325
706	–	250	140	390	315	789	62	210	160	432	285
833	42	290	280	612	336	34	105	190	140	435	294
16	60	240	150	450	315	160	20	50	50	120	345
141	78	250	260	588	300	227	162	230	170	562	300
274	97	210	150	457	304	290	65	150	50	265	391
342	160	340	420	920	435	360	10	80	60	150	210
413	115	310	200	625	345	431	30	80	110	220	352
546	11	60	50	121	234	564	132	200	130	462	304
616	–	200	50	250	299	634	–	100	130	230	420
684	67	150	160	377	322	702	108	150	160	418	364
756	180	60	50	290	285	773	205	230	50	485	336
827	40	190	120	350	324	844	79	130	110	319	320
899	110	150	110	370	300	916	40	80	20	140	286
Збир	1443	4160	8843	8843	6450	Збир	1528	3440	2650	7618	6326
Просечно гр/см ² 1,37						Просечно гр/см ² 1,20					

столарета. Белење на 8 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 47 – 868 северна експозиција Од 112 – 934 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,7 см. Просечна ширина беленица 11,8 см.						Од 65 – 817 северна експозиција Од 126 – 880 јужна експозиција Просечан пречник стабала 21,4 см. Просечна ширина беленице 15,2 см.					
Број белењ.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белењ.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
47	85	140	150	375	312	65	32	110	120	262	396
116	175	360	70	605	345	205	34	70	100	204	289
328	97	200	240	537	280	276	–	320	270	590	266
467	95	380	250	725	180	415	54	200	130	384	280
603	85	230	100	415	300	484	17	80	70	167	228
868	145	360	280	785	352	621	42	110	80	232	330
112	110	140	180	430	360	689	17	100	80	197	285
178	77	220	200	497	360	757	70	110	130	310	342
243	160	200	270	630	285	817	60	160	110	330	374
306	113	170	260	543	300	126	33	30	80	143	273
378	90	270	210	570	300	195	37	70	30	137	350
445	55	140	210	405	336	259	50	160	80	290	320
515	54	150	90	294	275	324	30	170	170	370	315
582	173	240	310	723	360	395	20	80	40	140	300
652	105	280	370	755	252	463	–	50	110	160	260
720	62	170	120	352	252	531	72	150	60	282	224
791	190	230	260	680	544	600	20	60	100	180	300
862	26	50	170	246	294	667	25	90	100	215	396
934	3	20	30	53	364	809	63	240	120	423	308
						880	38	90	10	138	299
Збир	1900	3950	3770	9620	5975	Збир	714	2450	1990	5154	6145
Просечно гр./см ² 1,61						Просечно гр./см ² 0,83					

Табела IX. Аустријски начин

I. 25% HCl						II. 25% HCl + Mg Cl ₂					
Од 18 – 834 северна експозиција Од 17 – 899 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,8 см. Просечна ширина беленица 15,4 см.						Од 32 – 851 северна експозиција Од 35 – 845 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,2 см. Просечна ширина беленица 14,4 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			36вр у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			36вр у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
18	25	80	90	195	252	32	57	140	110	307	252
152	105	190	130	425	266	172	45	120	100	265	294
224	95	170	190	455	272	242	52	180	80	312	288
295	85	200	180	465	323	311	60	220	130	410	208
362	33	120	80	233	240	380	20	80	60	160	342
503	28	70	140	238	252	520	85	200	170	455	285
640	62	170	160	392	256	586	52	160	30	242	238
707	–	40	20	60	288	658	35	210	100	345	224
834	240	300	240	780	320	724	75	220	110	405	210
17	–	270	220	490	266	790	63	120	60	243	224
142	130	150	190	470	304	851	88	320	100	508	224
211	83	170	170	423	266	35	15	40	90	145	176
343	35	130	60	225	320	228	65	170	90	325	320
414	70	150	90	310	320	291	340	240	190	770	300
547	–	440	330	770	285	361	110	200	140	450	270
617	32	110	140	282	300	498	5	90	20	115	224
685	27	150	40	217	272	565	37	120	40	197	182
757	45	70	110	225	270	635	55	80	90	225	255
828	50	100	80	230	252	703	70	230	120	420	320
899	50	100	30	180	285	774	70	140	100	310	168
						845	47	110	100	257	196
36вр	1195	3180	2690	7065	5609	36вр	1446	3390	2030	6866	5200
Просечно гр./см ² 1,25						Просечно гр./см ² 1,32					

столарена. Белене на 14 дана

III. 25% HCl + Ca Cl ₂						IV. Контролни оглед					
Од 48 - 869 северна експозиција Од 113 - 935 јужна експозиција Просечан пречник стабала 25,4 см Просечна ширина беленица 14,7 см.						Од 134 - 818 северна експозиција Од 127 - 881 јужна експозиција Просечан пречник стабала 24,6 см. Просечна ширина беленица 14,7 см.					
Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²	Број белен.	Сакупљено у гр.			Збир у гр.	Радна површ. см ²
	I	II	III				I	II	III		
48	68	140	80	288	252	134	58	100	150	308	304
117	21	130	70	221	304	206	57	90	80	227	252
188	130	180	250	560	288	416	4	30	50	84	240
259	85	190	190	465	300	485	27	100	110	237	240
329	50	160	270	480	234	554	30	30	30	90	204
398	38	160	80	278	270	622	20	50	50	120	224
468	58	120	110	288	272	690	33	120	70	223	224
604	10	100	60	170	224	758	30	100	70	200	304
741	55	300	270	625	288	818	37	-	160	197	176
869	-	160	220	380	255	127	14	40	50	104	234
113	52	180	20	252	320	196	28	50	70	148	208
179	70	130	70	270	300	260	44	20	100	164	256
244	78	220	120	418	280	325	18	90	70	178	340
307	73	130	50	253	280	396	23	100	60	183	272
379	25	110	130	265	252	464	-	90	30	120	210
446	53	120	80	253	255	532	77	140	80	297	270
516	34	120	80	234	228	601	65	90	140	295	289
583	110	220	260	590	240	739	6	80	60	146	252
653	95	180	290	565	306	810	13	210	50	273	306
721	78	100	150	328	252	881	25	100	50	175	255
792	37	240	180	457	252						
863	48	160	90	298	272						
935	72	90	70	232	252						
Збир	1340	3640	3190	8170	6176	Збир	609	1630	1530	3769	5060
Просечно гр/см ² 1,32						Просечно гр/см ² 0,74					

зарезивања, са највећим приносом по јединици површене, за сва три начина јасно се истиче размак од 3 дана, односно белење сваког четвртог дана. Не улазећи на овоме месту у чисто економска разматрања ми само констатујемо ове чињенице проистекле из наших огледа. Да би преглед био јаснији коначни резултати су дати у дијаграму сл. 1.

Утицај 25%-не хлороводоничне киселине и других, нових комбинација на повећање лучења балсама

Покушаји да се надраживањем рањених борових стабала разним хемиским средствима постигне повећање приноса балсама потичу од М. Hesenland-a¹⁾ и његових сарадника Н. Kublun-a²⁾ и Н Spliter-a³⁾, који су у својим докторским дисертацијама овај поступак детаљно разрадили. Да би убрзали спори ток балсама поменути аутори су применили хемиска надражујућа средства као: киселине, базе соли, чисте и растворене у различитим растварачима, затим индиферентне материје, као алкохоле, шећер, етар, терпетинско уље, даље, оксидационе и редукционе материје итд. При овим радовима су утврдили да неке хемиске материје могу да повећају лучење балсама и до 100%. Нарочито добре резултате дала је 25%-на HCl , ако се одмах по зарезивању свежа рана попрска помоћу обичне парфимериске прскалице.

Испитивања која смо ми предузели састојала су се у примени 25%-не HCl под различитим условима, т. при разним начинима зарезивања и различитим размацима између два узастопна зареза. Ма да су поменути аутори ово детаљно разрадили (углавном примењујући нешто измењен немачки начин зарезивања: „Rillenschnittverfahren“), сматрали смо да ове огледе треба поновити на домаћим боровима, примењујући сва три начина зарезивања (француски, немачки и аустриски), пре него што би се ова новина применила при масовном смоларењу.

Поред наведеног испитивања дејства 25%-не HCl , вршили смо напоре и огледе са двома новим, до сада не-испитаним комбинацијама: 25%-на $HCl + MgCl_2$ и 25%-на $HCl + CaCl_2$. Наша мисао била је ова: ако се свеже зарезана рана попрска са 25%-ном HCl , онда надражујуће дејство траје све дотле док се не уклони хлороводонична киселина, било да оде заједно са истеклим балсамом, било да отпари под утицајем спољне топлоте. Тиме што се скрати време

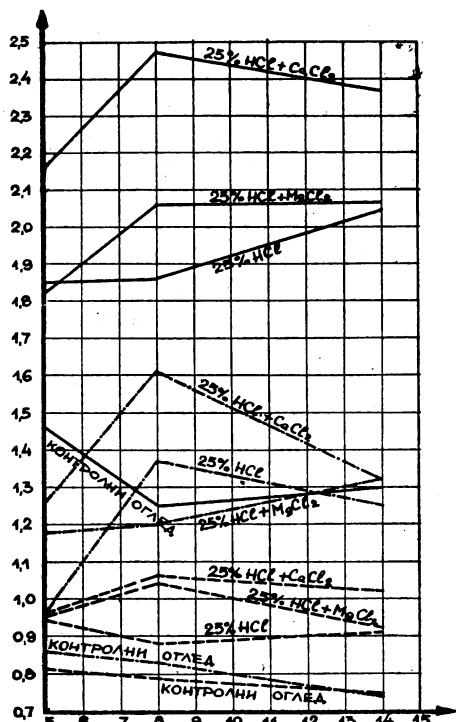
дејства киселине, смањује се и принос. Сматрали смо да ће нарочито губитак отпаривањем под условима нашег поднебља бити велики (жарко лето) и да би се дејство вероватно продужило, ако би додатком неке хигроскопне материја спречили брзо отпаривање хлороводоничне киселине. Из ових разлога 25%-ној HCl додали смо $MgCl_2$, односно $CaCl_2$.

И ова испитивања обухватила су око 1000 стабала подељених у две експозиције и 36 група, тако да је једна половина стабала сваке групе припадала северној експозицији, а друга јужној. Бељење је вршено на три већ поменути начина, а прскање са три раствора: 25%-на HCl (I), 25%-на $HCl + MgCl_2$ (II) и 25%-на $HCl + CaCl_2$ (III). Поред овога увек је по једна група стабала зарезивана на одговарајући начин, али није прскана хемиским средствима, те је служила као контролни оглед (IV). Две нове комбинације прављене су на тај начин што је на 10 литара конц. HCl додат 1 кг MgO , односно на 10 литара конц. HCl додато 1,19 кг CaO . — Прскање је вршено по зарезивању, помоћу прскалице која се састојала из стаклене боце од 250 мл, стаклених цеви и гумене лоптице, а на принципу парфимериске прскалице. Финим распрашивањем постигнуто је подједнако дејство и уштеда у материјалу, тако да количина утрошених хемикалија није износила више од 2 кг на 1 тону балсама.

Служећи се искуством раније поменутих аутора, испитивали смо различите врсте зарезивања и прскања само на три размака и то на 5, 8 и 14 дана. Сакупљање и мерење излученог балсама и у овим огледима вршено је у три маха: 15 до 18 јуна, 24 до 25 августа и 28 до 30 октобра. Мерење је вршено на техничкој вази са тачношћу од 1 гр. При овоме је мерен принос сваког појединог стабла. Као мерило за процењивање једне методе и као мерило упоређења и овом приликом смо узимали принос по јединици зарезане површине, водећи рачуна о просечном пречнику стабала и просечној ширини беленица. Резултати ових огледа дати су у приложених 9 табела. Прегледности ради принос по јединици површине дат је и у дијаграму, сл. 2, на коме су по три тачке (три различита размака бељења) везане правим линијама, како би се донекле добила оријентациона слика.

Из приложених табела и дијаграма јасно се види да се применом надражујућих сретстава знатно повећава принос

балсама, што се испољава при бељењу на сва три начина. Још веће дејство од хлороводоничне киселине показале су две нове комбинације, од којих смеша 25%-не $HCl + CaCl_2$



ПО АПСЦИСИ: РАЗМАК БЕЉЕЊА У ДАНИМА
ПО ОРДИНАТИ: ПРИНОС БАЛСАМА У ГРУСМ²

— НЕМАЧКИ НАЧИН БЕЉЕЊА
--- ФРАНЦУСКИ НАЧИН БЕЉЕЊА
... АУСТРИСКИ НАЧИН БЕЉЕЊА

Сл. 2

даје упадљиво боље резултате, примењена на сва три начина бељења и повећава принос балсама за око 20%, рачунато на принос који се добија прскањем само са 20%-ном HCl . У погледу начина бељења и овде немачка метода даје највећи принос, што је сасвим разумљиво кад се има у виду да олучасто зарезивање одозго на ниже најбоље омогућује задржавање хемиског сретства. Што се тиче најповољнијег размака два узастопна зареза, дијаграм нам показује максимум код осмог дана. Вероватно је да се тај максимум налази нешто даље, те остаје да се још детаљније испита подручје између 8 и 14 дана.

Не улазећи ни овом приликом у чисто економска разматрања ми смо навели чињенице проистекле из наших огледа.

Извод

На домаћем црном бору испитивана је вредност различитих метода смоларења (француска, немачка и аустриска) и најпогоднији размак између два узастопна зареза. Испитивања на око 1000 стабала показала су да најбоље резултате даје немачка метода са учестаношћу бељења од 4 дана.

Даље је испитивано дејство 25%-не HCl , која је препоручена као надражујуће средство које највише повећава принос балсама ако се овом попрска свежа рана. Напоредо су вршена испитивања дејства нових, до сада непримењених комбинација и то 25% $HCl + MgCl_2$ и 25% $HCl + CaCl_2$. Додатак хигроскопних материја $MgCl_2$ и $CaCl_2$ требало је да спречи брзо отпаривање HCl , па тиме да продужи дејство. Огледи извршени на око 1000 стабала показали су :

1) Да се прскањем надражујућим хемиским средствима непосредно по зарезивању знатно повећава лучење балсама, што се слаже са налазима поменутих аутора 1), 2), 3).

2) Да комбинације 25% $HCl + MgCl_2$, односно 25% $HCl + CaCl_2$ дају још боље резултате и да се применом смеше 25% $HCl + CaCl_2$ принос балсама може повећати за око 20%, рачунато на принос који се добије прскањем само са 25% HCl .

3) Да се највећи принос постиже ако се примени немачки начин зарезивања („Rillenschnittverfahren“), ако се при томе свежа рана прска смешом 25% $HCl + CaCl_2$ и ако се зарезивање врши сваки 8 дан.

Захваљујемо овом приликом Мин. шумарства НРС, које је својим средствима омогућило извођење ових радова, а посебну захвалност дугујемо управнику Управе смоларења Животи Мадаревићу који је својим изванредним залагањем и савесним радом омогућио правилан ток огледа на терену.

Београд, Технички факултет, хемиско-технички завод

Примљено децембра 1948 год.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Wirkung einer Mischung von Magnesiumchlorid, bzw. Calciumchlorid mit Salzsäure auf den Harzfluss der Kiefer (Pinus nigra)

von

S. G. Radosavljević und M. M. Dudić

Untersucht wurde die Wirkung von 25% $HCl + MgCl_2$, bzw. 25% $HCl + CaCl_2$ auf die Vermehrung des Harzflusses der Kiefer (Pinus nigra), indem der frische Anriss (nach verschiedenen Anrissverfahren erhalten) mit entsprechenden Mischungen bestäubt wurde. Die Zusetzung von hygroskopischen Chemikalien ($MgCl_2$, bzw. $CaCl_2$) hatte den Zweck das schnelle Verflüchten des HCl zu verhindern und damit seine reizende Wirkung zu verlängern.

Die Ergebnisse dieser Versuche haben gezeigt, dass beide Mischungen bessere Wirkungen hervorbringen als reine 25% HCl und dass man durch Bestäuben mit einer Mischung von 25% $HCl + CaCl_2$ einen um etwa 20% höheren Ertrag gewinnt, als bei Anwendung von 25% HCl .

Als günstigstes Anrisverfahren für die Anwendung chemischer Reizmittel hat sich das etwas veränderte „Rillenschnittverfahren“ erwiesen.

Chemisch-technisches Institut der Techn. Fakultät
der Universität Beograd

Dezember 1948

ЛИТЕРАТУРА:

- 1) M. Hessenland: „Harznutzung in deutschen Wäldern nach einem neuen Verfahren“. — Ang. Chemie 48 (1935), 636; 2). H. Kublun: „Kiefernharznutzung mit chemischen Reizmitteln“. Diss. Königsberg H. H. 1935, Verlag Neumann — Neudamm; 3). H. Splitter: „Ein Weg zur Eigenversorgung Deutschlands mit Naturharzen“, Diss. Königsberg H. H. 1938, Verlag Neumann — Neudamm.

Добијање магнезијумоксида MgO из серпентина

од

Петра Кожухара

Богатство Југославије у магнезиту је велико, али с обзиром на знатну експлоатацију, резерве добрих квалитета ће се изиспсти у извесној догледној будућности. Осим тога рентабилност експлоатације појединих налазишта за сада је још увек релативна с обзиром на њихову удаљеност од саобраћајних линија или на њихову површинску или дубинску појаву.

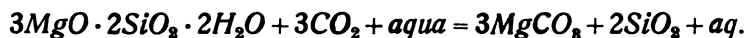
По до сада познатим методама, магнезијум оксид се сем из магнезита, добија из доломита $CaMg(CO_3)_2$ и морске воде.

За добијање магнезијумоксида из морске воде већ постоје недавно подигнуте инсталације и то на мртвом мору и у Канади. Све ово, а нарочито пошто су нам познати остали напори у свету за добијање магнезијумоксида не полазећи од природног магнезијумкарбоната, дало нам је повода да и ми расмотримо такве могућности код нас.

Геолошко порекло магнезијумкарбоната навело нас је да размишљамо о могућностима добијања магнезијумоксида из серпентина. Јер, ако се у природи у врло далеком и дугом процесу ствара из серпентина магнезит, зашто га и ми не бисмо употребили за добијање магнезијумоксида пошто је он врло распрострањен и доступан?

Геолошки је аморфни магнезијумкарбонат постао дејством воде засићене угљеном киселином која је разлагала серпентин, растварала магнезијумоксид у виду магнезијумбикарбоната и таложила га као крајњи производ распадања у пукотине серпентина насталих услед различито проузрокованих деформација земље.

Хемизам и разлагања серпентина и стварање магнезијумкарбоната као крајњег производа могао би се у кратко претставити овако:



Вода је међутим понела собом у неким случајевима и нерастворни SiO_2 и таложила га поред $MgCO_3$; отуд се силицијумдиоксид у већини случајева налази као пратилац самог магнезијумкарбоната. Присуство силицијумдиоксида у магнезиту, па према томе и у магнезијумоксиду неповољно утиче на квалитет односно на његову употребу.

Руководећи се предњим и имајући у виду природне веома дуготрајне процесе стварања магнезијумкарбоната уз садејство угљене киселине и воде из серпентина ми смо пошли сличним путем.

Испитивања су вршена са серпентином из околине села Брђана и Гор. Милановца, чије су анализе дале просечан резултат:

Губитак при жарењу	15,08 %
SiO_2	39,98 „
Fe_2O_3	9,56 „
NiO	0,27 „
MgO	35,09 „

Употребили смо ситно млевени серпентин – $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, ставили га у колбен и уз додатак мало воде загрејали на $60-70^\circ C$ па постепено додавали азотну киселину или уводили нитровне гасове, при чему смо серпентин у колбену стално мешали.

Процес је следећи:



Из горње једначине видимо да смо добили

- 1) Раствор магнезијум нитрата
- 2) Нерастворни део (SiO_2) и
- 3) Растворене примесе.

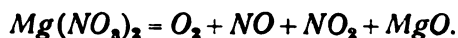
Раствор магнезијумнитрата са раствореним примесама, после декантирања или цеђења, превели смо у други суд. Ради отстрањивања примеса, углавном нитрата гвожђа и малих

количина никла, додајемо раствору магнезијумнитрата сув магнезијумоксид у потребној количини и то према једначини:



Поновним цеђењем одвајамо таложене хидроксиде гвожђа и никла и на тај начин добијамо раствор потпуно чистог магнезијумнитрата. Магнезијумнитрат кристалише из раствора са 6 молекула воде $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$. Засићени раствор хексанитрата магнезијума на собној температури садржи 40% соли. Добијен талог, $Fe(OH)_3 + Ni(OH)_2$, може се рационално искористити за добијање металног никла или његових соли.

Загревањем засићеног раствора магнезијумнитрата од стране се вода а затим на температури између $330^\circ - 500^\circ C$ разлажемо магнезијумнитрат према једначини:



Тако се добија чист магнезијумоксид.

Овако добијени чист магнезијумоксид није још дефинитиван производ, јер је оштар под прстима, комадаст и личи на запечени камен котловац. Да би избегли овакав изглед добијеног чистог магнезијумоксида раствору магнезијумнитрата додајемо одређену количину магнезијумоксида, да бисмо добили стварну масу — цемент: $MgO \cdot Mg(NO_3)_2$. Добијени цемент, који је сличан Сореловом цементу, сушимо и после сушења печемо на температури $330 - 500^\circ$.

При печењу цемент равномерно отпушта воду и нитрозне гасове, не топи се, као што бива са магнезијумнитратом без додатка магнезијумоксида и после печења лако се распада у фини бели као снег прах.

Придржавајући се принципа рационалног искоришћења нитрозни гасови, постали приликом печења — калцинације — хватају се и уводе поново у суд, где се налази ситно самлевени серпентин, кога они поново нападају и тако поново дају магнезијумнитрат, па се процес на тај начин кружно понавља са једном истом количином азотне киселине, уз незнатне губитке.

Расматрајући особине овако добијеног чистог магнезијумоксида констатовали смо:

1) да се из аморфних магнезита никакo не може добити обичном калцинацијом и пребирањем тако чист магнезијум-оксид, као што се то постиже на горе описан начин.

2) Да је магнезијумоксид добијен из серпентина фини прах, док је онај добијен калцинацијом зрнаст, тако да се, с обзиром на његову примену, мора млети. Ово млевење никад није савршено, а отпада при нашем начину добијања.

3) Код нас се магнезијумоксид за сада највише употребљава у грађевинарству. Овде мислимо поглавито на монолитне подове-ксилолите, чија је примена у модерном грађевинарству огромна. Механички млевен магнезијумоксид употребљен за ксилолите не може потпуно реаговати и не може дати сасвим хомогену смесу. Рачуна се да код таквог материјала реагује свега око 55 — 65% магнезијумоксида. Прах магнезијумоксида добијен из серпентина, у свежем стању реагује скоро сав, даје апсолутно хомогену масу са материјама за пуњење, па се према томе може употребљавати у знатно мањим количинама, а и Сорелов цемент је много тврђи.

4) Познато је да се монолитни подови из Сореловог цемента обично израђују из два слоја. Уобичајено је да се горњи слој — лице — обоји неком минералном бојом најчешће оксидом гвожђа у сразмери 8—10%. Додавање боје долази у обзир код употребе белог магнезијумоксида; код магнезијумоксида добијеног из серпентина ово бојење у неким случајевима не би било потребно, ако се из раствора магнезијумнитрата не елиминише нитрат гвожђа, пошто приликом калцинације он прелази у оксид; боја магнезијумоксида је тада црвенкаста.

5) Увођењем угљене киселине у водену суспензију магнезијумоксида добијеног из серпентина, можемо добити или неутрални или базни магнезијумкарбонат, док се код магнезијумоксида добијеног из природног магнезита то не може постићи.

6) Синтеровање наших аморфних магнезита претставља проблем услед малог садржаја у гвожђу и често пута веће од дозвољене количине примешаног силицијумдиоксида. Наши добри аморфни магнезити, као што је познато садрже највише до 1% гвожђа оксида, а за синетровање потребно

је више. Како серпентин садржи до 9,5% гвожђа-оксида, који је његова природна примеса, а који се код нашег поступка за добијање магнезијумоксида може да задржи у раствору магнезијумнитрата па према томе и у добијеном магнезијумоксиду, то се на тај начин добија врло добра сировина за синтеровање. Вештачко додавање једињења гвожђа магнезијумоксиду, добијеном из аморфног магнезита не може никада бити тако равномерно и хомогено изведено као код магнезијумоксида добијеног из серпентина, где је оксид гвожђа у датом случају жељена и неопходна примеса.

Навели смо напред да у свету постоје озбиљни напори за добијање магнезијумоксида. Из овог се да закључити да је магнезијумоксид важан и неопходан полуфабрикат за читав низ индустриске делатности.

Наравно, исцрпљење наших аморфних магнезита је питање будућности и оно се за сада још оштро не поставља.

За решавање питање добијања магнезијумоксида из серпентина били смо руковођени жељом:

- 1) да обезбедимо нашу индустрију како сада тако и у будућности потребним сировинама и полуфабрикатима и
- 2) да рентабилно искористимо расположиве сировине пошто на горе наведени начин могу да се експлоатишу и сиромашни силикатни магнезити.

Напомињемо, да у литератури нисмо нашли податке о добијању магнезијумоксида из серпентина.

Наш метод, међутим, доказао је ту могућност на један сигуран рационалан и лако изводљив начин, који би могао имати широку индустриску примену.

Извод

Дејством азотне киселине или нитрознних гасова на ситно самлевени серпентин, одвајањем нерастворених примеса и додавањем одређене количине магнезијумоксида раствору нитрата, добија се чврста маса, која после сушења и печења даје потпуно чист магнезијумоксид, при чему се нитрозни гасови могу поново искористити.

Хемиско-Технички Завод Техничког факултета Универзитета у Београду
Примљено новембра 1948

ВЫВОД

Получение окиси магния из змеевика

Петар Кожухар

Действуя азотной кислотой или нитрозными газами на мелко молотый змеевик, отделяя нерастворимые примеси и добавляя определенное количество окиси магния к раствору нитрата, получаем твердую массу, которая, после сушки и обжига, дает совершенно чистую окись магния. Выделяющиеся же нитрозные газы снова идут на растворение молотаго змеевика.

Хемико-технический институт Технического факултета Универзитета в Белграде.

сдано в печать ноября 1948

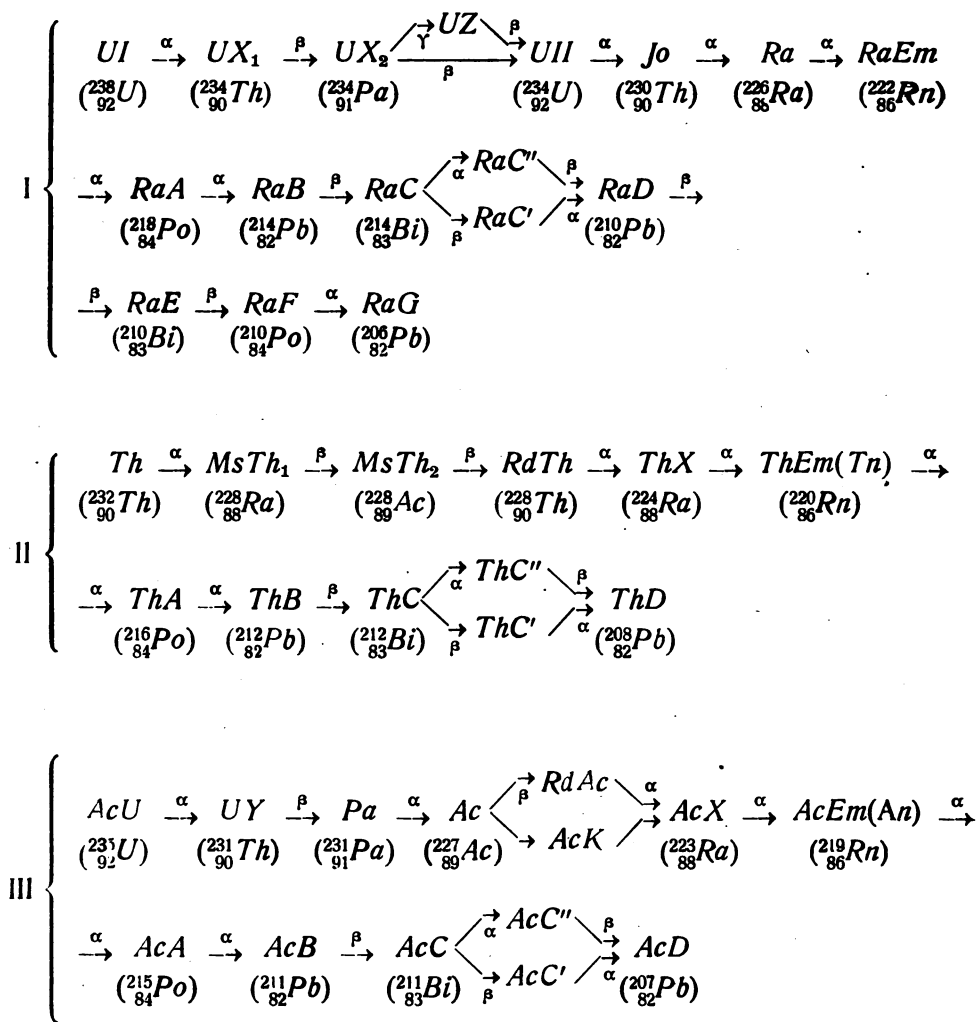
РЕФЕРАТИ:

Нова, нептунијумова породица радиоактивних елемената

Као што је већ поодавно познато, готово сви до недавна познати радиоактивни елементи могу да се групишу у три низа или породице радиоактивних елемената: уран-радијумову породицу, торијумову породицу и актинијумову породицу. Изван ових породица преостајао је још веома мали број радиоактивних елемената (*K, Rb, Sm, Cp*). Откривањем трансуранијумских елемената са редним бројевима 93, 94, 95, 96, који су сви радиоактивни, а затим и радиоактивних изотопа елемената 43, 61, 85 и 87, повећан је у знатној мери број радиоактивних елемената, тако да се могло помислити на тражење генетичких веза између ових радиоелемената, односно на њихово сврставање у неку радиоактивну породицу. У овом погледу, као важна идеја-водиља послужила је једна интересантна и експериментално и теориски сигурно утврђена чињеница, да се приликом радиоактивних дезинтеграција промена масе језгра врши увек за скоро потпуно константну вредност (четири масене јединице) или умножак те вредности, тако да је на основу тога постојање једно нове радиоактивне породице могло да буде постулирано као прилично вероватно. Овде ће укратко бити наложени резултати рада на откривању те нове радиоактивне породице до којих се дошло захваљујући нарочито радовима познатог америчког нуклеарног физикохемичара *Glen T. Seaborg-a* и његових сарадника. Треба ипак одмах напоменути, да подаци о овој новој — и као што ћемо видети — вештачки произведеној радиоактивној породици нису нарочито обилни у светској научној литератури, можда због тога што извесни чланови низа који улазе у ову породицу имају и војни значај као „атомски експлозивни“, али свакако и због тога што се почетни чланови серије могу да производе само у нуклеарним реакторима — постројењима за добијање нуклеарне енергије — чији је број у свету за сада веома ограничен.

Један поглед бачен на ма коју од познатих породица радиоактивних елемената, било уран-радијумову (I), торијумову (II) или актинијумову (III), — показује нам да се природна радиоактивност њених чланова манифестује у облику α -деца, бета, и γ -деца-дезинтеграција, које се врше узастопно на елементима разних редних бројева. Путем ових дезинтеграција свака породица започињући са једним природно радиоактивним елементом доспева најзад до неког потпуно нерадиоактивног, стабилног елемента. Произлажење потоњих чланова радиоактивне породице из оних претходних — филујација радиоактивних елемената — веома је строго дефинисана познатим *Russel-Fajans-Soddy-јевим* законом који каже да се приликом α -деца-дезинтеграција редни број елемента који под-

Породице природних радиоактивних елемената



леже дезинтеграцији смањује за два (масени број за четири), док се приликом бета-дезинтеграције редни број повећава за јединицу (масени број остаје непромењен). Радиоактивна гама-дезинтеграција не мења ни редни ни масени број елемената на коме се врши, пошто је она у вези са структуром, а не са конституцијом посматраног језгра. На основу овога закона, ми смо у стању да тачно предвидимо производ радиоактивног распадања, када нам је познат тип радиоактивности који до њега доводи.

Ако се посматра само *промена наелектрисања језгра*, дакле промена редног броја елемента, онда се види да радиоактивна дезинтеграција у једној датој радиоактивној породици иде преко разних хемиских елемената, враћајући

се покаткад и у више махова преко истих елемената — истих редних бројева. Због статистичког карактера процеса радиоактивног распадања промена наелектрисања језгра не казује непосредно ништа карактеристично и заједничко за целокупну радиоактивну породицу. Међутим, ако се нарочито прати *промена масе језгра*, тачније — *промена масеног броја језгра*, онда се уочава врло важна правилност да *сви Шивови природних радиоактивних дезинтеграција у породици радиоактивних елемената могу у најбољем случају да смање масу језгра за четири масене јединице* (или неки цели умножак те вредности), или је иначе уопште практично и не мењају. Ово се лако разуме, зато што се промена масе језгра дешава само приликом алфа-дезинтеграција, док ни бета ни гама-дезинтеграције практично не мењају нуклеарну масу.

С обзиром на то, да се сада сматра као опште усвојено да су језгра свих елемената изграђена из нуклеона (протона и неутрона) као примарних састојака, груписаних у језгру у виртуелна хелијумова језгра — хелионе (са масом четири), који се могу да манифестују (изван језгра) као секундарни састојци, — може се масени број сваке изотопе произвољног елемента представити формулом $M = 4n + x$, где су n и x цели бројеви. Вредности за x варирају онда од 0 до 3, док вредности за n могу да се крећу у знатно ширим границама: од 0 до преко 50. Притом n означава број нуклеонских четворака — виртуелних хелиона, у језгрима елемената, а x број преосталих нуклеона изван четворних склопова. Усвајајући овакву класификацију нуклеарних типова према маси, види се одмах да постоје четири могућа нуклеарна типа: $(4n)$, $(4n+1)$, $(4n+2)$, $(4n+3)$. Очигледно је, да елементи из радиоактивних породица морају такође улазити у оквир ових нуклеарних типова. Када се испитају масени бројеви природних радиоактивних елемената констатује се тако да елементи уран-радијумове породице припадају нуклеарном типу $(4n+2)$, елементи торијумове породице типу $(4n)$, а елементи актинијумове породице типу $(4n+3)$. Као што је напред наведено, ови нуклеарни типови у природним радиоактивним породицама остају као стална нуклеарна карактеристика сваког појединог члана породице, пошто радиоактивне дезинтеграције — и то једино алфа-дезинтеграције — мењају само вредност n , а не и вредност x , у општој формули за масени број елемента. Сада веома јасно пада у очи, да *међу природним радиоактивним породицама не постоји нуклеарни шив $(4n+1)$* .

У нуклеарној физикохемији, где се говори о саставу и склопу атомских језгара, познати су веома озбиљни разлози који говоре о нестабилности нуклеарног типа $(4n+1)$. И без намере да се овде залази дубље у појединости тих разлога може се напоменути да је та нестабилност, бар једним делом, несумњиво последица одсуства могућности за узајамно спрезање нуклеарних спин-момената, који свакако сачињавају знатним делом оне још непотпуно проучене „силе размене“ које везују нуклеоне у датом језгру. У прилог нестабилности нуклеарног типа $(4n+1)$ говори још и чињеница што први, најнижи члан овога типа ($n=1$), хелијумова изотопа ${}^3_2\text{He}$, није још никако констатована са сигурношћу у природи, упркос интензивног трагања за њом.

Приликом проучавања радиоактивности трансуранских елемената, нептунујума, ${}_{93}\text{Np}$, плутонијума, ${}_{94}\text{Pu}$, америцијума, ${}_{95}\text{Am}$ и киријума ${}_{96}\text{Cm}$, као и недавно сигурно доказаних дисуранских радиоактивних елемената астата ${}_{85}\text{At}$ и францијума ${}_{87}\text{Fr}$, проф. G. T. Seaborg и његови сарадници су учили да се могу поставити, у наслону на Russel-Soddy-Fajans-ов закон, сасвим одређене генетичке везе између готово свих новооткривених радиоактивних елемената

Предлог имена за новооткривени елемент 61.

Елемент из групе цисуранских ретких земаља са редним бројем 61 откривен је и идентификован са сигурношћу приликом проучавања разних изотопа добијених у нуклеарним реакторима америчких постројења за добијање атомске енергије¹⁾. Потврђујући ове раније вести, сада је објављено да су добијене и веће, тежински мерљиве количине елемената 61 и 43.

На недавном свечаном скупу Америчког хемиског друштва који је одржан 28—30 јуна ове године, на Универзитету у Сиракузи (држ. Њујорк) два млада хемичара са Масачусетског Технолошког Института, *Jack A. Marinsky* и *L. E. Glendenin*, истакли су предлог да елемент са редним бројем 61 добије име „прометеум“ или — према уобичајеној номенклатури — тачније „прометијум“ (симбол *Pm*). Marinsky и Glendenin припадају истраживачкој групи проф. C. D. Coryell-а у којој су они имали најзначајнију улогу приликом изоловања елемента 61 у чистом стању из продуката фисије урана и продуката бомбардовања неолдимијума неутронима у нуклеарним реакторима. Име *прометијум* изабрано је према митолошким јунаку Прометеју који је украо боговима ватру на корист човечанству, па због тога био прикован за стену на коју је слетао орао да би га кљувао. Предлагачи новог имена сматрају да околности под којима је извршено изоловање елемента 61 оправдавају аналогију са прометејевском ватром, пошто и у овом случају фисија атомских језгара, која је између осталог довела до изоловања елемента 61, претставља злослутну коб над судбином човечанства претећи му ратовима и можда уништењем.

Ово новопредложено име за елемент 61, коме је дато и овакво лично романтично образложење, није сасвим неспорно. Осим већ од раније предложених имена: илинијум (Harris, Yntema, Horkins) и флоренцијум (Fernandez и Rolla), у новије време је за тај елемент предложено и име *циклопијум*²⁾, пошто још и једна друга истраживачка група претендује на првортет открића елемента 61. Иако су изгледн Coryell-ове групе да се усвоји њихов предлог имена — чини се — понајвећи, ипак се питање дефинитивног усвајања новог имена за елемент 61 мора сматрати за сада као нерешено.

На завршном састанку свечаног скупа Америчког хемиског друштва у Сиракузи биле су изложене на увид и видљиве количине извесних једињења елемената прометијума 61 и технецијума 43. Елемент 61 био је показан у облику нитрата — као ружичасте мрљице на белој порцуланској подлози — и у облику хлорида (жуте мрљице). Елемент 43 је такође био изложен у два облика: као сребриasto сјајан метал и као бео оксид, сличан на око обичној кухињској соли. Од елемента 61 било је изложено 2—3 милиграма, а од елемента 43 нешто мање од милиграма. Овом приликом нису биле дате неке нове појединости о особинама добивених изотопа елемената 43 и 61, али је из ранијих излагања јасно, да се ради о чисто синтетичким и радиоактивним изотопима, као што се и очекивало на основу Mattauch-овог закона.

1) *C. Ристић* Гл. Хем. Др. (Београд) 11, 91 (1940—46).

2) *Chem. & Eng. News* 25, 2555 (1947)

Са именом елемента 61 — прометијум, извршено је „крштење“ и последњег још дефинитивно „некрштеног“ цисуранског елемента. Треба се надати да ће спектрографска и рендгенспектрографска проверавања убрзо решити питање приоритета за откриће елемента 61, па би онда и прометијум 61, заједно са осталим недавно извршеним цисуранским допунама периодног система: техницијумом 43 астатом 85 и францијумом 87 — имао да добије опште међународно признање и дефинитивно укључење у листу познатих хемиских елемената.

Слободан Ристић

Примљено септембра 1948

БИБЛИОГРАФИЈА

Редакција Гласника хемиског друштва примила је ове књиге:

Hans Harting, Die Brechzahlen einiger Halogenidkristalle (Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Math.-naturw. Kl., Jahrgang 1948, Nr IV)

DIN A 5 broschiert, 25 Seiten, Ladenpreis 2,50 DM Akademie — Verlag Berlin, 1948

При изради оптичких инструмената играју у последње време извесни халогениди као кристали важну улогу. Испитано је 7 оваквих кристала у оптичкој радионици Carl Zeiss, Јена на њихове оптичке особине. То су *NaF*, *LiF*, *NaCl*, *KCl*, *KBr* и *KJ*, који су као кристали истопљени у самом предузећу. Осим тога на сличан начин испитан је и флуорит. Мерења су изведена у оним областима таласних дужина, која долази за опиту праксу у обзир и на основу тога израђене су одговарајуће таблице. Аутор се послушно при том употребом Ketteler-овом формулом за однос између индекса преламања и таласне дужине, која знатно олакшава рачунски део посла, нарочито ако се увек пође од истих константи. Осим тога у овом раду упоређена су мерења и других физичара. Назначена је и примена неких од ових кристала у модерној оптичкој техници.

„Max Planck in seinen Akademie – Ansprachen“ — Erinnerungsschrift der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

DIN A 5 Broschiert, 212 Seiten, 1 Bild, Ladenpreis DM 8.75 Akademie-Verlag Berlin 1948

Ова књижица посвећена успоми Макса Планка пружа свима онима који су заинтересовани животним делом и личношћу овог научника, избор из многобројних прилога, у којима је Планк као члан Академије и секретар њеног математичко-природњачког отсека играо водећу улогу у раду Академије. Изабрани су пре свега они састави, у којима је Планк ондашњи тако значајан напредак физике и суседних наука осветљавао у ширем, општем оквиру. Дате су и приступне беседе других научника, на које се односе Планкови одговори, да би тако Планкове речи добиле јаснији израз и да би се научна слика боље заокружила.

Из проложених клишеа његовог рукописа може сваки непосредно видети његову личну акцију

Списак радова на крају брошуре биће многим од користи.

*

У 1948 год. редакција Гласника Хемиског друштва примила је ове часописе:

Journal of the American Chemical Society Vol. 70 Nrs 1—11

Anales de la Asociacion quimica Argentina, Buenos Aires, Tomo 36
Nr. 180—182

Annali di chimica applicata, Roma, Vol. 38 Nr. 1—7

Bulletin de la Société scientifique de Bretagne, Tome 22, Nr. 1—4

Bulletin de l'institut international du froid, Paris, Tome 28 Nr. 1, 2 & 4

Bulletin de Science et Technique de la Polytechnique de Timișoara
Tome 13, Nr. 1

Chimie analytique, Paris, Vol. 30 Nr. 1—12

Collection of Czechoslovak chemical communications, Prague, Vol. 13,
Nr. 1—12

Electronic Engineering, London, Vol. 20, Nr. 250

Helvetica Chimica Acta, Vol 31, Nr. 1—8

Химия и индустрија, Софија Т. 15 Nr. 9—10

Arhiv za hemiju i farmaciju, Zagreb

Journal of the Indian Chemical Society, Calcutta, Vol. 25 Nr 1—8

Industria y Quimica, Buenos Aires, Tomo 10, Nr. 1—3

Journal de Chimie physique, Paris, Tome 45 Nr. 1—3, 7—8

La chimica e l'industria, Milano, Vol. 30 Nr. 1—7, '0—12

Przegląd chemiczny, Gliwice Rok. VI, Nr. 5—11

Roczniki Chemii, Warszawa, Tome 22, Nr. 1—4

Revue de l'Aluminium, Paris, Vol. 25 Nr. 10—12

Technická Hlidka Kozelžská, Brno, Vol. 23, Nr. 1—11

The Crucible, Pittsburgh, Vol. 33, Nr. 8—10

Chemisches Zentralblatt, Berlin, 1948, II Halbjahr, Nr. 1—2)

ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Годишњи извештај

На дан 14. јуна 1949 год. одржана је редовна годишња скупштина Српског хемиског друштва у просторијама Техничког факултета у Београду са дневним редом:

- 1) Избор председника скупштине, записничара и оверача записника.
- 2) Извештај Управног и Надзорног одбора.
- 3) Давање разрешнице Управном и Надзорном одбору.
- 4) Смернице будућег рада и задатци Управе.
- 5) Бирање нове Управе.
- 6) Измена друштвених правила.
- 7) Разно.

У 18,30 часова скупштину је отворио Др Александар Леко и предложио је скупштини за председника скупштине дипл. хем. Светолика Дреновца, за записничара инж. Слободана Радосављевића, а за овераче записника Др. Светозара Јовановића и Др. Павла Трпинца. Скупштина је усвојила овај предлог.

Претседавајући даје реч инж. Радомиру Вељковићу који чита извештај Управног одбора. У извештају саопштава Управа да је у протеклој 1947 48 години одржано 7 редовних састанака на којима су излагали радове и реферисали:

- 1) Инж. Слободан Радосављевић и инж. Ратимир Цветановић, „Редукција бихромата натријум-тиосулфатом у присуству купри јона.“

Др Вукић Мишовић „Међународни конгрес за примењену хемију у Паризу 1948 год.

- 2) Инж. Александар Косици: „Начин контроле сагоревања лигнита“.
- 3) Проф. Аца Станојевић: „О уџбеницима хемије на српском и хрватском језику“.

- 4) Др Драгољуб Милосављевић: „О једначини стања материје“.
- 5) Др. Светозар Јовановић: „Да ли је могућ Карно-ов циклус, када је доња изотерма на апсолутној нули“.

- 6) Др. Александар Леко: „Растварање цинка у азотној киселини“

- 7) Као гост Друштва Др Милош Спаленка одржао је предавање: „Примена поларографије у хемиској анализи“. Користећи се присуством Др. Милоша Спаленке, Управа је организовала кратак курс из поларографије, кроз који је прошло више од 90 београдских хемичара.

Захваљујући Техничком факултету и Декану инж. Војиславу Зађини, Друштво је могло да изда 1, 2–3 свеску књиге 12 Хемиског гласника. (књига 12 има заједно са св. 4, 13 оригиналних радова и 6 реферата).

За намеравани јубиларни број Гласника добијени су радови иностраних хемичара.

Док је 1946 г. Друштво имало 48 чланова, у време подношење овога извештаја оно има 138.

Српско Хемиско друштво изгубило је ове године три члана: проф. Душана Томића, проф. Николу Пушина и гроф. Петра Матавуља.

Управа је по предлогу Комитета за научне установе, Универзитет и високе школе НРС. започела рад на сређивању картотеке чланова Српског хемиског друштва.

Измена правила које је предложила прошлогодишња скупштина, одобрена је решењем Министра унутрашњих послова НРС. бр. IV, 19188 од 17. IV. 1948. год.

Извештај о стању благајне поднео је благајник Друштва инж. Зора Марковић:

Од маја 1947. год. до 7 јуна 1948. год. примила је благајна Српског Хемиског Друштва	173.873.— дин.
за исто време издала	6.071.50
Има готовине	167.801.50

Главни приход Српског Хемиског друштва јесте помоћ коју је Српско Хемиско друштво добило од Комитета за научне установе, Универзитет и високе школе НРС.

За прославу педесетогодишњице Српског Хемиског друштва, штампање јубиларног броја Гласника и активирање рада Друштва

Члански улог	160.000.— дин.
Претплата на Гласник	8.235.—
Остало од прошле године	3.126.—
Укупно	2.512.—
	173.873.—

Расходи су следећи:

Трошкови банке — манипулација	500.— дин.
Пријем проф. Спеленке	874.—
Венац проф. Пушину	1.300.—
Трошкови администрације и Гласника	3.397.50
Укупно	6.071.50

У име Надзорног одбора поднео је извештај дипл. хем. Светолик Дреновац.

Скупштина усваја једногласно све извештаје и даје разрешницу старој Управи.

О смерницама будуће и задатцима нове управе говорио је инж. Слободан Кончар-Ђурђевић и предложио је:

1) Да се одржавају скупови, на којима ће се реферисати о оригиналним радовима.

2) Да се продужи са издавањем друштвеног часописа „Гласник Хемиског друштва“.

3) Да се настави припрема око прославе 50-годишњице оснивања друштва.

4) Да се успостави што ближа сарадња са Друштвом инжењера и техничара.

Инж. Разомир Вељковић чита предлог буџета за надућу годину, који је усвојен после дуже дискусије, са допуном да се лицу које врши техничку редакцију исплати хонорар од 2000 дин. по свесци Гласника (било да је једноброј или двоброј).

Претседавајући предлаже кандидациони одбор у који су ушли: Светолик Дреновац, дипл. хем., проф. Др Вукић Мишовић, проф. Др инж. Панта Тутунџић, Божица Окрајнов, дипл. хем., Др Јелена Ђорић, Радомир Голубовић дипл. хем., инж. Радомир Вељковић и инж. Душан Исаковић.

Одбор је предложио следећу листу за Управни одбор: Проф. Др. Александар Леко, Миладин Радуловић, дипл. хем., проф. Вукић Мишовић, проф. Светозар Јовановић, проф. Др. Александар Дамански, инж. Зденко Диздар, проф. Милош Младеновић, Милица Симић, Радмила Миловановић, проф. Др инж. Панта Тутунџић, Божица Окрајнов, дипл. хем., инж. Кончар Ђурђевић Слободан, инж. Зора Марковић, инж. Радомир Вељковић, инж. Рашајски Славко, инж. Алмажан Владимир. Надзорни одбор: Светолик Дреновац, дипл. хем., инж. Мило Арсенијевић, инж. Корнелије Мирков, Милентијево Божидарка, дипл. хем. и инж. Николић Даринка; за Редакциони одбор: Проф. Панта Тутунџић, проф. Вукић Мишовић, проф., Александар Леко, инж. Ђорђе Димитријевић, проф. Ђорђе Стефановић, Др. Радивоје Живадиновић.

Предлог кандидационог одбора скупштина усваја једногласно. Предлога за почасне чланове није било.

Предлог по питању измене правила да Управни одбор има два секретара и два потпредседника, скупштина усваја после дуже дискусије. Предлог да ли да годишња чланарина друштва остане и даље 200 дин. или да се смањи на 120, скупштина ставља на гласање. Пошто је већина присутних гласала, да чланарина остане 200 дин., предлог за промену величине чланарине је одбијен.

После дискусије о помоћи коју Друштво може да пружи нашој земљи при остварењу Петогодишњег плана, прелази се на дискусију о карактеру часописа и радова који се у њему штампају.

По питању номенклатуре одлучено је да се изабере одбор који ће се овим питањем бавити.

На крају скупштине инж. Зденко Диздар предлаже да се претседнику Владе НРС другу Благоју Нешковићу и претседнику Комитета за научне установе Универзитет и високе школе другарици Милки Минић пошаљу поздравни телеграми; скупштина једногласно усваја предлог.

У 20.45 часова, пошто је исцрпљен дневни ред, претседник закључује скупштину.

На седници Управног, Надзорног и Редакционог одбора од 21. VI. 1948 Управни одбор се конституисао свако:

Претседник: Др Александар Леко

Потпредседници: Др Вукић Мишовић и Радуловић Миладин

Секретари: инж. Диздар Зденко и инж. Кончар Ђурђевић Слободан

Благајници: инж. Марковић Зора и инж. Алмажан Владимир

Књижничар: Миловановић Радмила

Чланови Управе: Др инж. Панта Тутунџић, Др Светозар Јовановић, Др Александар Дамански, Др Милош Младеновић, Милица Симић, Божица Окрајнов, инж. Вељковић Радомир, и инж. Рашајски Славко.

Надзорни одбор

Претседник: Светолик Дреновац.

Чланови: инж. Миро Арсенијевић, инж. Корнелије Марков, Максимовић Божицарка и инж. Николић Даринка.

Редакциони одбор

Уредник: Др Александар Леко

Помоћник уредника: Др Радомир Живадинсвић

Чланови редакционог одбора: Др инж. Панта Тутунџић, Др Вукић, Мишовић, инж. Ђорђе Димитријевић и Др Ђорђе Стефановић.

СПИСАК ЧЛАНОВА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

1. Алмажан Владимир, инж. Техничка вел. школа, Београд;
2. Антић Михајло, дипл. хем. Пољоприв. шум. факултет, Земун;
3. Арсенијевић Миро, инж. Техничка вел. школа, Београд;
4. Аћимовић 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, Београд;
9. Викторовић Јован, инж. Комбинат шећера и врења, Београд;
10. Војводић Милан, лабор. Тршћанска 1, Београд;
11. Васиљев Христо, инж. Гоце Делчева 23, Скопје;
12. Вучетић Милорад, Техничка вел. школа Београд;
13. Бајловић Иван, инж. Фармацеутски факултет, Београд;
14. Ђистић Боривоје, инж. Техничка вел. школа, Београд;
15. Бесарић др. Риста, Интернационалне бригаде 27, Београд;
16. Бешлин Стевин, инж. Подгоричка 3, Београд;
17. Бесарабић Михајло, инж. Хилендарска 4, Београд;
18. Бингулац Радомир, канд. инж. Техничка вел. школа, Београд;
19. Бискупски Валерије, дипл. хем. Генерала дирекција обојених метала, Влајковићева 20, Београд;
20. Бијелић Душан, инж., Савезна Планска комисија, Београд;
21. Борели Мирко, инж., Ген. дир. савезне хем. инд., Београд;
22. Бршковић Брашка, канд. инж. Светозара Марковића 41, Београд;
23. Дамански др. Александар, Фармацеутски факултет, Београд;
24. Дамјановић Бланка, инж. Научно истраживачки институт, Кр. Милутина 25 Београд
25. Делић др. Дејан, Ген. дир. савезне хем. инд., Француска 9, Београд;
26. Дреновац Светолик, дипл. хем. Врњачка 7, Београд;
27. Дивдар Зденко, инж. Истраживачки институт, Мин. инд. Србије, Београд;
28. Димитријевић Ђорђе, инж., Техничка вел. школа, Београд;
29. Доброцветов Ексакустодиан, дипл. хем. Техничка вел. школа, Београд;
30. Ђорић др. Јелена, Научно истраж. институт, Кр. Милутина 25, Београд;
31. Ђорђевић Спасоје, инж. Техничка вел. школа, Београд;
32. Бурковић Олга, инж., Техничка вел. школа, Београд;
33. Буквић Зора, Душанова 65, Београд;
34. Ђермановић Милан, професор, Цара Уроша 43, Београд;
35. Живадиновић др. Радивоје, Андре Николића 30, Београд;

36. Живановић Душан, инж., Звечан (Космет)
37. Ивковић Властимир, инж., Техничка вел. школа, Београд;
38. Ивановић Радмила, Фабрика гуме „Рекорд“, ул. Интернационалне бригаде 19, Београд;
39. Јовановић Милутин, инж. Јевремова 57, Београд;
40. Јовановић др. Светозар, Прир. мат. факултет, Београд;
41. Јенић Чедомир, инж., Ген. дир. савезне хем. инд., Београд;
42. Кановић Миодраг, инж. Јована Ристића 6, Београд;
43. Каршулин др. Милан, Марулићев Трг 20, Загреб
44. Карапантић Добрила, дипл. хем., Пољоприв. шум. факултет, Земун;
45. Клинц др. Ладислав, Институт за исхрану народа С.А.Н., Београд;
46. Којић Слободан, инж. Комбинат шећера и врења, Београд;
47. Кончар-Бурђевић Слободан, инж. Техничка вел. школа, Београд;
48. Костић Иванка, инж., Фармацеутски факултет, Београд;
49. Костић Косовка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд;
50. Кожухар Петар, инж., Техничка вел. школа Београд;
51. Кристов Стеван, дипл. хем., Пољоприв. шум. факултет, Земун;
52. Кнежић Влајко, инж., Ранкеова бр. 16, Београд;
53. Ладањ Дионисије, инж., Институт прехранбене пид., Личка 1, Земун;
54. Лазаревић Борђе лаб., Колашинска 1, Београд;
55. Далић Милорад, инж., Техничка вел. школа, Београд;
56. Лаковић Богдан, инж. Ген. дир. мед. производње, Београд;
57. Лебедев др. Сергије. Академија наука, Београд;
58. Лeko др. Александар, Техничка вел. школа, Београд;
59. Лозанић др. Миливоје, Прир. мат. факултет, Београд;
60. Лукић Емилија, дипл. хем., Хем. лаб. ИОНО, Београд;
61. Лазаревић Александар, инж. „Гумпро“, Кн. Михајлова 42, Београд;
62. Лазовић Живка, ул. „29 Новембра“ бр. 54, Београд;
63. Лазовић Димитрије, Космајска 22, Београд;
64. Луковић Петар, Охридска 10, Београд;
65. Љубичић Љубеша, инж., ул. „27 Март“ бр. 87, Београд;
66. Макаров Владимир, дипл. хем., Грачаничка 4, Београд;
67. Максимовић Тома, инж., Мин. лаке индустрије Гавр. Принципа, Београд;
68. Марковић Нада, инж., Пољоприв. шум. факултет, Земун;
69. Марковић Зора, инж., Ивана Милутиновића 94, Београд;
70. Милић Миленко, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд;
71. Милутиновић Никола, инж., Вишњићева 11, Београд;
72. Микијељ Ђуро, дип. хем., Влајковићева 28, Београд;
73. Миловановић Миленко, дипл. хем., Св. Марковића 25, Београд;
74. Мирков Корнелије, инж., Карађорђева 48, Београд;
75. Мирковић Љубомир, инж. Љубићска 26, Београд;
76. Мићовић др. Вукић, Прир. мат. факултет, Београд;
77. Михаилић др. Станко, Борђићева 31, Загреб;
78. Младеновић др. Милош, Фармацеутски факултет, Београд;
79. Млакар Иван, инж., Електробосна, Јајце;
80. Мокравац др. Момчило, Фармацеутски факултет, Београд;
81. Мошић Аврам, инж., Кн. Михајлова 33, Београд;
82. Мундрић др. Григорије, инж. Саве Ковачевића 49, Београд;

83. Мушички Душан, инж., Бранкова 23, Београд;
84. Митрашиновић Миодраг, инж., Космајска 45, Београд;
85. Марјановић Божидар, инж., Гаврила Принципа 20, Београд;
86. Мирковић Миодраг, канд. инж., Поп Лукина 21, Београд;
87. Матић Вера, дипл. хем., I Мешовита гимназија, Београд;
88. Милосављевић Вера, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
89. Миловановић Радмила, дипл. хем., Комитет за науч. установе Универзитет и високе школе Н.Р.С., Београд;
90. Николић Данило, инж., Буре Диничића 13, Београд;
91. Николић Даринка, инж., Хем. лаб. ИОНО, Београд;
92. Николић др. Радомир, инж., Техничка вел. школа, Београд;
93. Николић др. Стеван, инж., Пољоприв. шум. факултет, Земун;
94. Никодијевић Бура, Хемиски производи, Обилићев Венац 25, Ниш;
95. Облат др. Андрија, Добричина 17, Београд;
96. Окрајнов Божица, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
97. Павловић Васа, лаб., Техничка вел. школа, Београд;
98. Павлов Павле, инж., Московска 79, Београд;
99. Пајевић Милан, инж., Страхињина Бина 69, Београд;
100. Поповић Атанасије, инж., Страхињина Бина 15, Београд;
101. Поповић, Тадија, инж., Чика Љубина 16, Београд;
102. Поповић Миодраг, Гослвортијева 35, Београд;
103. Павловић Градимир, Проте Матеје 21, Београд;
104. Радошчић др. Милка, инж., Техничка вел. школа, Београд;
105. Радосављевић Слободан, инж., Техничка вел. школа, Београд;
106. Рашајски Славко, инж., Институт прехрабрене инд., Земун;
107. Риковски др. Илија, Пољоприв. шум. факултет, Земун;
108. Ристић Софија, инж. Фармацеутски факултет, Београд;
109. Ристић Слободан, дипл. хем., Хем. лабор. Филос. факултет, Београд;
110. Ристић др. Воја, декан Фармац. факулт., Београд;
111. Радовановић Даница, Кајмакчаланска 70, Београд;
112. Радловић Миладин, дипл. хем., Таковска 39а, Београд;
113. Радовановић-Голубовић Радмила, дипл. хем., Комитет за научне установе универз. и вис. школе, Београд;
114. Савић др. Павле, Прир. мат. факултет, Београд;
115. Самец др. Макс, Академија знаности ил уметности, Љубљана;
116. Станковић Синиша, инж., Пољоприв. шум. факултет, Земун;
117. Станојевић Аца, проф. Капетана Завишића 6, Београд;
118. Стефановић др. Борђе, Прир. мат. факултет, Београд;
119. Стојшић Светислав, инж., Фабрика шећера, Куприја;
120. Сиротановић Ксенија, дипл. хем., Генд. дир. хем. индустрија Београд;
121. Сутулов Александар, ст. технике, Средачка 10, Београд;
122. Соколовић Војић, апсолвент, Кр. Милутина 13, Београд;
123. Симић Милица, дипл. хем., IX Мушка гимназија, Београд;
124. Тодоровић Милан, дипл. хем., Генд. дир. хем. индустрије, Београд;
125. Толоровић Миољуб, дипл. хем., Врњачка 2, Београд;
126. Трпинац др. Павле, Медицински факултет, Београд;
127. Трпковић Антонје, инж., Хем. лаб. Министарства саобраћаја, Београд;

128. Тутунџић др. Панта, инж., Техничка вел. школа, Београд;
129. Туцаков др. Јован, Фармацеутски факултет, Београд;
130. Тагасин Анка, дипл. хем., Војводе Саватија 31, Београд;
131. Чупић Марија, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
132. Ђосић-Драгањ Ранка, дипл. хем. Теодора Драјзера 5а, Београд;
133. Угљешин Радмила, канд. инж., Борба Вашингтона 9, Београд;
134. Јузбашин Кајица, апсолвент технике, Булевар Црвене Армије, Београд;
135. Урошевић Радмила, дипл. хем., Природ. мат. факултет, Београд;
136. Филиповић Павловић Загорка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд;
137. Хојман др. Јоланда, Фармацеутски факултет, Београд;
138. Хоровић др. Александар, Теразије 13 Београд;
139. Хрустяновић Касим, инж. Држ. кож. школа, Високо;
140. Христић Павле, инж. Научно истраживачки институт, Кр. Милутина 25, Београд;
141. Христић Бисенија, Глав. дир. мед. произ., Кн. Михајлова Београд;
142. Цанић Велимир, инж., Техничка вел. школа, Београд;
143. Шевић Зора, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд;
144. Шоња Коста, инж., Косовска 5, Београд;
145. Шолаја др. Богдан, Пољоприв. шум. факултет, Земун;
146. Шуговић Матеја, дипл. хем., Прир. мат. факултет, Београд;
147. Шпарер Мирко, Мин. инд. Србије, Змаја од Ноћаја 9, Београд;

ПОДРУЖНИЦА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА НОВИ САД

1. Келемен Армин, творница сирћета „БАЧКА“ Лазе Нанчића, Нови Сад
2. Хениг Жигмунд Mg. pharm., „Хемијски производи“ Московска 32, Нови Сад
3. Алагић М. Стојанка, проф. хемије на Грађевинско средње техничкој школи у Новом Саду, Школска 1
4. Тамара Марић инж. хемичар Покрајинско Санитарно Епидемиолошког завода, Нови Сад
5. Владимир Сиротки, хемичар, Покрајински завод за пољопривредно истраживање, Максима Горког 36, Нови Сад
6. Сљани Људевит, инж., Завод за пољопривредно истраживање, Максима Горког 36, Нови Сад
7. Симић Иван, инж. Покрајински Санитарно Епидемиолошки завод, улица Југословенске Армије 142, Нови Сад
8. Христина Симоновић, проф. Државне трговачке академије, Влад. Платона 2, Нови Сад
9. Игњат Каралић, Антона Чехова 29, Нови Сад
10. Емил Чонкаш, ул. Југословенске Армије 135, Нови Сад
11. Војислав Максимовић инж. проф. Више педагошке школе, Станојевићева 9/III, Нови Сад
12. Малчић Стјепан, Завод за пољопривредно истраживање, Максима Горког 36, Нови Сад
13. Ранко Павловић, тек. инд. „Соња Маринковић“, Ст. Стевановића 9/I, Нови Сад
14. Наталија Рис, проф. Грађевинска средњетехничка школа, Владислава Кочанског 8, Нови Сад
15. Љубомир Милосављевић текст техничар, „Соња Маринковић“ Нови Сад
16. Смиља Лесковац, проф. гимн., Змај Јовина 6/III, Нови Сад
17. Кунц Виктор, Мушка гимназија, Никола Тесла 7, Нови Сад
18. Копоних Јозеф, инж. хемије, Војн. инд. свиле, Нови Сад

Errata:

На страни 127, 19 ред одоздо пише $4 \cdot 10^{-7}$ а треба да гласи $4 \cdot 10^7$

На страни 128, 5 ред одозго пише 10^{-8} а треба да гласи 10^8

Sommaire vol. 3—4

	Page
<i>E. N. Dobrocvetov</i> : Physical constants of chemical elements as functions of the atomic number and position in the periodic system of elements	145
<i>E. N. Dobrocvetov</i> : Dependence between the atomic radius of a non-metal and the radii of its positive and negative ions	161
<i>N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski</i> : Refractive indices of liquid mixtures VIII. Mixtures of quinoline with phenols	165
<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 of quinolinic acid	203
<i>A. F. Damanski and K. D. Kostić</i> : Synthesis of the sulfur derivatives of benzene, toluene and m-xylene of the thianthrene type with the use of As, Sb, Sn and Bi as catalyst	209
<i>I. I. Rikovski and R. Bessaritch</i> : Research of vitamin „C“ content in some indigenous fruits	211
<i>S. D. Radosavljević and M. M. Dudić</i> : Die Wirkung einer Mischung von Magnesiumchlorid, bzw. Calciumchlorid mit Salzsäure auf den Harzfluss der Kiefer (<i>Pinus nigra</i>)	219
<i>Л. Кожухар</i> : Получение окиси магния из эмеевика	245

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. А. 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.