ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE

Књига 14

Vol. 14

БЕОГРАД
1949

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

„Гласник“ излази тромесечно

Штампарија „НАУЧНА КЊИГА“ – Београд, Народног Фронта 12

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Помоћник уредника:
д-р Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ

Редакција:
Булевар Црвене Армије 73
Техничка Велика Школа, Београд

Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ

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

САДРЖАЈ

Страна

Е. Н. Доброцветов: Специфична тежина чврстих тела као функција неких физичких константи 1

Драгољуб Милосављевић: Притисак засићене паре 13

Драгољуб Милосављевић: Одређивање топлоте испаравања 27

N. A. Pušin: Diagram topljenja sistema $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 33

Н. А. Пушин, И. И. Риковски и Н. Милутиновић: Бинарни системи састављени из етилендиамина и разних органских једињења 35

N. A. Pušin, P. Matavulj i I. I. Rikovski: Indeks prelamanja tečnih smeša X. — Smeše fenilhidrazina sa fenolima 41

Александар Леко и Слободан Радосављевић: О редукционој моћи водоника издвојеног при растварању цинка у азотној киселини 47

С. Љ. Јовановић и М. С. Јовановић: Одвајање бакра од цинка брзом електролизом 51

Панта С. Тутунџић: Прилог историји наставе из хемије у Србији 55

Е. Н. Доброцветов: Брзина звука у металима као функција атомске тежине и растојања између центара атома 77

Драгољуб Милосављевић: Прилог истраживању једначина стања материје 82

Н. А. Пушин, П. Матавуљ и И. И. Риковски: Индекс преламања течних смеша. XI — Системи монометиланилина са фенолима . 93

Н. А. Пушин: О саставу једињења талијума са живом 101

Александар Леко и Боривоје Бастић: О постајању никотиноиленбензимидазола из α-етилестра хинолинске киселине 105

М. Р. Лалић и В. Д. Цаниć: Јодометриско одређивање трихлор-, трибром-, монобром- сирћетне киселине и сулфанилне киселине 111

Stanko Miholić: Kositar u nekim uzorcima kristaliničnog kamenja . . 121

И. И. Риковски и Р. Бесарић: Испитивање витамина „С" у домаћим плодовима 129

Слободан Ристић: Покушај рационалне класификације и терминологије нуклеарних процеса 133

Страна

Е. Н. Доброцвешов: О физичком смислу коефицијената ширења чврстих и течних тела 157

N. A. Pušin i *I. I. Rikovski:* Binarni sistemi sastavljeni od raznih organskih jedinjenja 163

N. A. Pušin, I. I. Rikovski i *N. Milutinović:* Diagrami topljenja binarnih sistema sastavljenih iz aldehida i ketona sa aminima . . 173

В. М. Мићовић: Редукција о-супституисаних цикланона литијум-алуминијум-хидридом — I 181

П. С. Тутунџић и *С. Ђ. Ђорђевић:* Електрична проводљивост природних минералних вода — IV Минералне воде Буковичке бање 187

Грађа за историју хемије у Југославији: Алојз Хелих 207

Српски и хрватски уџбеници из хемије и хемиске технологије . 208

Некролози 211

Библиографија 213

Годишњи извештај са скупштине Српског Хемиског друштва 1949 год. 214

Позив на сарадњу у „Хемиском прегледу" 223

Е. Н. Доброцвешов: О одређивању броја атома хемиских елемената и броја јонова бинарних једињења са јонском решетком у јединици запремине 225

Е. Н. Доброцвешов: О специфичној топлоти хемиских елемената и бинарних једињења са јонском решетком 229

Слободан Кончар-Ђурђевић: Атсорпција под хидродинамички одређеним условима I 233

Александар Леко и Велимир Цаник: О растварању гвожђа у перхлорној киселини 249

Александар Леко и Слободан Радосављевић: О растварању цинка у смеши азотне и сумпорне киселине 253

В. М. Мићовић и М. Љ. Михаиловић: Редукција глицерида помоћу литијум-алуминијум-хидрида 265

Душан Живановић: Галваноелектрично одређивање кадмијума . . . 278

В. М. Мићовић: Петнаеста конференција Међународне уније за хемију 281

Некролог: 291

Списак чланова Српског Хемиског друштва 298

Обавештење члановима 300

SOMMAIRE

Page

E. N. Dobrocvetov: Specific Gravity of Solid Bodies as Functions of Physical Constants 1

Dragoljub Milosavljević: Sur la tension de la vapeur saturée 13

Dragoljub Milosavljević: Determination de la chaleur de vaporisation 27

N. A. Pushin: Melting Point Diagrams of the Binary Sistem $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 33

N. A. Pushin, I. I. Rikovski and *N. Milutinović:* Binary Systems Composed of Ethylenediamine with Diferent Organic Compounds 35

N. A. Pushin, P. Matavulj and *I. I. Rikovski:* Refrective Indices of Liquid Mixtures X. Mixtures of Phenyl-hidrazine with Phenols 41

Alexandar Lecco and *Slobodan Radosavljević:* On the Reduction Power of Hydrogen Evolved by Dissolution of Zinc in Nitric Acid 47

S. LJ. Yovanovitch and *M. S. Yovanovitch:* Separation of Cupper from Zinc by Electrolysis 51

Panta S. Tutundžić: Contribution à l'histoire de l'enseignement de la chimie en Serbie 55

E. N. Dobrocvetov: Sound Velocity in Met ls as Function of the Atomic Weight and Interatomic Distance 77

Dragoljub M. Milosavljević: Contribution à la recherche de l'équation d'état de la matière 82

N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski: Refractive Indices of Liquid Mixtures XI 93

N. A. Pushin: On the Constitution of a Compound of Thallium with Mercury 101

Alexandre Lecco and Borivoje Bastić: Nicotinoylene Benzimidazole Obtained from Quinolinic Acid α-Ethyl Ester 105

M. R. Lalić and V. D. Canić: Iodometric Determination of Tribromo-, Monobromo-acetic Acid and Sulfanilic Acid 111

Stanko Miholić: Tin in some Samples of Plutonic Rocks 121

I. I. Rikovski and R. Bessaritsh: Research on Vitamin „C" Conteut of Some Indigenous Fruits 129

Slobodan Ristitch: Essai sur une classification et terminologie rationelles dans le domaine des processus nucléaires 150

E. N. Dobrocvetov: On physical Signification of the Coefficients of Expansion of Liquids and Solids 157

N. A. Pushin and *I. I. Rikovski:* Binary Systems of Different Organic Substances 163

N. A. Pushin, I. I. Rikovski and *N. Milutinović:* Melting Point Diagrams of Binary Systems Composed of Aldehydes and Ketones with Amines 173

V. M. Mitchovitch (Mić vić): Réduction des cyclanones substutuées en ortho par l'hydrure double de lithium et d'aluminium 181

P. S. Tutundžić et *S. Dj. Djordjević:* Conductibilité électrique d'eaux minérales naturelles — IV. Les eaux minérales de Boucovitchka banya 187

E N. Dobrocvetov: On the Determination of the Number of Atoms of Elements and of the Number of Ions of Binary Compounds in a Unit of Volume 225

E. N. Dobrocvetov: On the Specific Heat of Chemical Elements and Binary Compounds with Ionic Lattice 229

Slobodan Končar-Djurdjević: Adsorption Under Fixed Hydrodynamic Conditions 233

A. M. Lecco and *V. D. Canić:* On the Dissolution of Iron in Perchloric Acid 249

Alexander Lecco and *S. Radosavljević:* On the Dissolution of Zinc in Nitric-Sulphuric Acid Mixtures 253

V. M. Mitchovitch (Mićović) et *M. Lj. Mihailović:* Réduction des glycérides par l'hydrure double de lithium et d'aluminium 265

Dušan Živanović: Galvanometric Determination of Cadmium 273

Књига 14 1949 Свеска 1

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Помоћник уредника:
др. Р. Д. ЖИВАДИНОВИЋ.

Редакција:
Булевар Црвене Армије 73.
Техничка Велика Школа, Београд.

Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

Rédacteur:
Dr. R. D. ŽIVADINOVIĆ.

Rédaction:
73, Boul. de l'Armée rouge
Ecole Polytechnique, Belgrade.

1949

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

„Гласник“ излази тромесечно

САДРЖАЈ

Страна

Е. Н. Доброцветов: Специфична тежина чврстих тела као функција неких физичких константи 1

Драгољуб Милосављевић: Притисак засићене паре 13

Драгољуб Милосављевић: Одређивање топлоте испаравања 27

N. A. Pušin: Diagram topljenja sistema $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 33

Н. А. Пушин, И. И. Риковски и Н. Милутиновић: Бинарни системи састављени из етилендиамина и разних органских једињења 35

N. A. Pušin, P. Matavulj i I. I. Rikovski: Indeks prelamanja tečnih smeša X. Smeše fenilhidrazina sa fenolima 41

Александар Леко и Слободан Радосављевић: О редукционој моћи водоника издвојеног при растварању цинка у азотној киселини 47

С. Љ. Јовановић, и М. С. Јовановић: Одвајање бакра од цинка брзом електролизом 51

Панта С. Тутунцић: Прилог историји наставе из хемије у Србији 55

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 14 1949 Свеска 1

Специфична тежина чврстих тела као функција неких физичких константи

од

Е. Н. Доброцветова

Проучавајући зависност специфичне тежине хемиских једињења и елемената од бројних вредности неких физичких константи утврдио сам следеће: да специфична тежина чврстих тела зависи не само од масе, која се налази у јединици запремине, већ такође од величине „сопствене запремине" те масе.

Под масом тела, која се налази у запремини од 1 см³, замишљамо производ из масе поједине честице и броја тих честица у тој запремини.

Под изразом „сопствена запремина масе" замишљамо онај део дате запремине, који је испуњен замишљеним атомским сферама.

Познато је, да код тела са координационим бројем 12 од целокупне запремине, коју заузима такво тело, 25,95% припада међуатомским празнинама, док је 74,05% од те запремине испуњено атомским сферама. Према томе „сопствена запремина масе" износи 0,7405 см³, ако је за јединицу запремине узет 1 см³. Од целокупне запремине тела са координационим бројем 8, одн. 6, одн. 4 међуатомском простору припада 31,8%, одн. 47,64, одн. 66%. (Ови су подаци узети из књиге: „Химическая связь и строение молекул" од Я. К. Сыркин-а и М. Е. Дяткине, 1946, стр. 350). Према томе за сопствену запремину масе добијамо ове вредности:

$$v_{12} = 0{,}7405; \quad v_8 = 0{,}6802$$

$$v_6 = 0{,}5236; \quad v_4 = 0{,}34$$

Поменута зависност специфичне тежине може бити приказана следећим обрасцем:

$$d = v_k \left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{{}^4/_3 \pi R^3}\right] \left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right] \qquad (1)$$

где је d = специфична тежина тела;

v_k = сопствена запремина масе тела са координационим бројем k;

π = Лудолфов број

R = половина растојања између центара јонова одн. атома изражена у онгстремима ($\mathring{A}$). Израз $4/3\,\pi R^3$ је средња запремина појединих сфера изражена у кубним онгстремима. Код бинарних једињења као средњу запремину честице требало би узети полузбир запремина катјона и анјона. Пошто се стварно растојање (одређено огледом) између центара јонова код бинарних једињења у већини случајева не слаже са растојањем одређеним по збиру полупречника јонова, то полузбир запремина катјона и анјона не може да прикаже средњу запремину честице. Због тога је у овом раду за полупречнике сферних честица бинарног једињења узета половина растојања између центара јонова одређеног експерименталним путем. Узимајући половину растојања између центара јонова код бинарних једињења као полупречник сферне честице и одређујући њиме средњу запремину честице, ми постижемо, да исти образац, који важи за елементе, одговара и бинарним хемиским једињењима.

$A+B$ = збир атомских тежина двеју најближих честица. (Растојање између тих честица износи $2R$). За хемиске елементе израз $\frac{A+B}{2}$ претставља атомску тежину, док за бинарна једињења он претставља половину молекулске тежине.

Према томе у нашем обрасцу израз $\left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{{}^4/_3 \pi R^3}\right]$ показује број сфера у 1 см³ чврстог тела, а израз $\left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right]$ показује средњу масу честица.

Ако обележимо број честица у 1 см³ са n, а масу појединe честице са m, онда добијамо

$$d = v_k (n \cdot m) \qquad \text{(а)}$$

Ако производ $n \cdot m$ — масу у 1 см³ датог чврстог тела обележимо са S, онда добијамо:

$$d = v_k S \qquad \text{(б)}$$

Овим обрасцем специфична тежина је растављена на два фактора, од којих је v_k заједнички свим телима истог координационог броја, тако да се специфичне тежине тела истог координационог броја имају као израчунате масе у 1 см³.

Тачност обрасца можемо видети из следећих примера:

Израчуната специфична тежина за тела са координационим бројем $K = 12$ по обрасцу

$$d = 0{,}7405 \left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{{}^4/_3 \pi R^3} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6{,}061 \cdot 10^{23}} \right]$$

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Cu	12 (1)	1,275 (1)	63,57	8,94	8,95$_9$ (4) 8,93 (6)
Ag	12 (1)	1,4415 (1)	107,88	10,50	10,50 (4)
Au	12 (1)	1,4385 (1)	197,20	19,31	19,30 (5) 19,25 (4)
Mg	12 (1)	1,60 (1)	24,32	1,73	1,74 (4)
Ca	12 (1)	1,965 (1)	40,08	1,54$_2$	1,55 (4) 1,54 (10)
Sr	12 (1)	2,15 (1)	87,63	2,57	2,50$_4$ (4) 2,60 (6) 2,58 (10)

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Al	12 (1)	1,43 (1)	26,97	2,63	2,70 (6) 2,71$_3$ (4) 2,699 (10)
La	12 (2)	1,86 (2)	138,92	6,29$_5$	6,14 (4)
Ti	12 (1)	1,465 (1) *) (средња вредност)	47,90	4,54$_8$	4,49 (4) 4,50 (10)
Tl	12 (1)	1,71 (1)	204,39	11,89	11,85 (4) 11,86 (10)
Th	12 (1)	1,80 (2)	232,12	11,60	11,70 (6) 11,0 (4) 11,3 – 11,7 (10)
Pb	12 (1)	1,75 (1)	207,21	11,28	11,34 (4)
Mn	12 (2)	1,30 (2)	54,93	7,29$_3$	7,20 (6) 7,37$_6$ (4)
Fe	12 (1)	1,27 (2)	55,84	7,94$_5$	7,86 (4) 7,90 (10)
Co	12 (1)	1,255 (1)	58,94	8,70	8,70 (6) 8,71$_8$ (4)
Ni	12 (1)	1,245 (1)	58,69	8,91	8,93 (4)
Rh	12 (1)	1,34 (1)	102,91	12,47	12,47$_2$ (4)
Ru	12 (1)	1,335 (1) *) (средња вредност)	101,7	12,46	12,40 (6) 12,304 (4)
Pd	12 (1)	1,37 (1)	106,7	12,10	12,16 11,5 (4)

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Os	12 (1)	1,35 (1)	191,5	22,70	22,48 (4)
Ir	12 (1)	1,355 (1)	193,1	22,64	22,40 (4)
Pt	12 (1)	1,385 (1)	195,23	21,43	21,45 (5)
Ar	12 (1)	1,915 (1)	39,944	1,65$_8$	1,65 (−233°) (5)
Ne	12 (1)	1,60 (1)	20,183	1,43$_7$	?
Kr	12 (1)	1,97 (1)	83,7	3,19$_2$	?
Xe	12 (1)	2,17 (1)	131,3	3,75	3,50 (течан) (5) 3,52 (−109°) (10)
Zn	12 (1)	1,3925 (1) *) (средња вредност)	65,38	7,06	7,04 – 7,16 (10) 7,14 (4)
Cd	12 (1)	1,565 (1) *) (средња вредност)	112,41	8,55$_5$	8,64$_8$ (10) 8,66 (4)
In	12 (1)	1,6633 (1) *) (средња вредност)	114,76	7,27$_8$	7,28 7,25 (4)
Zr	12 (1)	1,5975 (1) *) (средња вредност)	91,22	6,52$_6$	6,44 (10) 6,40 (4)

*) Код *Zn*, *Ti*, *Ru*, *Cd*, *In* и *Zr* сваки атом опкољен је са 12 других атома, али се ти атоми не налазе на истом растојању. Тако на пример атом цинка опкољен је са 12 других атома цинка, од којих су њих 6 удаљени за 2,66 $\mathring{A}$, а других 6 за 2,91 $\mathring{A}$. Према томе између датог атома и првих 6 половина растојања између центара износи 1,33 $\mathring{A}$, за других 6 то растојање износи 1,455 $\mathring{A}$; зато је при изра-

чунавању узета средња вредност. Она је у овом случају износила

$$R_{(\text{средње})} = \frac{1{,}33 + 1{,}455}{2} = 1{,}3925\,\mathring{A}.$$

На сличан начин одређена је средња вредност пололовине растојања и за *Ti*, *Ru*, *Cd*, *In* и *Zr*.

Израчуната специфична тежина за тела са координационим бројем $k = 8$ по обрасцу

$$d = 0{,}6802 \left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{{}^4/_3\,\pi R^3}\right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right]$$

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Cr	8 (1)	1,245 (1)	52,01	7,22	7,23 (4)
V	8 (1)	1,315 (1)	50,95	$6{,}00_4$	5,96 (4) 6,10 (6)
Mo	8 (1)	1,36 (1)	96,00	10,24	10,20 (4)
W	8 (1)	1,365 (1)	184,0	19,39	19,10 (4) 19,30 (6)
Li	8 (1)	1,52 (1)	6,94	0,5295	$0{,}53_4$ (4)
Na	8 (1)	1,86 (1)	22,997	$0{,}95_{75}$	0,97 (4)
K	8 (1)	2,31 (1)	39,096	0,85	0,86 (4) $0{,}78_4\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ (4)
Ta	8 (1)	1,425 (1)	180,88	16,79	16,64 (4)
U	8 (1)	1,490 (9)	238,07	19,28	19,00 (6)

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специфична тежина d	Утврђена специфична тежина d
Ba	8 (1)	2,17 (1)	137,36	3,60	Guatz 3,78 (10) Blitz и Hüttig 3,50 (4) средња 3,64
Nb	8 (1)	1,425 (1)	92.91	8.60	8,50 (9)
Rb	8 (1)	2,435 (1)	85,44	$1,58_5$	$1,53_{(2)}$ (6)
CsBr	8 (1)	1,855 (1)	$\frac{M}{2}=106,413$	$4,46_7$	$4,45_5$ (4)
CsCl	8 (1)	1,78 (1)	$\frac{M}{2}=84,1835$	$3,99_9$	$3,98_2$ (4)
CsJ	8 (1)	1,96	$\frac{M}{2}=129,915$	$4,62_3$	4,51 (4)

Израчуната специфична тежина за тела са координационим бројем $K=6$ по обрасцу

$$d=0,5236\left[\frac{1\cdot 10^{24}}{{}^4/_3\,\pi R^3}\right]\cdot\left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6,061\cdot 10^{23}}\right]$$

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Bi	6 (1)	1,6425 (1) (средња вредност)	209	9,73	9,80 (6) $9,74_7$ (10)
Se	6 (1)	1,54 (1) (средња вредност)	78,96	$4,45_3$	4,47 (7) (кристалан облик)

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Te	6 (1)	1,63 (1) (средња вредност)	127,61	6,87	6,20 (6) 6,02 (10)
As	6 (1)	1,415 (1) (средња вредност)	74,91	5,46	5,72 (6)
Sb	6 (1)	1,565 (1) (средња вредност)	121,76	6,55	$6,61_8$ (10)
KCl	6 (1)	1,57 (1) (стр. 383)	$\frac{M}{2}=37,2765$	$1,98_7$	$1,98_9$ (4)
LiCl	6 (1)	1,285	21,1985	$2,06_2$	$2,06_8$ (6)
NaCl	6 (1)	1,405 (1) (стр. 383)	29,227	$2,12_4$	$2,16_8$ (4)
RbCl	6 (1)	1,65 (3)	60,4685	$2,77_5$	2,76 (4)
NaBr	6 (1)	1,49 (1)	51,4565	$3,20_8$	$3,20_5$ (6) $3,21_4$ (4)
KBr	6 (1)	1,645 (1)	59,506	$2,75_6$	2,75 (4)
RbBr	6 (1)	1,715 (1)	82,678	$3,38_1$	3,35 (6) $3,28_1$ (4)
LiBr	6 (1)	1,375 (1)	43,428	$3,44_4$	3,46 (4)
LiJ	6 (1)	1,50 (1)	66,93	$4,08_9$	$4,06_1$ (10) 4,00 (4)
KJ	6 (1)	1,765 (1)	83,01	$3,11_4$	$3,12_9$ (4)
NaJ	6 (1)	1,615 (1)	74,96	3,67	$3,66_7$ (6) 3,66 (4)

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
LiF	6 (1)	1,005 (1)	12,97	2,63$_5$	2,64 (4)
KF	6 (1)	1,33 (1)	29,048	2,54$_8$	2,49 (4)
NaF	6 (1)	1,155 (1)	20,9985	2,81	2,80$_9$ (4)
MgO	6 (2)	1,05 (3)	20,16	3,59$_3$	3,65 (4)
CaO	6 (2)	1,19 (3)	28,04	3,43	3,40 (5)
MnO	6 (2)	1,115 (3)	35,465	5,27$_7$	5,43 (10) 5,18 (6) Средња: 5,30$_5$
FeO	6 (2)	1,075 (3)	35,925	5,96$_4$	5,99 (4)

Израчуната специфична тежина за тела са координационим бројем $K=4$ по обрасцу

$$d = 0{,}34\left[\frac{1\cdot 10^{24}}{{}^4/_3\,\pi R^3}\right]\cdot\left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6{,}061\cdot 10^{23}}\right]$$

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Ge	4 (1)	1,22 (1)	72,60	5,35$_5$	5,35 (6)
Si	4 (1)	1,17 (1)	28,06	2,34$_7$	2,34 (7)
C (Дијамант)	4 (1)	0,77 (1)	12,04	3,53	3,52 (10)

Тело	Координац. број k	Половина растојања између центара честица R	Атомска односно половина молекулске тежине $\left(\frac{A+B}{2}\right)$	Израчуната специф. тежина d	Утврђена специфична тежина d
Sn (Сиви)	4 (1)	1,40 (1)	118,70	5,79	5,70 (4)
ZnS	4 (1)	1,165 (8)	$\frac{M}{2}=48,72$	4,12	4,079 (7)
SnO	4 (1)	1,05 (1) (стр. 396)	67,35	6,686	6,60 (7)
HgS	4 (1)	1,27 (9)	116,335	7,60	7,676 (4)

Помоћу обрасца (1) може се израчунати растојање између центара јонова, односно атома, ако је позната молекулска тежина и специфична тежина бинарног једињења, и то на овај начин: маса поједине честице тела једнака је

$$m=\frac{\frac{M}{2}}{6,061\cdot 10^{23}}.$$

Из обрасца (а) израчунавамо број честица (n) у једном см³

$$n=\frac{d}{v_k\cdot m}$$

за разне координационе бројеве. Одатле пак растојање:

$$R=\sqrt{\frac{1\cdot 10^{24}}{{}^4/_3\pi\cdot n}}.$$

Напомена: Бројне вредности физичких константи узете из: Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, обележене су са (1), из: А. И. Китайгородский, Справочник по рентгеноструктурному анализу, 1940, са (2), из: А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, 1940 са (3), узете из: Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1923—1927 са (4), узете из: Н. Н. Мурач, Справочник металлурга по

цветным металлам. Том I, са (5), узете из: J. D'ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1943 са (6), узете из Я. Т. Дорфман и С. Э. Фриш, Сборник физических констант, Москва 1937, са (7), узете из Б. В. Некрасов, Курс общеи химии, 1939 са (8), узете из Tables Annuelles de constantes et données numeriques de chimie et de physique са (9), узете из Charles D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Phisics, 29 edition, 1945, са (10).

Техничка Велика Школа у Београду–
Хемиско-технички завод

Примљено марта 1949.

SUMMARY

Specific Gravity of Solid Bodies as Function of Physical Constants

by

E. N. Dobrocvetov

Specific grafity of chemical elements and compounds can be given as the function of the co-ordination number as follows:

$$d = v_k \left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{{}^4/_3 \pi R^3} \right] \left[\frac{\left(\frac{A+B}{2}\right)}{6{,}061 \cdot 10^{23}} \right]$$

where d = specific gravity

v_k = „the own maas volum" in one cm³, i. e. the part of the cm³, occupied by the imaginated atomic spheres. (For the bodies with the co-ordination 12, 8, 6 or 4 v_k=0.7405, 0,6802 0,5236, and 0,34 cm³, respectively.)

R = half of the distance between the centres of ions or atoms;

$B+A$ = sum of the atomic weights of the two vicinal particles. (The distance of these two particles is equal to 2 R.)

Chemical Iustitute of the Faculty of Technology, Belgrade,

Received, March, 1949.

Притисак засићене паре

од

Драгољуба Милосављевића

У једном ранијем раду[1]) показали смо како Клаузиус-Клапејронова (*Clausius-Clapeyron*) једначина може послужити као полазна тачка за истраживање везе између притиска и одговарајуће температуре кључања течности. И у овоме раду пошли смо од поменуте једначине:

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

где је

r топлота испаравања у $\frac{kcal}{kg}$,

A топлотни еквивалент у $\frac{kgm}{kcal}$,

v'' спец. запремина засићене паре у $\frac{m^3}{kg}$,

v' спец. запремина течности на температури кључања у $\frac{m^3}{kg}$,

p притисак на којем се врши кључање у $\frac{kg}{m^2}$, и

T апсолутна температура кључања.

Преведимо једначину (1) на облик:

$$\frac{r}{Ap(v'' - v')} = \frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT},$$

или

$$\frac{r}{Ap(v'' - v')} = y \qquad (2)$$

---

[1]) C. R. Acad. des Sciences, 224, p. 1345, 1947.

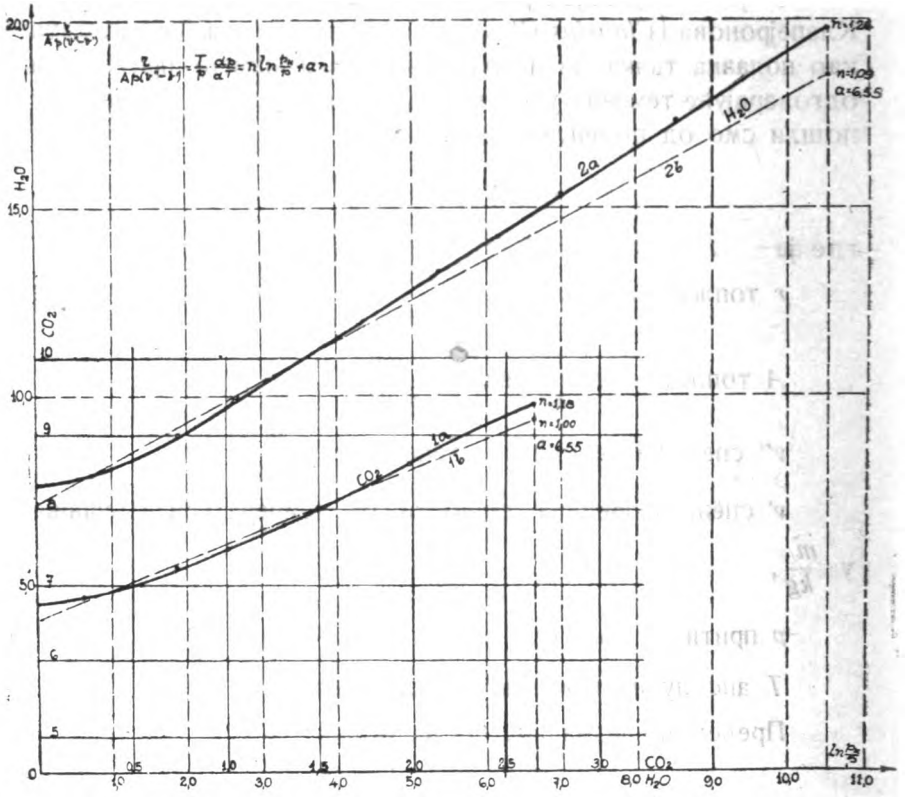
и

$$\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = y. \qquad (3)$$

На основу експерименталних података за p, v'', v' и r били смо констатовали да је количина y линеарна функција количине z:

$$z = ln\, x - x \quad \text{и} \quad x = \frac{p}{pk} \cdot \frac{Tk'}{T}. \qquad (4)$$

Линеарна веза између y и z испуњена је, у границама тачности експерименталних података, за интервал који почиње од тројне тачке па се протеже до у близину критичне тачке.

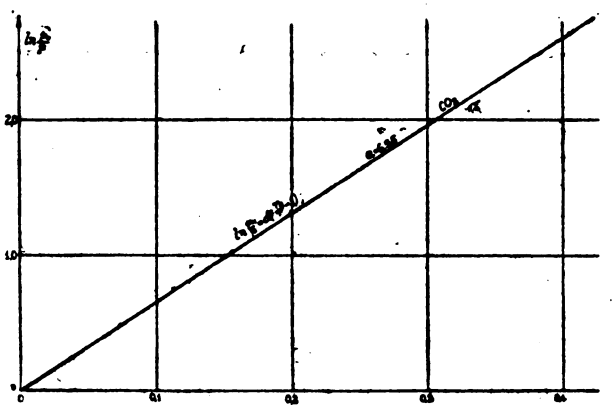


Сл. 1

За известан број тела извршила је проверавање и J. Живојнов[1]).

[1]) J. Живојнов, Гласник Хемиског друштва, 13, 24.

Неизвесност постојања линеарне везе између количина y и z као и компликованост израза (4) за z дали су повода да се истраживање везе између притиска и одговарајуће температуре кључања настави на следећи начин. Количина y, дата под (2), графички је претстављена у функцији природног логаритма израза $\frac{p_k}{p}$ за CO_2 и H_2O (сл. 1, линије 1а и 2а), где је p_k критичан притисак. Добивене линије 1а и 2а приметно отступају од праве линије у близини критичне тачке, за коју је $ln\frac{p_k}{p} = O$. У осталом делу интервала линије 1а и 2а поклапају се, пак, са правом линијом. С друге стране нацртана је за CO_2 линија која графички претставља израз



Сл. 2

$ln\frac{p_k}{p}$ у функцији израза $\frac{T_k}{T} - 1$ (сл. 2). У овом случају добивена је права линија:

$$ln\frac{p_k}{p} = a\left(\frac{T_k}{T} - 1\right), \qquad (5)$$

где је:

$$a = 6{,}55. \qquad (6)$$

Табеле 1, 2 и 3 послужиле су за цртање слика 1 и 2.

Ако се сад помоћу једначине (5) израчуна израз под (3) за y:

$$\frac{dp}{p} = a \cdot \frac{T_k}{T^2} \cdot dT,$$

$$\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = a \cdot \frac{T_k}{T} = ln\frac{p_k}{p} + a,$$

ТАБЕЛА 1. — Угљен-диоксид*) (CO_2); $p_k = 75\ at$, $t_k = 31\ ^oC$

$t\ ^oC$	$p\ (at)$	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	$r\ \frac{k\ cal}{kg}$	$v''\ \frac{dm^3}{kg}$	$v'\ \frac{dm^3}{kg}$	$Ap\ (v''-v')\ \frac{k\ cal}{kg}$	$\frac{r}{Ap\ (v''-v')}$
31	75,0	1	0	0	2,16	2,16	0	—
20	58,46	1,283	0,247	37,1	5,26	1,30	5,425	6,83
0	35,54	2,110	0,747	56,1	10,40	1,08	7,765	7,22
−10	26,99	2,778	1,022	62,5	14,2	1,0	8,35	7,48
−20	20,09	3,740	1,319	67,8	19,5	1,0	8,70	7,80
−40	10,25	7,323	1,991	76,6	38,2	0,9	8,925	8,58
−56,6	5,28	14,21	2,654	83,1	72,2	0,8	8,85	9,38

*) Hütte I, 27, 1943. Рачун је вршен помоћу лењира за рачунање.

ТАБЕЛА 2. — Вода*) (H_2O); $p_k = 225\ at$, $t_k = 374\ ^oC$

$t\ ^oC$	$T\ ^oK$	$p\ at$	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	$r\ \frac{k\ cal}{kg}$	$Ap\ (v''-v')\ \frac{k\ cal}{kg}$	$\frac{r}{Ap\ (v''-v')}$
374	647	225	1	0	0,	0	—
315	588	107,5	2,093	0,74	300,3	37,94	7,91
240	513	34,13	6,59	1,886	420,8	46,71	9,00
200	473	15,84	14,2	2,65	464,2	46,93	9,88
150	423	4,85	46,4	3,84	506,0	44,59	11,35
100	373	1,033	217,8	5,384	539,4	40,51	13,32
80	353	0,483	467	6,146	551,2	38,59	14,27
60	333	0,203	1108	7,010	562,5	36,55	15,40
30	303	0,0431	5115	8,54	578,9	33,37	17,37
0	273	0,0062	$36,2 . 10^3$	10,50	595,0	30,11	19,76

*) Hütte I, 25, 1925. Рачун је вршен помоћу лењира за рачунање.

ТАБЕЛА 3. — Напон засићене паре угљен-диоксида*) (CO_2)

$t\ ^oC$	T	$p\ (at)$	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	a
31	304,15	75,0	1	0	—
20	293,15	58,46	1,283	0,247	6,55
10	283,15	45,95	1,630	0,489	6,59
0	273,15	35,54	2,110	0,747	6,61
−10	263,15	26,99	2,778	1,022	6,55
−20	253,15	20,06	3,740	1,319	6,59
−40	233,15	10,25	7,323	1,991	6,55
−56,6	216,55	5,28	14,210	2,654	6,55

$p_k = 75\ at$

$t_k = 31\ ^oC\ \ T_k = 304,15$

$$a = \frac{ln\frac{p_k}{p}}{\frac{T_k}{T} - 1}$$

*) Hütte I, 27, 1943. Рачун је вршен помоћу лењира за рачунање.

$$\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = ln \frac{p_k}{p} + a, \qquad (7)$$

онда закључујемо да заиста *постоји линеарна веза између количина* y *и* $ln \frac{p_k}{p}$.

Једначина (7) графички је претстављена правом 1_b на сл. 1. Примећујемо да се ова права не поклапа са линијом 1_a, која претставља за CO_2 израз под (2) у функцији од $ln \frac{p_k}{p}$. Линија 1_a има у оном делу где прелази у праву линију коефицијент правца $n = 1{,}18$, док права 1_b има коефицијент правца $n = 1{,}00$. На основу експерименталних података може се нацртати са већом прецизношћу права на сл. 2 него линија 1_a на сл. 1, јер су у првом случају потребни експериментални подаци само за притисак и температуру засићене паре, а у другом још и за топлоту испаравања као и за специфичне запремине засићене паре и течности на температури кључања. Због тога можемо сматрати да је количина y претстављена правом 1_b, а не линијом 1_a, у функцији од $ln \frac{p_k}{p}$ (сл. 1).

На основу горе изложеног можемо усвојити да је количина y линеарна функција од $ln \frac{p_k}{p}$:

$$y = \frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = n \cdot ln \frac{p_k}{p} + b \qquad (8)$$

где су бројне вредности за n и b карактеристичне количине за уочено тело (на пример, за угљен-диоксид је: $n = 1{,}00$ и $b = 6{,}55$).

Једначина (8) може се интеграли и на тај начин доћи до везе између притиска и одговарајуће температуре кључања посматраног тела. Ради тога напишимо једначину (8) у облику:

$$\frac{T}{dT} d(lnp) = n \cdot ln \frac{p_k}{p} + b,$$

$$d\left(ln \frac{p}{p_k}\right) = \left(b - n \cdot ln \frac{p}{p_k}\right) \cdot \frac{dT}{T},$$

$$-\frac{1}{n}\,\frac{d\left(-n\,ln\frac{p}{p_k}\right)}{b-n\,ln\frac{p}{p_k}}=\frac{dT}{T}.$$

Сад су променљиве количине p и T одвојене. Кад се изврши интеграљење у границама p_k и p односно T_k и T, добија се

$$-\frac{1}{n}\left[ln\left(b-n\;ln\frac{p}{p_k}\right)\right]_{p_k}^{p}=\Big|\,ln\,T\,\Big|_{T_k}^{T},$$

$$-\frac{1}{n}\cdot ln\,\frac{b-n\;ln\frac{p}{p_k}}{b}=ln\frac{T}{T_k},$$

$$ln\left(1-\frac{n}{b}\;ln\frac{p}{p_k}\right)=ln\left(\frac{T_k}{T}\right)^n,$$

одакле је:

$$ln\frac{p_k}{p}=\frac{b}{n}\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n-1\right].$$

Ставимо:

$$\frac{b}{n}=\text{a, тј. } b=an \qquad (9)$$

па ћемо имати:

$$ln\frac{p_k}{p}=a\cdot\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n-1\right]. \qquad (10)$$

Добијена једначина (10) претставља тражену везу између притиска и одговарајуће температуре кључања течности. Параметри a и n најтачније се одређује кад се у (10) унесу два пара вредности за p и T. При томе се показало да *колачина a има исту вредност за сва тела*. Ова вредност дата је под (6). Експонент n има, пак, различите вредности за разна тела. За $n=1$ једначина (10) претставља познату Ван-дер-Валсову једначину, добијену емпириским путем још 1831 године, која само приближно даје везу између притиска и температуре засићене паре.

У циљу проверавања једначине (10) израчунавали смо експонент n за читав низ експерименталних вредности за p и T код извесног броја тела.

Вода. — Узети парови експерименталних вредности за p и T као и израчунате одговарајуће вредности за n из једначине (10) наведене су у табели 4. Из ове табеле се види да

ТАБЕЛА 4. — Напон засићене паре воде*) (H_2O)

$t\,^oC$	$\frac{T_k}{T}$	$p\,(at)$	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
374	1	225	1	0	—
315	1,100	107,5	2,093	0,7386	1,12
224	1,250	36,54	6,170	1,820	1,10
200	1,367	15,84	14,2	2,653	1,09
150	1,527	4,85	46,4	3,837	1,09
100	1,735	1,033	217,8	5,384	1,09
80	1,834	0,483	467	6,146	1,09
60	1,945	0,203	1108	7,01	1,09
30	2,133	0,0431	5115	8,54	1,10
0	2,370	0,00623	$36{,}2.10^3$	10,50	1,10

$p_k = 225\ at$

$t_k = 374\,^oC\ \ T_k = 647$

$a = 6{,}55\ \ n = 1{,}09$

$$ln\frac{p_k}{p} = a\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n - 1\right]$$

*) Hütte I, 27, 1943. Рачун је вршен помоћу лењира за рачунање.

n има константну вредност $n = 1{,}09$ (отступања се крећу вероватно у границама тачности експрименталних података за p и T).

Кад се помоћу једначине (10) израчуна израз под (3) за y, уместо једначине (7) добиће се једначина:

$$y = \frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = n \cdot ln\frac{p_k}{p} + an. \qquad (11)$$

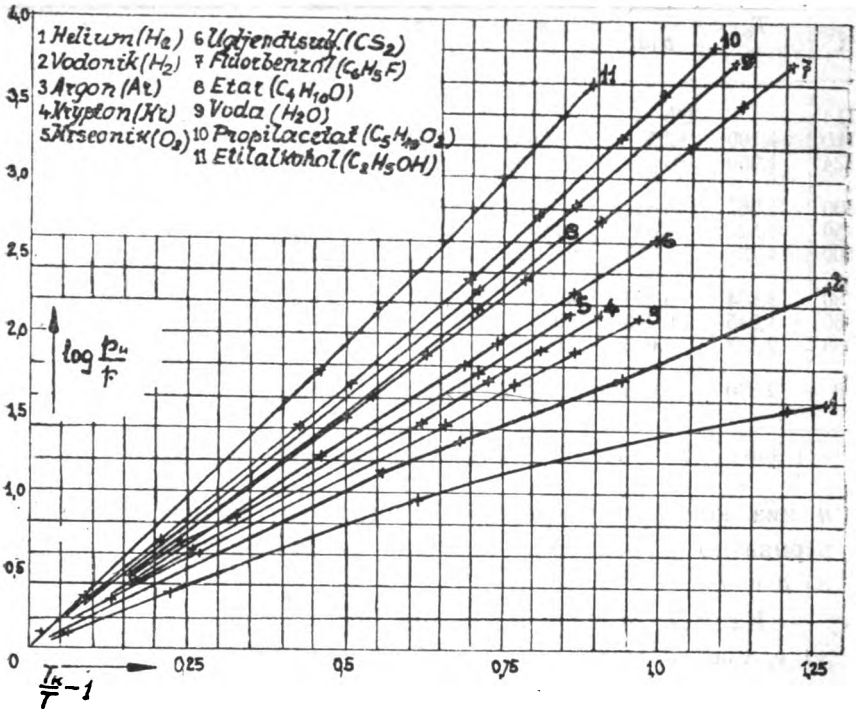
За воду је:

$$n = 1{,}09 \quad \text{и} \quad a \cdot n = 6{,}55 \cdot 1{,}09 = 7{,}14,$$

и тада једначина (11) претставља праву 2_b на сл. 1. Видимо да се и ова права не поклапа са линијом 2_a, која претставља за H_2O израз под (2) у функцији од $ln\frac{p_k}{p}$. Линија 2_a има у оном делу где прелази у праву линију коефицијент правца $n = 1{,}26$, док права 2_b има коефициент правца $n = 1{,}09$.

На сл. 3, која је позајмљена од Нернста*), графички је претстављен за известан број тела $\log_{10}\left(\frac{p_k}{p}\right)$ у функцији од $\frac{T_k}{T} - 1$ на основу експерименталних података за p и T. Линија која одговара води испупчена је на доле, што је у складу са једначином (10) кад је $n > 1$.

* Nernst, Theoretische Chemie 8 bis 10 Aufl., Stuttgart 1921; K. Jellinek, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Band I, S. 706, Stuttgart 1928.



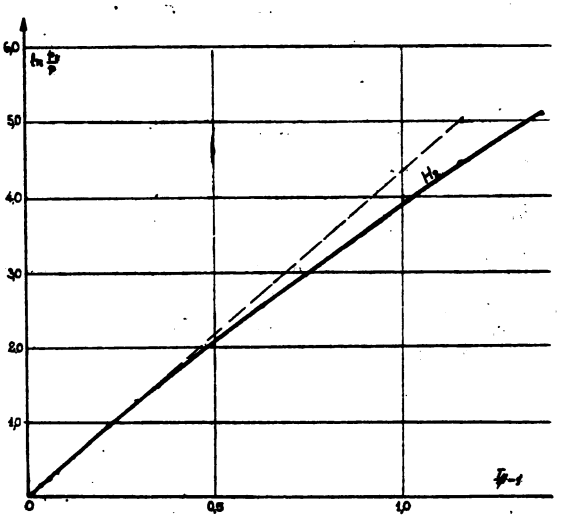
Сл. 3

ТАБЕЛА 5. – Напон засићене паре водоника*) (H_2)

T	$\frac{T_k}{T}$	p mm Hg	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n	
33,18	1	9730	1	0	–	
32,02	1,035	8227	1,183	0,168	0,74	$p_k = 9730$ mm Hg
31,36	1,057	7484	1,300	0,262	0,83	$T_k = 33{,}18\ ^0K$
27,22	1,218	3706,5	2,625	0,965	0,70	
25,51	1,295	2679,9	3,630	1,289	0,70	$a = 6{,}55$ $n = 0{,}68$
24,59	1,349	2199,2	4,425	1,487	0,68	
20,34	1,630	760,00	12,80	2,549	0,67	$ln\frac{p_k}{p} = a\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n - 1\right]$
19,03	1,745	502,27	19,35	2,962	0,67	
16,94	1,958	232,51	41,80	3,732	0,67	
15,36	2,160	114,2	85,30	4,446	0,67	
13,95	2,375	54,1	180,0	5,193	0,68	

*) K. Onnes, Comm. from the Physical Laboratory at Leiden, 156_b (1922); van Laar, Zustandsgleichung, S. 228, 1924.

Водоник. — Експерименталне вредности за p и T као и израчунате одговарајуће вредности за n из једначине (10)



Сл. 4

наведена су у табели 5. Једначина (10) примењена на водоник ($n = 0{,}68$) претставља у дијаграму $ln \frac{p_k}{p}$ и $\frac{T_k}{T} - 1$ линију испупчену на горе. На сл. 3 ова линија испупчена је прво на горе па затим на доле. Међутим, на основу доцније добијених експерименталних података, који су наведени у табели 5, ова линија је заиста испупчена само на горе (сл. 4).

Аргон, амонијак и азотмоноксид. Поједини парови напона засићене паре и температуре као и израчунате одговаријуће вредности за n из једначине (10) наведене су у табелама (6), (7) и (8).

Хелијум. — Из једначине (10) добија се углавном иста вредност за n како за хелијум I тако и за хелијум II, који су раздвојени т. зв. λ тачком:

$$T_\lambda = 2{,}19^0\, K \text{ и } p_\lambda = 38\ mmHg.$$

Једино у близини критичне тачке добија се за n нешто већа вредност од просечне ($n = 0{,}54$), што се види из табеле (9).

Али тада се $\frac{T_k}{T}$ не разликује много од 1, те и се вредност израза $\left(\frac{T_k}{T}\right)^n$ не разликује много од јединице. На сл. 3 ли-

ТАБЕЛА 6. – Напон засићене паре аргона*) (*Ar*)

T	$\frac{T_k}{T}$	p mm Hg	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
150,65	1	36451	1	0	–
143,26	1,051	27224	1,337	0,291	0,87
132,29	1,138	16849	2,166	0,773	0,86
122,52	1,228	10410	3,503	1,254	0,85
111,86	1,346	5645,3	6,465	1,866	0,85
90,08	1,672	1015,3	35,90	3,580	0,80
88,84	1,695	995,74	36,63	3,600	0,83
87,25	1,725	760,00	47,90	3,869	0,84
83,79	1,797	515,65	70,72	4,258	0,85

$p_k = 36451$ *mm Hg*

$T_k = 150{,}65\ ^0K$

$a = 6{,}55 \quad n = 0{,}85$

$$ln\frac{p_k}{p} = a\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n - 1\right]$$

*) Van Laar, Zustandsgleichung, S. 227, 1924.

ТАБЕЛА 7. – Напор засићене паре амонијака*) (NH_3)

T	$\frac{T_k}{T}$	p at	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
406	1	116,0	1	0	–
323	1,255	20,727	5,60	1,723	1,03
303	1,338	11,895	9,75	2,277	1,03
283	1,434	6,271	18,50	2,917	1,03
273	1,486	4,379	26,45	3,275	1,03
253	1,604	1,940	59,80	4,089	1,06
233	1,740	0,732	158,6	5,066	1,04
223	1,818	0,417	278,0	5,628	1,04
195,3	2,077	0,0618	1875	7,537	1,05

$p_k = 116$ *at*

$T_k = 406\ ^0K$

$a = 6{,}55 \quad n = 1{,}03$

$$ln\frac{p_k}{p} = a\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n - 1\right]$$

*) Hütte I, 25 издање, 1925, стр. 507

ТАБЕЛА 8. – Напон засићене паре азотмоноксида*) (NO)

T	$\frac{T_k}{T}$	p mm Hg	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
109,4	1,645	165,7	298	5,697	1,26
111,9	1,608	221,6	223	5,407	1,26
112,9	1,595	259,3	190,6	5,250	1,26
114,5	1,573	319,4	154,7	5,041	1,26
116,1	1,550	391,7	126,2	4,838	1,26
118,0	1,525	466,7	105,8	4,661	1,27
120,6	1,492	620,5	79,7	4,378	1,28
122,43	1,470	760,0	65,0	4,174	1,28
124,6	1,445	949,6	52,0	3,951	1,28

$p_k = 65$ *At*

$T_k = 180\ ^0K$

$a = 6{,}55 \quad n = 1{,}27$

$$ln\frac{p_k}{p} = a\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n - 1\right]$$

*) F. A. Henglein und H. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 1924, 134, 409.

ТАБЕЛА 9. – Напон засићене паре хелијума*) (*He*)

T	$\frac{T_k}{T}$	p mm Hg	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
5,19	1	1717,6	1	0	–
4.8	1,082	1235	1,39	0,329	0,62
4,6	1,128	1055	1,628	0,487	0,59
4,3	1,207	840,25	2,044	0,715	0 55
4,0	1,298	615	2,792	1,027	0,56
3,7	1,404	440,25	3,90	1,361	0,55
3,3	1,574	270,25	6,35	1.849	0,55
3,0	1,732	180	9,54	2,256	0,54
2,7	1,923	111	15,46	2,738	0,53
2,4	2,165	63	27,25	3,304	0,53
2,2	2,363	40	42,85	3,757	0,53
1,88	2,765	16	107,3	4,675	0,53
1,52	3,416	4	429	6,061	0,53
1,00	5,190	0,15	11450	9,345	0,54

$p_k = 1717{,}6\ mm\,Hg = 2{,}26\ at$

$T_k = 5{,}19\ ^oK$

$a = 6{,}55 \quad n = 0{,}54$

$$ln\frac{p_k}{p} = a\left[\left(\frac{T_k}{T}\right)^n - 1\right]$$

*) Keesom, Proc. Roy. Academie Amsterdam, t. 32, p. 864, 1929.

нија која одговара хелијуму испупчена је на горе, што је сасвим у складу са једначином (10) кад је $n = 0{,}54$.

* * *

На основу досадашњег излагања можемо закључити да је веза између притиска и одговарајуће температуре кључања изражена формулом (10) и то за сва тела. Параметар a претставља универзалну константу, чија је бројна вредност наведена под (6). За одређивање изложитеља n, чија вредност варира од тела до тела, потребно је познавати притисак и температуре критичне и још једне тачке, рецимо тројне тачке, Кад се примени једначина (10) на тројну тачку ($p_{k'}$, $T_{k'}$), добија се:

$$ln\frac{p_k}{p_{k'}} = a\left[\left(\frac{T_k}{T_{k'}}\right)^n - 1\right]. \qquad (12)$$

Одавде се може наћи експонент n, кад се знају параметри критичне (p_k, T_k) и тројне тачке ($p_{k'}$, $T_{k'}$). У табели (10) наведене су вредности за n код извесног броја тела.

На завршетку нагласимо да је притисак засићене паре једног тела функција од температуре, као променљиве величине, и од притиска и температуре критичне и тројне тачке, као сталних величина. Ова функција дата је под (10).

ТАБЕЛА 10. — Вредности за n код неких тела

Тело	Критична тачка			Тројна тачка			n	Литература
	t_k (°C)	T_k	p_k	t_k' (°C)	T_k'	p_k'		
He		5,19	2,26 *At*				0,54	(1)
H_2		33,18	9730 *mmHg*		13,95	54,1 *mmHg*	0,68	(2)
Ar		150,65	36451 „		83,79	515,65 „	0,85	(3)
N_2	– 147,13	126,03	33,49 *At*	– 209,86	63,30	96,4 *mmHg*	0,89	(4)
HCl		324,5	81,7 *At*		159,34	103,44 „	0,95	(4)
CO_2	31,0	304,2	75 *at*	– 56,6	216,55	5,28 *at*	1,00	(5)
NH_3	133	406	113,3 *At*		195,3	45,5 *mmHg*	1,03	(6)
$(CN)_2$		401,4	59,75 *At*		245	552,2 „	1,04	(6)
H_2O	374	647	225 *at*	0,0075	273	0,0062 *at*	1,09	(5)
NO		180	65 *At*		109,4	165,7 *mmHg*	1,27	(7)

Извод

Утврђена је најпре линеарна веза за однос топлоте испаравања и извршеног спољашњег рада у функцији природног логаритма израза $\frac{p_k}{p}$. Затим је применом Клаузијус-Клапејронове једначине нађена једначина (10) која претставља везу између притиска и одговарајуће температуре кључања. Ова једначина важи за сва тела, при чему параметар a има вазда вредност 6,55, док експонент n варира од тела до тела.

Техничка Велика школа у Београду,
Завод за Физику

Примљено 23 марта 1949.

RÉSUMÉ

Sur la tension de la vapeur saturée

par

Dragoljub Milosavljević

Pour l'étude de la tension de la vapeur on est partis de l'équation de *Clausius-Clapeyron* (1), qui est remplacée par (2) et (3). On a représenté grafiquement la grandeur y, donnée par (2), en fonction du logarithme naturel de $\frac{p_k}{p}$ (p_k la pression du point critique) pour CO_2 et H_2O (fig. 1, courbes 1_a et 2_a). D'autre part, on a constaté pour CO_2 que la pression p et la température T satisfont l'équation (5), qui représente une droite avec les coordonnées courrantes $\frac{T_k}{T}$ et $ln\,\frac{p_k}{p}$ (fig. 2). Si l'on prend maintenant pour y l'expression (3) en calculant $\frac{dp}{dT}$ de (5), on obtient la droite l_b (fig. 1) pour CO_2. La droite l_b est plus précise que la coubre l_a: pour la détermination de la droite l_b on utilise seulement les données expérimentales pour la pression p et la température T. Pour cette raison on a admis qu'il existe la liaison linéaire (8) entre les grandeurs y et $ln\,\frac{p_k}{p}$.

En faisant l'intégration de (8), on obtien l'équation (10), qui représente la liaison cherchée entre p et T. Le paramêtre

a est une constante universelle ($a = 6{,}55$), tandis que l'exposant n varie d'un corp à l'autre (voir les tableaux de 4 à 10). Pour l'equation (10) devient celle de van der Waals, trouvée empiriquement en 1881.

Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Belgrade

Reçu 23. III. 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) Џон Егерт и Лотар Хок, уџбеник физ. хемије, Београд 1947, стр. 432 (превео Сл. Ристић).

2) J. P. Martinez und K. Onnes, Comm. 156_b (1922); Van Laar, Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, S. 228, 1924.

3) Crommelin Comm. 115 (1910); 138 (1913) und 140_a (1914).

4) Handbook of Chemistry and Physics; editor in chief Charles D. Hodgman, 29 edition, 1945

5) Hütte I, 27 Auflage, 1943

6) Landolt-Börnstein

7) S. F. Pickering, J. physical Chem. 1924, 25, 97; F. A. Henglein und H. Krüger, Z. anorg. allg. Chem., 1924, 134, 409

Одређивање топлоте испаравања

од

Драгољуба Милосављевића

Показали смо[1]) да између притиска p и одговарајуће температуре кључања T постоји следећа веза:

$$ln \frac{p_k}{p} = a \left[\left(\frac{T_k}{T} \right)^n - 1 \right] \qquad (1)$$

где је a универзална константа ($a = 6{,}55$), а експонент n варира од тела до тела. Даље смо утврдили да је однос између топлоте испаравања r и извршеног спољашњег рада $Ap\,(v'' - v')$ линеарна функција од природног логаритма израза $\frac{p_k}{p}$:

$$\frac{r}{Ap\,(v'' - v')} = n \cdot ln \frac{p_k}{p} + an \qquad (2)$$

где је p_k притисак критичне тачке, а v'' и v' претстављају специфичне запремине засићене паре и течности на температури кључања (A је топлотни еквивалент јединице механичког рада).

Кад се вредност дата под (1) за израз $ln \frac{p_k}{p}$ унесе у (2), добија се:

$$\frac{r}{Ap\,(v'' - v')} = an \left(\frac{T_k}{T} \right)^n \qquad (3)$$

Кад је са довољном приближношћу испуњен услов:

$$p\,(v'' - v') \simeq pv'' = RT$$

---

[1]) Д. Милосављевић, Притисак засићене паре, Гласник Хемиског друштва *14*, 13 1949.

(R означава гасну константу), онда се из (3) добија следећи израз за топлоту испаравања r:

$$r = an \cdot AR \cdot T\left(\frac{T_k}{T}\right)^n \qquad (4)$$

Ако се топлота испаравања изражава у kcal/kg, онда је (означивши са M молекуларну тежину):

$$AR = \frac{1.987}{M},$$

те ће тада (4) прећи у:

$$r = \frac{1.987 \cdot an}{M} \cdot T\left(\frac{T_k}{T}\right)^n. \qquad (5)$$

Применимо формулу (5) на воду, код које је: $M = 18$ и $n = 1{,}09$, па ћемо имати:

$$r = \frac{1{,}987 \cdot 6{,}55 \cdot 1{,}09}{18} \cdot T\left(\frac{T_k}{T}\right)^n = \qquad (6)$$

$$= 0{,}788 \cdot T\left(\frac{T_k}{T}\right)^n \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}.$$

Израчунајмо помоћу (6) топлоту испаравања воде на температури од 100°:

$$T = 373, \quad \left(\frac{T_k}{T}\right)^n = 1{,}735^{1{,}09} = 1{,}823 \qquad (7)$$

$$r = 0{,}788 \cdot 373 \cdot 1{,}823 = 536 \ k\,\text{cal/kg}.$$

Добивена вредност врло се мало разликује од вредности која се налази експерименталним путем (види таб. 3).

ТАБЕЛА 1. – Водена пара*) (H_2O); $p_k = 225{,}5$ *at*, $t_k = 374{,}2$ °C

t	T	$\frac{T_k}{T}$	p *at*	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
0	273,16	2,370	0,0062	36370	10,501	1,108
5	278,16	2,326	0,0089	25330	10,139	1,108
10	283,16	2,285	0,0125	18040	9,800	1,106
15	288,16	2,244	0,0174	12950	9,469	1,106
20	293,16	2,209	0,0238	9475	9,157	1,104
25	298,16	2,170	0,0323	6980	8,851	1,103
30	303,16	2,136	0,0433	5210	8,559	1,103

*) Подаци за t и p према П. М. Вукалович, Термодинамические особины водяного пара, 1946

ТАБЕЛА 2. – Водена пара*) (H_2O); $p_k = 225{,}5$**) at, $t_k = 374{,}2\,^0C$

t	T	$\frac{T_k}{T}$	p mm Hg	$\frac{p_k}{p}$	$ln\frac{p_k}{p}$	n
0	273,16	2,370	5,10	32500	10,389	1,100
5	278,16	2,326	6,90	24000	10,086	1,102
10	283,16	2,285	9,36	17700	9,781	1,105
15	288,16	2,244	13,16	12590	9,440	1,103
20	293,16	2,209	17,37	9530	9,163	1,102
25	298,16	2,170	23,66	7000	8,854	1,102
30	303,16	2,136	32,18	5150	8,547	1,100

*) Подаци за t и p према E. A. Louder, T. R. Briggs and A. W. Browne J. Ind. Eng. Chem. 1924, 16, 932.

**) $p_k = 165700$ mm Hg.

ТАБЕЛА 3. – Топлота испаравања воде (H_2O)

t^0 C	$r\,\frac{k\,cal}{kg}$	Литература
100	539,8	Hütte I, 25 издање, 1925
100	538,9	М. П. Вукалович, Терм. особ. вод. пара 1946
100	538,0	Ц. Егерт и Л. Хок. Уџб. Физ. хем., Београд 1947
0	595,0	Hütte I, 25 издање, 1925
0	597,2	М. П. Вукалович, Терм. особ. вод. пара

Потражимо још помоћу формуле (6) топлоту испаравања воде на 0°:

$$T = 273, \quad \left(\frac{T_k}{T}\right)^n = 2{,}37^{1{,}09} = 2{,}561,$$

$$r = 0{,}788 \cdot 273 = 551 \;\; k\,cal/kg. \qquad (8)$$

Ова се вредност знатно разликује од експерименталне вредности (види таб. 3). Чак и ако се усвоји максимална вредност $n = 1{,}11$ која би се могла добити из једначине (1) на основу експерименталних података за притисак и температуру према табели 1 и 2, израчуната вредност топлоте испаравања била би још увек знатно мања од експерименталне вредности. И заиста, кад је имамо:

$$T = 273, \quad \left(\frac{T_k}{T}\right)^n = 2{,}37^{1.11} = 2{,}606, \qquad (9)$$

$$r = 0{,}788 \cdot 273 = 561 \ k\,\text{cal/kg}.$$

На основу овога *закључујемо да топлота испаравања воде на* 0° *не може имати већу вредност од 561* $k$cal/kg. Постоји, дакле приметна разлика у односу на експерименталне вредности топлоте испаравања и она може дати повода за нова испитивања.

На исти начин може се искористити формула (5) за израчунавање топлоте испаравања других тела.

Правило Трутона (Trouton, 1884). — Према овом правилу количник из молекуларне топлоте испаравања на притиску од 1 *At* и апсолутне температуре кључања тј. ентропија испаравања, има приближну вредност[4]):

$$\frac{Mr}{T} = 21{,}5 \ k\,\text{cal}/k\,\text{mol}\,^{\circ}K. \qquad (10)$$

Формула (5) даје, пак, за ентропију испаравања следећу вредност:

$$\frac{M \cdot r}{T} = 1{,}987 \cdot an \left(\frac{T_k}{T}\right)^n = 13n \left(\frac{T_k}{T}\right)^n k\,\text{cal}/k\,\text{mol}\,^{\circ}K. \qquad (11)$$

Једначина (11) примењена је на известан број тела која су

ТАБЕЛА 4. — Ентропија испаравања неких тела*)

Тело	топлот. исп. $\frac{k\,\text{cal}}{k\,\text{mol}}$	Темп. кључања $^{\circ}K$	n	Молек. ентропија испаравања	
				експер. вредност	према форм. (11)
He	24	4	0,54	6,0 $\frac{k\,\text{cal}}{k\,\text{mol}\,^{\circ}K}$	8,08 $\frac{k\,\text{cal}}{k\,\text{mol}\,^{\circ}K}$
H_2	230	20	0,68	11,5 „	12,46 „
N_2	1336	77	0,89	17,4 „	17,96 „
HCl	3600	190	0,95	18,9 „	20,56 „
NH_3	5460	240	1,03	22,7 „	23,03 „
H_2O	9700	373	1,09	26,0 „	25,83 „

*) Џ. Егерт и Л. Хок, Уџбеник Физичке хемије, Београд, 1947 (превео Сл. Ристић)

[4]) Dž. Egert i L. Hok, Уџбеник Физичке хемије, Београд, 1947.

наведена у табели 4. Приметна разлика између експерименталне и израчунате вредности постоји код хелијума. Али тада није испуњен услов који смо искористили при прелажењу од једначине (3) на једначине (4) и (5), јер је код хелијума[6]:

$$p(v'' - v') = 1{,}013 \cdot 10^6 (65{,}3 - 8{,}2) \cdot 4,$$

$$p(v'' - v') = 23{,}1 \cdot 10^7 \, {}^{erg}/_{grmol}$$

и $$RT = 8{,}317 \cdot 10^7 \cdot 4{,}21 = 35{,}0 \cdot 10^7 \, {}^{erg}/_{grmol}.$$

Као што показује табела 4, помоћу формуле (11) могу се са довољном приближношћу израчунати молекуларне ентропије испаравања тела, како оних која имају високу температуру кључања, тако и оних која имају ниску температуру кључања.

Извод

Полазећи од формуле (1), коју је дао писац за везу између притиска и одговарајуће температуре кључања, преиначена је једначина (2) прво у (3) па затим у (4) односно (5). Помоћу формуле (5) може се израчунати топлота испаравања разних тела и то за сва она стања за која важи са довољном приближношћу карактеристична једначина идеалних гасова. Применом ове формуле на воду утврђено је да топлота испаравања воде на 0^0 не може бити већа од 561 *k*cal/kg, иако експерименти дају близу 600 *k*cal/kg (табела 3).

Од (5) изведена је формула (11), која служи за израчунавање молекуларне ентропије испаравања.

Техничка велика школа у Београду,
Завод за физику

Примљено 23 марта 1949

RÉSUMÉ

Détermination de la chaleur de vaporisation

par

Dragoljub M. Milosavljević

En partant de l'équation (1), établie par l'auteur pour la relation entre la pression et la température d'ébullition corres-

[6]) Експериментални подаци према van Laar, Zustandsgleichuug, 245 uud 247, 1924.

pondante, l'équation (2) est d'abord transformée en (3) et ensuite en (4) et eu (5) respectivement. A l'aide de l'équation (5) on peut calculer la chaleur de vaporisation de différents corps pour tous les états pour lesquels est valable, avac une approximation suffisante, l'équation charactéristique des gaz parfaits. En appliquant cette équation à l'eau il a été constaté que la chaleur de vaporisation de l'eau à 0 °C ne peut pas dépasser 561 $\frac{k\,\text{cal}}{\text{kg.}}$, quoique les valeurs expérimentales soient presque 600 $\frac{k\,\text{cal}}{\text{kg}}$ (v. table 3).

De (5) résulte la formule (11) que sert à calculer l'entropie moléculaire de vaporisation.

Belgrade, Ecole Polytechnique,
Institut de Physique.

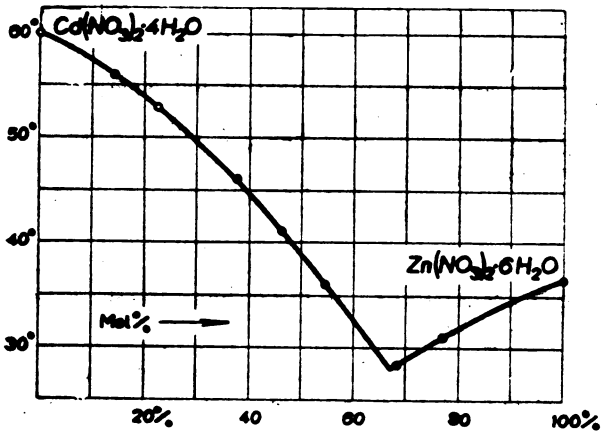
Recu le 23 mars 1949.

Diagram topljenja
sistema $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

од

N. A. Pušina

Tetrahidrat kadmijumnitrata i heksahidrat zinknitrata su tačno definisana jedinjenja koja se tope bez razlaganja, i to: $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ na 60°, a $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ na 36,4°.



Сл. 1

1904 godine, kad je autor radio u laboratoriji G. Tammann-a u Getingenu, on je nameravao da ispita eutektiku ovog binarnog sistema pod visokim pritiskom. U tu svrhu bio je prethodno razrađen potpuni diagram topljenja gore pomenutog sistema pod običnim atmosferskim pritiskom. Sve do sada ovaj diagram nije bio objavljen.

Dole sledi tablica u kojoj su pretstavljeni rezultati ispitivanja binarnog sistema

$$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O.$$

Mol % $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0	14,5	22,5	37,5	46,5	54,5	69	77	100
t_1	60	56	53	46	41	36	28,5	31	36,4
t_2	–	—	–	27	27,5	28	28	27,5	–

Diagram topljenja se sastoji od dve grane koje se seku u eutektičkoj tački, koja leži kod koncentracije oko 27,5 mol.% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i 28°.

Izvod

Metodom termiske analize ispitan je diagram topljenja binarnog sistema $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$.

Dokazano je da komponente u kristalnoj fazi stvaraju mehaničku smešu i da pod običnim atmosferskim pritiskom eutektička tačka odgovara koncentraciji oko 27,5 mol% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i temperaturi 28°.

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

Primljeno marta 1949

Melting Point Diagram of the Binary System $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

by
N. A. Pushin

The diagram of melting points of the binary system $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ has been established by the method of thermal analysis.

It has been proved, that the components form in the crystal phase a mechanical mixture and that the eutectic point, under athmospheric pression, corresponds to 27,5 mol% of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and 28° C.

The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of the Technical Faculty – Uuiversity of Belgrade

Received March, 1949.

Бинарни системи састављени из етилендиамина и разних органских једињења

од

Н. А. Пушина И. И. Риковског и Н. Милутиновића

Претпоставка да сва хемиска једињења имају амфотерни карактер показала се у многим случајевима као исправна. Тако и на примеру адиционог једињења етилендиамина са дефениламином *Н. А. Пушин* и *Ђ. Димитријевић*[1]) показали су да дифениламин који је слаба база и који са киселинама гради једињења, где сачињава електропозитивну компоненту, гради такође једињења и са јачим базама при чему игра улогу електронегативне компоненте. Како је етилендиамин двокиселинска база, састав тог једињења одговара формули $NH_2CH_2CH_2NH_2 . 2(C_6H_5)_2NH$ (тип 1 : 2). Зато је било природно очекивати да ће етилендиамин, аналогно као са дифениламином, и са другим органским слабим базама градити адициона једињења. У ту сврху у овом раду испитани су методом термиске анализе диаграми топљења бинарних система етилендиамина са анилином, *p*-толуидином, акридином и трифениламином. Осим тога у овом раду испитани су такође и диаграми топљења система етилендиамина са низом других органских једињења и то: дибензилом, дифенилом, трифенилметаном, *п*-хлорнитробензолом, *п*-нитротоулом и вератролом.

У свим случајевима, где је то било могуће, испитане су потпуне криве хлађење смеша, а такође, поред температура издвајања првих кристала из растопљених смеша, и температуре ишчезавања последњих кристала при топљењу искристалисаних смеша. Ниске температуре испитане су помоћу термоелемента.

У доњим таблицама значи:

t_1 – температура издвајања првих кристала из растопљене смеше

t_2 – еутектичка кристализација

ϑ'' температура растапања последњих кристала кристализоване смеше.

Концентрација компонената у смеши изражена је у молекулским процентима.

1. *Етилендиамин – анилин.*
   (У сарадњи са J. Пархоменко)
2. *Етилендиамин – о-толуидин.*
3. *Етилендиамин – акридин.*
4. *Етилендиамин – трифениламин.*

Таблица 1

Етилендиамин – анилин.

Мол% анилина	0	15,5	23	29	38	48,5	58,5	71	80	90,5	100
	8,8	0	–5	–8	–15	–22	–27	–27	–19	–9,5	–6

Таблица 2

Етилендиамин — о-толуидин

Мол % о-толуидина	0	14	21,5	· · · 50	55,5	59	66,6	75	77	85	100
ϑ	8	6,5	5,5	12	15	17,5	24	30	31	36	45
t_2	–	2	1,5	–	0,5	3	2,5	2	3	2	–

Таблица 3

Етилендиамин — акридин

Мол % акридина	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ	8,8	27	46	62,5	71	77	82	87	93	98,5	105	111
t_2	–	7,5	7	6	5	3	2	–				

Таблица 4

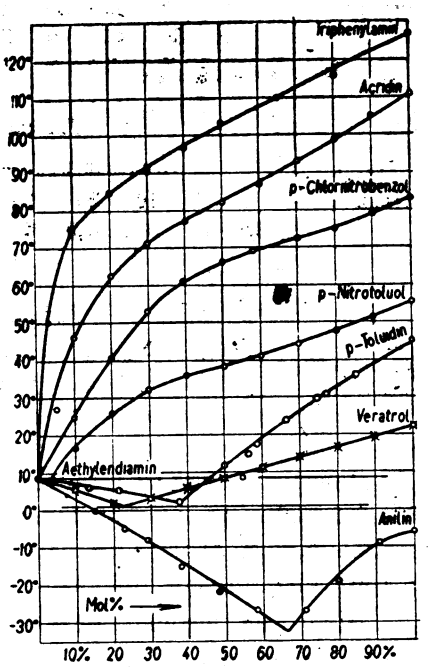
Етилендиамин — Трифениламин

Мол % трифениламина	0	10	20	30	40	50	65	80	100
t_1	9	75	84,5	91	97	103	110	116	127
t_2	–	7	6	5,5	5,5	5,5	5,5	3	—

За разлику од дифениламина анилин, о-толуидин, акридин, и трифениламин не граде адициона једињења са етилендиамином.

За смеше етилендиамина с анилином одређене су само температуре потпуног растапања и почетка кристализације. Температура потпуне кристализације није се могла одредити чак и при хлађењу све до -60^0. Смеше нису кристалисале, већ су се претварале у јако висковне масе.

Диаграми топљења система етилендиамин — анилин и етилендиамин — *п*-толуидин (сл. 1) састоје се од две гране које се секу у еутектичким тачкама. У систему етилендиамин — анилин еутектичка тачка лежи код 67 мол% анилина и −33°. У систему етилендиамин — *п*-толуидин опажало се јако прехлађење смеша у интервалу од 21,5 до 50 мол% *п*-толуидина и стога је еутектичка тачка одређена графичком интерполацијом. Она лежи код 38 мол% *п*-толуидина и +3°.



Сл. 1

Диаграми топљења система етилендиамин — акридин и етилендиамин — трифениламин (сл. 1) састоје се сваки од само једне криве која спаја тачке топљења етилендиамина и акридина, односно трифениламина. Из тога следи, да је растворљивост акридина и трифениламина у етилендиамину у кристалној фази незнатна.

5. *Етилендиамин – дибензил.*

6. *Етилендиамин – дифенил.*
(у сарадњи са Р. Живадиновићем).

7. *Етилендиамин – трифенилметан.*

8. *Етилендиамин – п-хлорнитробензол.*
(у сарадњи са М. Ристићем).

Таблица 5

Мол% дибензила	Етилендиамин — дибензил.											
	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ	8,8	21	31	36,5	38,5	40,3	42	43,8	46	48	50	52,5
t_2	–	6	5	5	4	3	2	2	1	0	—	–

Таблица 6

Мол% дифенила	Етилендиамин — дифенил.										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ	9	36	45	49	51	52,5	55	58	61	64	70
t_2	–	8	7,5	6	6	5	–	–	–	–	–

Таблица 7

Мол% трифенилметана	Етилендиамин — трифенилметан.											
	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	8,8	46	56,5	62,5	65	68	70,5	73	78	83	87	92
t_2	–	7	6	–	4,5	4	3,5	3	1	–	–	–

Таблица 8

Мол% хлорнитробензола	Етилендиамин – *п*-хлорнитробензол.										
	0	10	20	30	39,5	50	58,5	70	80	90	100
ϑ	8,8	25	40,5	53	61	66	69,5	72,5	75	79	83

Диаграми топљења система састављених од етилендиамина са дибензилом, дифенилом, трифенилметаном и *п*-хлорнитробензолом састоје се само од једне криве која у сваком систему спаја тачке топљења компонената (сл. 1 и 2).

Ни у ова четири система не запажа се стварање адиционих једињења. Судећи по диаграмима стања растворљивост дибензила, дифенила, трифенилметана и *п*-хлорнитробензола у етилендиамину је незнатна.

Систем етилендиамин — *п*-хлорнитробензол разликује се од остала три система различитом бојом течне и чврсте фазе: течна фаза обојена је црвено, док чврста жуто. Аналогну појаву познајемо код смеша дифениламина са *п*-нитранизолом: течна фаза је обојена интензивно црвено, док је чврста фаза (еутектичка смеша) безбојна.

9. *Етилендиамин – п-нитротолуол*
10. *Етилендиамин – вератрол.*

У своје доба било је показано[2]) да етилендиамин гради са пирокатехином три молекуларна једињења грађених по типу 1:1, 1:2 и 1:3. Са монометилетром пирокатехина гвајаколом гради етилендиамин такође три молекуларна једињења састава 1:1, 1:2 и 1:6. Међутим са диметилетром пирокатехина, вератролом, који нема више ниједне слободне *OH*-групе, етилендиамин не гради ниједно једињење, како се то види из диаграма топљења овог система (сл. 1).

Таблица 9

Мол% *п*-нитротолуола	Етилендиамин — *п*-нитротолуол.							
	0	5	10	20	30	40	50	60
ϑ	8,8	–	16,5	26	32	35,5	38,5	41
t_2	–	5,5	5	4,5	4,5	4	4	3,5

Мол% *р*-нитротолуола	70	80	90	100
ϑ	44	47,5	51	55
t_2	3	2,5	–	–

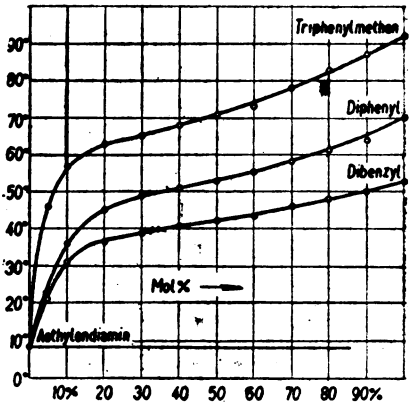
Таблица 10

Мол% вератрола	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ	9	5,5	2	3	6	8,5	11	14	16,5	19,5	22,5
t_2	–	1	1	1	1	0	–1	–2	–3	–4	–
z	–	1,0	1,7	1,4	1,0	–	0,8	–	–	–	–

Системи етилендиамин — *п*-нитротолуол и етилендиамин — вератрол у чврстој фази претстављају еутектичке смеше. Диаграми топљења оба система састоје се од две гране које се секу у еутектичким тачкама, које одговарају следећим координатама:

а) у систему етилендиамин — *п*-нитротолуол концентрацији 3 мол % *п*-нитротолуола и 7°,

б) у систему етилендиамин — вератрол концентрацији 22,5 мол % вератрола и +1°.



Сл. 2

Извод

Методом термиске анализе испитано је 10 бинарних система састављених из етилендиамина, с једне стране, и анилина, *п*-толуидина, акридина, трифениламина, дибензила, дифенила, трифенилметана, *п*-хлорнитробензола, *п*-нитротолуола и вератрола, с друге стране.

Доказано је да ни са једном од горенаведених супстанца етилендиамин у кристалној фази не гради адициона једињења, већ даје само механичке смеше.

Хемиска лабораторија Пољопривредно-шумарског факултета и Завод за Физичку хемију и Електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено марта 1949

SUMMARY

Binary Systems Composed of Ethylenediamine with Different Organic Compounds

by

N. A. Pushin, I. I. Rikovski and N. Milutinović

An investigation of 10 binary systems has been made by the method of thermal analysis. These systems were composed of ethylenediamine on the one side and aniline, *p*-toluidine, acridine, triphenylamine, dibenzyl, diphenyl, triphenylmethane, *p* chloronitrobenzene, *p*-nitrotoluene and veratrol on the other side.

It has been proved, that ethylendiamine does not form in the crystal phase additional compounds with none of the mentioned bodies, but only mechanical mixtures.

Chemical Institute of the Faculty of Agriculture and Forestry and the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Technical Faculty University of Belgrade.

Received, March, 1949.

LITERATURA

1) N. A. Pušin i Đ. Dimitrijević, Glas. Hem. druš. *12*, sv. 4 (1947);
2) N. A. Puchin a. L. Sladović, Trans. Chem. Soc. Lond, 837 (1928).

Indeks prelamanja tečnih smeša X.

Smeše fenilhidrazina sa fenolima

od

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

Ispitivanje diagrama topljenja pokazuju da fenilhidrazin stvara sa različitim fenolima u kristalnoj fazi određena molekularna jedinjenja. Jedinjenje sa fenolom ima ekvimolekularni sastav[1]). Sa *p*-hlorfenolom fenilhidrazin daje 3 jedinjenja: $2\,C_6H_5NHNH_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ (tip 2 : 1), ekvimolekularno jedinjenje $C_6H_5NHNH_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ (tip 1 : 1) i $C_6H_5NHNH_2 \cdot 3\,p\text{-}ClC_6H_4OH$ (tip 1 : 3),[2]). Jedinjenje sa gvajakolom ima sastav $2\,C_6H_5NHNH_2 \cdot CH_3OC_6H_4OH$ (tip 2 : 1.[3])

Da bi se rešilo pitanje, da li ova jedinjenja ne menjaju svoj sastav pri prelazu u tečnu fazu, ispitan je indeks prelamanja tečnih smeša fenilhidrazina sa gorepomenutim fenolima. Osim toga ispitan je indeks prelamanja i smeša fenilhidrazina sa *o*-hlorfenolom, *o*-, *m*- i *p*-krezolom i timolom.

Merenja indeksa prelamanja izvršena su pomoću Abbéovog refraktometra. Temperature smeša za svaki sistem izabrane su tako, da su bile više ne samo od tačke topljenja komponenata, već i od tačke topljenja jedinjenja, koje komponente stvaraju. Za sastavljanje smeša uzete su najčistije supstance koje su se mogle nabaviti u trgovini („pro analysi", „für wissenschaftliche Zwecke"). Pre upotrebe supstance su prečišćavane destilacijom u vakuumu i prekristalisavanjem sve dotle, dok nisu pokazivale konstantan indeks prelamanja.

U tablicama, u kojima su navedeni dobijeni rezultati, koncentracija je izražena u mol% odnosno u tež%. U tim tablicama n_D^t znači indeks prelamanja na temperaturi t, Δn_D^t označava razliku između indeksa prelamanja eksperimentalno određenog i izračunatog na osnovu pravila mešanja.

Tablica 1

Fenilhidrazin + fenol, 45°

Mol % fenola	n_D^{45}	Δn_D^{45}
0	1,5955	0
10	5924	20
20	5887	40
30	5853	60
50	5808	72
50	5759	80
60	5705	80
70	5634	64
80	5560	48
90	5489	32
100	1,5402	0

Tablica 2

Fenilhidrazin + *o*-hlorfenol, 25°

Mol % *o*-hlorfenola	n_D^{25}	Δn_D^{25}
0	1,6055	0
10	6023	17
20	5999	42
30	5976	69
40	5943	84
45	5924	89
50	5900	90
55	5876	90
60	5848	86
65	5814	77
70	5781	68
80	5711	48
90	5637	22
100	1,5566	0

Tablica 3

Fenilhidrazin + *p*-hlorfenol, 40°

Mol % *p*-hlorfenola	n_D^{40}	Δn_D^{40}
0	1,5980	0
10	5956	14
22,5	5919	27
29	5901	33
42	5857	39
50	5826	39
60	5786	38
69	5741	28
79	5695	21
89	5646	10
100	1,5593	0

Tablica 4

Fenilhidrazin + *o*-krezol, 40°

Tež % Mol % *o*-krezola	n_D^{40}	Δn_D^{40}
0	1,5980	0
10,3	5921	4
21	5866	15
30,6	5816	22
41	5759	32
46	5731	34
50	5708	36
55	5678	36
59,7	5647	34
65	5612	32
70	5576	28
80	5510	23
90	5434	12
100	1,5364	0

Tablica 5

Fenilhidrazin + *m*-krezol, 40°

Tež % Mol % *m*-krezola	n_D^{40}	Δn_D^{40}
0	1,5980	0
10	5931	16
20,5	5872	24
24,3	5850	–
29	5823	30
48,2	5706	40
51	5692	44
54	5662	36
64	5594	36
72,5	5537	33
83,2	5457	22
90	5408	16
100	1,5327	0

Tablica 6

Fenilhidrazin + *p*-krezol, 40°

Tež % Mol % *p*-krezola	n_D^{40}	Δn_D^{40}
0	1,5980	0
10,3	5921	8
20,5	5862	16
30,3	5803	24
40,5	5739	28
43	5726	30
51	5675	33
55,8	5643	33
61,7	5597	28
71	5531	24
79,8	5466	16
88,2	5400	6
100	1,5318	0

Tablica 7

Fenilhidrazin + timol, 60°

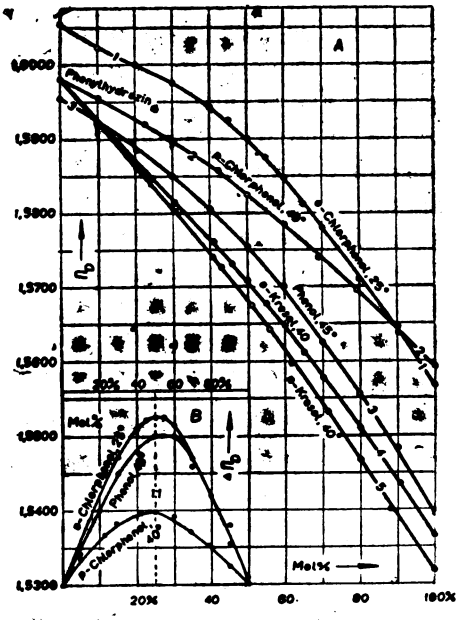
Tež % timola	Mol %	n_D^{60}
0	0	1,5880
13,3	10	5765
25,7	20	5660
37,6	30	5560
42,7	35	5521
49	40	5477
52,5	45	5431
58	50	5392
67,5	60	5322
72	65	5280
76,3	70	5242
84,6	80	5168
93,2	90	5106
100	100	1,5041

Tablica 8

Fenilhidrazin + gvajakol, 30°

Mol % gvajakola	n_D^{30}	Δn_D^{30}
0	1,6030	0
10	5984	20
20	5930	28
30	5874	35
40	5813	39
50	5749	40
60	5680	36
70	5616	35
80	5546	30
90	5475	24
100	1,5386	0

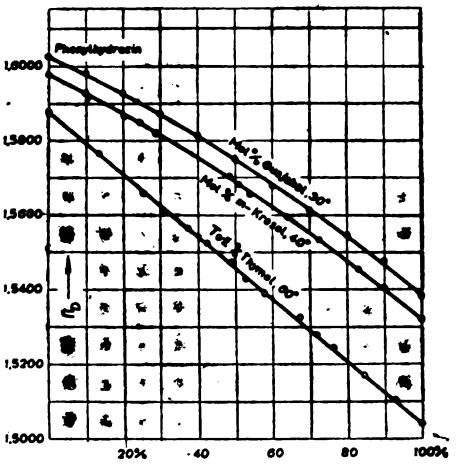
Ako pogledamo diagrame indeksa prelamanja (sl. 1 A i 2), videćemo da su sve krive konkavne prema osi koncentracija, bez razlike da li su koncentracije izražene u molekulskim ili težinskim %. Jedino je kriva na diagramu sistema fenilhidrazin + timol vrlo blizu pravoj liniji, ako je koncentracija izražena u tež %, a konveksna prema osi koncentracija, ako je izražena u mol %. Nikakve naročite tačke ne zapažaju se ni na jednoj krivoj. Molekularne težine fenilhidrazina i krezola potpuno su jednake. Zbog toga za smeše fenilhidrazina sa sva tri izomerna krezola dijagrami su potpuno isti bez razlike u kakvim % (težinskim ili molekulskim) izražavamo koncetraciju.



Сл. 1

Otstupanja indeksa prelamanja od sredaje aritmetičke vrednosti dovode nas

do zaključka, da i u tečnoj fazi postoje kompleksi fenilhidrazina sa gorepomenutim fenolima (sl. 1 B). Međutim, o sastavu ovih kompleksa u tečnoj fazi teško je stvoriti tačan zaključak ne samo na osnovu dijagrama $n_D - C$ (indeks prelamanja - koncentracija), već i na osnovu dijagrama $\Delta n_D - C$ (otstupanje indeksa prelamanja od njegove srednje aritmetičke vrednosti - koncentracija). Maksimum otstupanja od srednje aritmetičke vrednosti ne odgovara tašno ni jednoj prostoj razmeri komponenata, već je pomaknut levo ili desno od ekvimolekularne koncentracije, kojoj je ipak najbliži.



Сл. 2

Izvod

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

Na osnovu dobijenih rezultata ne možemo izvesti tačan zaključak o sastavu kompleksa koje u tečnoj fazi stvara fenilhidrazin sa gorepomenutim fenolima. Ipak, izgleda, da je najverovatniji sastav tih kompleksa ekvimolekularan (tip 1 : 1).

Hemiski institut Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Primljeno decembra 1948.

SUMMARY

Refractive Indices of Liquid Mixtures X. Mixtures of Phenyl-hydrazine with Phenols

by

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

An investigation has been made of refractive indices of liquid mixtures of phenyl-hydrazine with 8 phenols: phenol, *o*- and *p*-chlorophenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol, thymol and guaiacol.

No exact conclusion could be made on the composition of the complexes which phenyl-hydrazine forms in the liquid phase with the mentioned phenols. The equimolecular constitution is the most probable one (type 1 : 1).

The Chemical Institute of the Faculty
of Medicine – University of Belgrade

Received December, 1948.

LITERATURA

1) *R. Ciusa* e *A. Bernardi*, Gazz. chim. Ital. *40*, II, 158 (1910); *N. A. Pušin* i *L. Marić*... (rad još nije objavljen); 2) *N. A. Pušin* i *G. Dimitrijević*, Z. phys. Chem, (A) *184*, 231 (1939); 3) *N. A. Pušin* i *I. I. Rikovski*, Lieb. Ann., *532*, 294 (1937).

О редукционој моћи водоника издвојеног при растварању цинка у азотној киселини

(један квалитативан оглед)

од

Александра Леко и Слободана Радосављевића

Познато је, да се водоник, који постаје при растварању цинка у разблаженој азотној киселини, утроши сав на редукцију азотне киселине. Огледом је утврђено, да чак ни тако разблажена азотна киселина, као што је 5%-на, не даје при овом растварању ни трагове гасовитог водоника, (в. Гл. Хем. др.. 12, 1947)*.

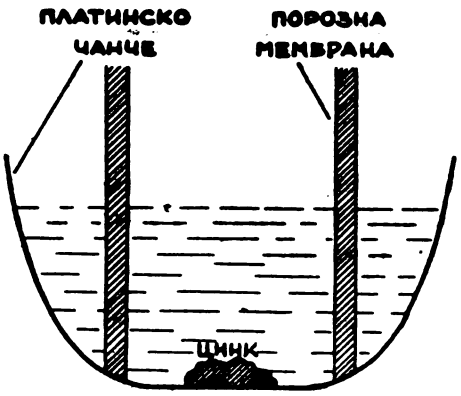
Међутим, ако се цинк обавије платинском жицом, онда се при растварању у разблаженој азотној киселини могу издвојити приличне количине гасовитог водоника. Упоређивањем количина појединих продуката редукције азотне киселине добијених при растварању цинка, када је овај сам и када је у контакту са платином, констатује се да постоји веза између количина амонијака и хидроксиламина с једне стране и количине издвојеног водоника с друге стране,

Намеће се питање, да ли се у случају, када је цинк обавијен платинском жицом, сав водоник издваја на платини, па да се тек после један део издвоји као гас, а други утроши на редукцију, или сва она количина водоника, која се издваја на платини, одилази из рекционе смеше као гасовити водоник и не учествује у процесу редукције азотне киселине.

Да бисмо на ово питање одговорили, ми смо извели овај квалитативан оглед: у платинској шољи (сл. 1) учврстили

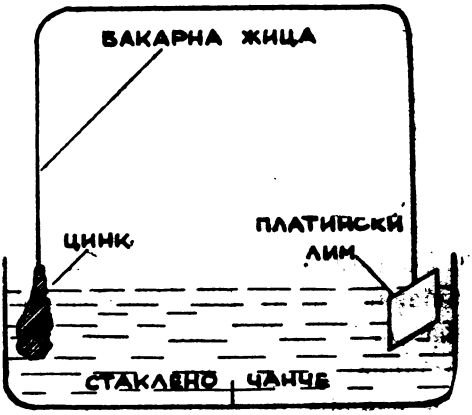
* Интересантно је овде приметити, да се ствари понекад сасвим догматички излажу. Тако у књизи: W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. Fünfte Auflage, 1944 на стр. 82 налазимо, да цинк са разблаженом азотном киселином развија запаљив гас водоник.

смо помоћу воска мали цилиндар од порозног порцелана. У цилиндар и у платинску шољу усули смо разблажену азотну киселину, којој смо додали *м*-фенилендиамина. Када смо у цилиндар убацили комадић цинка и стакленим штапићем притисли га на дно платинског суда, почели су се са целе површине платинске шоље развијати обилно гасни мехурићи. Али док се азотна киселина у порозном цилиндру тренутно обојила интензивно мрко услед стварања Бизмарковог мрког, дотле азотна киселина изван цилиндра није показала ни трагове азотасте киселине. Ако се овај оглед понови с том разликом, што ће место *м*-фенилендиамина додати Неслеров реагенс, онда се у цилиндру констатује одмах присуство амонијака, док се у азотној киселини изван цилиндра не могу приметити ни трагови амонијака.



Сл. 1

Исти се оглед може извести и тако, што би се у азотну киселину, којој је додат *м*-фенилендиамин, односно Неслеров реагенс, уронили комадић цинка и платински лим спојени дебелом бакарном жицом (сл. 2). Око цинка појављује се одмах боја, која показује присуство азотасте киселине одн. амонијака, док се на платинском лиму издвајају само безбојни гасни мехурићи.



Сл. 2

Из овог огледа може се извести овај закључак: онај део цинка који је у додиру с платином не реагује непосредно с азотном киселином већ шаљући електроне кроз бакарну

жицу чини да се на платинском лиму разелектришу водонични јони, који одмах прелазе у молекулски водоник, не редукујући азотну киселину. Међутим како комадић цинка није свом својом површином у додиру с платином, то он делимично непосредно делује на азотну киселину, дајући при том познате продукте редукције азотне киселине.

Технички факултет Универзитета у Београду
Хемиско-технички Завод

Примљено децембра 1948

SUMMARY

On the Reduction Power of Hydrogen Evolved by Dissolution of Zinc in Nitric Acid

by

Alexandar Lecco and Slododan Radosavljević

It is known that by dissolution of zinc in nitric acid there is no evolution of gaseous hydrogen. All hydrogen is spent for the reduction of nitric acid. But if zinc is in contact with platinum some quantity of hydrogen can be liberated in gaseous state.

It was interesting to examine if a certain quantity of hydrogen, obtained on platinum, is spent for the reduction of nitric acid. For this purpose experiments have been performed as shown in fig. 1 and 2. The dissolution of zinc was proceeded in nitric acid to which either *m*-phenylendiamine or Nessler's reagent was added. There was no reaction on the platinum in any case.

Technical Faculty of the University of Belgrade
Chemical Institute

Received. December, 1948

Одвајање бакра од цинка брзом електролизом

од

С. Љ. Јовановића и М. С. Јовановића

Цинк се брзом електролизом обично одређује из алкалног раствора. Азотна киселина и амонијак ометају рад[1]). Бакар се брзом електролизом одваја или из раствора коме је додата азотна киселина или, са ограниченим катодним потенцијалом, из раствора који је закисељен сумпорном киселином. У првом случају потребно је после одвајања бакра електролитички редуковати азотну киселину у амонијак и овај из алкалног раствора искувати, што је доста заметан посао, или у другом случају довољно је раствор учинити колико је потребно алкалним и одмах се може приступити одређивању цинка; али се овде издвајање бакра мора вршити с ограниченим катодним потенцијалом.

Један од нас[2]) је при електролитичком одређивању антимона радио са ограниченим потенцијалом и успео да не контролишући катодни потенцијал сталожи антимон и то тако да се при томе не издваја водоник, који би штетно утицао, јер би се у том случају таложио антимон мање-више у облику који се не држи чврсто на електроди. Пошло се од познате чињенице да се у току целе електролизе на аноди одиграва само један једини процес — издвајање кисеоника — и то стално под истим условима тако да због тога све промене које се врше у току рада потичу само од промена на катоди. Мерењем потенцијалне разлике између катоде и аноде мери се у ствари на прост начин катодни потенцијал, а ограничавањем ове разлике ограничава се у ствари катодни потенцијал.

---

[1]) *Böttger*, Physikalischen Methoden der Analytischen Chemie II, 223, (1936)

[2]) Comptes rendus *204*, 686 (1937).

Ми смо одвајали бакар од цинка из раствора који је закисељен сумпорном киселином. Када се ради са Фишеровим мрежастим електродама, онда се на катоди, када је ова превучена бакром, а под условима под којима се завршава издвајање бакра тј. када 200 мл електролита загрејаног на 80°C садрже приближно 2 мл. конц. сумпорне киселине водоник неприметно развија, што се потврђује тиме, да при потенцијалној разлици од 1,8 V интензитет струје није већи од 0,1 A. Под тим условима бакар се квантитативно таложи. Електролизу треба почети са интезитетом од 2,6 A и напонском разликом од 2,2 V. Када раствор почне приметно да мења боју, смањује се потенцијална разлика на 1,8 V и одржава стално све док интезитет не падне на 0,1 A. За све време електролизе треба одржавати температуру стално на 80° C. У преосталом раствору бакар се није могао квалитативно доказати ни са $K_4[Fe(CN)_6]$ ни са H_2S. Овако сталожен бакар има металан сјај и по изгледу не заостаје ни најмање за бакром сталоженим у присуству азотне киселине. Електролиза траје пола часа. Концетрација раствора бакра, употребљеног у овом раду одређена је електролитички и гравиметриски помоћу амонијум-тиоцијаната. Добивене су ове вредности:

у 40 мл. раствора нађено је:
електролитички 0,3949, 3953, 0,3961, 0,3957, 0,39577 гр.
гравиметриски 0,3952, 3963 гр.

Раствор цинка спремљен је на тај начин што је тачно одмерена количина чистог металног цинка у присуству платине као катализатора растварана у разблаженој сумпорној киселини и затим је допуњено до једног литра.

За само одвајање, које је вршено у чаши од 200 мл, узимано је по 40 мл раствора сулфата бакра и сулфата цинка. Додато је 2 мл конц. сумпорне киселине, загрејано до 80° C и електролизом најпре издвојен бакар на описан начин. Када је интезитет спао на 0,1 A електролиза је прекидана.

Раствор цинк-сулфата, заједно са водом којом су изопране електроде, укуван је, остављен да се охлади и додат му је раствор *NaOH* (10 гр *NaOH* у 20 гр воде). Цинк може да се таложи из овог раствора на платинској електроди превученој бакром.

Електролиза је почета са потенцијалном разликом од 3,0 V при чему је интезитет струје био 2,6 A. После пет минута напонска разлика попела се на 3,4 V, а интезитет се смањио на 2 A. После 20 минута електрода је спуштана дубље у раствор да би се утврдило да ли је сталожена главна количина цинка. За сваки случај узимано је пипетом по неколико капи електролита и у закисељеној средини испитивано на цинк са $K_3[Fe(CN)_6]$. Ако се талог не би појавио додавано би било још по неколико мл раствора и ако се не би ни тада појавио талог, електролиза би била прекидана и електроде добро испране водом, а потом ацелотом. Радећи овако налазили смо увек један мање-више константан вишак од око 4 мгр.

Ово није у сагласности са подацима које се налазе у титератури. *А. Фишер*[1]) даје седам примера, у којима је како интезитет струје тако и напонска разлика знатно већа него код нас. Због тога су услови за развијање водоника, па према томе и за издвајање цинка у сунђерастом облику били повољнији. Па ипак је највећи вишак био на 0,4 гр. цинка само 0,5 мгр. Böttger у напред цитираном делу помиње вишак само када су присутне амонијумове соли. Квалитет сталоженог цинка је добар.

Квалитет издвојеног цинка у нашем случају није био беспрекоран; цинк је био затворено сиве боје и лако се отирао, што значи да је сталожен у сунђерастом облику. Нађени вишак потиче вероватно од оклудованог електролита.

Познато је да се метали издвајају у сунђерастом облику онда, када се истовремено развија и водоник. Тешкоћа је у томе, што се последње количине цинка веома тешко издвајају и немогуће их је сталожити без истовременог издвајања водоника. Због тога смо сада сталожили главнину цинка са релативно малим интензитетом од 1,2 A, при чему је напонска разлика била 2,6 V. Ову волтажу одржавали смо све док интензитет није спао на 0,2 A. Он је сада врло мало опадао, јер се при овој потенцијалној разлици издвајао водоник. На крају смо повећали напонску разлику на 3,6 V при чему је интензитет скочио на 2,6 A. Пре него што би извадили пробу, уверавали смо се потапањем електроде дубље у течност да ли је цинк сталожен. Елекролиза је

[1]) *A. Fischer*, Elektroanalytische Schnellmethoden, 155.

прекидана када се цинк није могао више да докаже ни са H_2S ни са $K_2[Fe(CN)_6]$ у закисељеној средини. Електролизе су трајале по пола часа.

Овако сталожен цинк је плавосиве боје и нема приметних количина сунђерастог талога, јер су само мале количине цинка таложене уз истовремено издвајање водоника, чиме је могућност оклузије сведене на врло малу меру. На овај начин добивени су ови резултати:

БАКАР		ЦИНК	
одмерено	нађено	одмерено	нађено
0,3956	0,3961	0,4021	0,4023
0,3956	0,3962	0,4021	0,4028
0,3956	0,3390	0,4021	0,4028
0,3956	0,3963	0,2118	0,2217
0,3956	0,3963	0,2118	0,2222

Извод

За електролитичко издвајање цинка потребно је главну количину цинка сталожити под потенцијалом од 2,6 V и са интензитетом од 1,2 A. Тек пред крај електролизе повећава се потенцијална разлика на 3,6 V при чему се интензитет пење на 2,6 A. На овај начин постиже се издвајање главне количине цинка без обилнијег једновременог издвајања водоника, и тиме и бољи квалитет сталоженог цинка.

Хемиски институт Природно-математичког факултета
Универзитета у Београду

Примљено, априла 1949

SUMMARY

Separation of Cupper from Zinc by Electrolysis

by
S. Lj. Yovanovitch and M. S. Yovanovitch

By electrolytic determination of zinc it is necessery to deposit the main quantity of zinc applying the voltage of 2,6 V and intensity of 1,2 Amp. Only just before the end of electrolysis the voltage shuld be raised up to 3,6 V and the intensity to 2,6 Amp.

University of Belgrade,
Chemical Iustitute of the Faculty of Science.

Received, April, 1949.

Прилог историји наставе из хемије у Србији

од

Пантe С. Тутунџића

У Карађорђевој Србији међу ливцима и рударима, а нарочито међу мајсторима који су израђивали барут било је металуршког и хемиско-технолошког знања, али само у смислу примењене хемије на занатство, а не хемиског знања као таквог. Тек од отварања Велике школе у Београду од стране Димитрија Исаиловића, а по наредби Кнеза Милоша 1830 год., односно од 1833 год. када је она премештена у Крагујевац и ту се први пут службено почела називати гимназијом, могла се појавити у Србији и настава из хемије, бар у најпримитивнијем облику.

И поред већ постојећих примитивних основних школа и познатог покушаја Југовићевог са првом Великом школом, може се рећи да прави напредак на просветном пољу и уопште у културном животу нашем у Србији која се стварала, настаје после 1830 год., у којој је хатишерифом дато право да се у Србији могу несметано да подижу школе и да се ради на народном просвећивању. Велика школа у којој су почевши од 1830 год. први пут у нашој средини предаване науке за које до тада код нас мало ко да је уопште знао да постоје, и из које су као једине више и стручне школе са улогом примитивног универзитета изишли први омладинци и као прва генерација у Србији школованих људи отишли у државну службу, с јесени 1838 год. је „милошћу“ Кнеза Милоша „на степен лицеума возвисена“. Од тога Лицеја у коме се „философическе и правословне науке предају“ и који се решењем Кнеза Михаила од 25 јуна 1841 год. премешта у Београд и одељује од гимназије од које је био проистекао, па преко Велике школе у коју се опет у свом даљем развоју претвара, постаје 27 фебруара 1905 год. наш садањи универзитет.

Већ у првобитној Великој школи коју је Димитрије Исаиловић почео са неколико деце из основне школе, 1833 год. је из јестаствене историје „царство минерала или ископајеми телеса млађој класи на кратко изјасњено". Из физике пак или науке о јестеству која се ту први пут као практична настава помиње, „старијој је класи о небеским телесима јуношеском поњатију сходно толковано". То је први нама познат податак о хемији сродним наукама, о минералогији и физици, у којима се неминовно и ако не засебно и изриком ђацима давало и нешто хемиског знања и искуства. Да је било још и раније покушаја за увођење предавања из природних наука види се из Вукове преписке (II, 637), по којој Вук 1820 год. предлаже писмом Кнезу Милошу да отвори Велику школу „у којој би три паметна и способна учитеља за три године предавала општу историју свијета, географију, штатистику, српску граматику, мало већи рачуна, мало реторике, мало о законима, мало логике, *мало историје јестаствене, мало фисике*,*) итд." Ма да је Кнез Милош онда одбио тај Вуков предлог, ипак је после десет година слична школа отворена са врло сличним наставним програмом и једним јединим професором!

Од 1833 год. од када је Велика школа премештена у Крагујевац, добија она поред ондашњег јединог свог професора Атанасија Тодоровића поново за професора и Димитрија Исаиловића и продужује рад са истим ђацима. Према првом нацрту „Устава народни школа у Књажевству Србије", препоручена је била за учење физике као уџбеник Физика од Лазића, по којој се вероватно и радило у трећем разреду, одн. у „трећој школи" Велике школе. Тај исти нацрт не прописује само физику као обавезну науку и уџбеник за њу, него још и то да попечатељ на предлог директора има да набавља поред осталих нужних ствари за школе и *физичке справе**). Какве су то онда справе требало да буду и биле не знамо, али за схватање потреба ондашње потпуно непросвећене средине овај је податак од највећег значаја.

Јестаственица и физика предају се и даље у Великој школи у Крагујевцу и школске 1833/34 год., када се јавља мисао да се Велика школа претвори у гимназију са четири разреда. Када је 1835 год. после Сретењског устава постао

*) Курзив је наш П. Т.

„попечитељ просвештенија“ Димитрије Давидовић, он прави план за двојако решење школског и просветног питања и предлаже као једну могућност да се заведе Академија која би обухватала четири разреда гимназије, два разреда филозофије, „школу правословија“ и „војену школу.“ Академија би поред осталог давала *„веште из војене школе инцинире, архитекте, хидраулике, топоције и друге“**) и била би према томе први претеча нашег Техничког факултета, односно данашње Техничке Велике Школе која и данас испуњава сличне циљеве. Од целог овог плана није било ништа јер је убрзо укинут Сретењски устав, али је он врло карактеристичан да покаже тежње неколицине напредних и школованих Срба који су се трудили да од наших људи створе чиновнике и стручњаке и да већ онда 1834 и 1835 год. покушају да се ослободе туторства странаца, тј. да се као што нацрт предвиђа створе стручни људи од „наше деце, не тражећи ј из страни држава“.

Од свих тих лепих и корисних планова није онда спроведен у дело ни један, само је Велика школа у Крагујевцу у марту 1835 год. и званично названа гимназијом. 1835/36 год. добила је она још један разред и на крају је 17 августа 1836 год. завршила ту школу прва генерација ђака која је почела своје школовање њеним оснивањем 1830 године.

1838 год. појављује се и предлог да се гимназија „на степен Лицеума возвиси“ и Кнез Милош 19 јуна 1838 год. препоручује писмом попечитељу просвештенија да набави једног човека који ће „најстарији професор, а у исто време и директор Лицеума бити“ и једног *инжињера**) који ће *„при Лицеуму потребан бити“*. Те исте године пише Вук кнезу Милошу о недостатцима постојеће школе и предлаже уређење три овакве школе: једне у Шумадији, друге доле преко Мораве и треће горе преко Колубаре, а поред тога каже да је потребно основати и једну гимназију, а потом *мало по мало и лицеум и универзитет**). Тако видимо да се те године 1833 појављују у нашој просвети и нашем целом културном животу ондашњем три велике ствари: 1) отварање Лицеума у коме ће се као у школи вишој од гимназије неговати и предавати више науке, 2) предлог Вука да се поступно преко лицеума „мало по мало“ дође до универзитета

*) Курзив је наш П. Т.

и најзад као 3) кнежево решење да се за лицеј као професор набави и један *инжињер**), који је требало да претставља зачетак наше техничке наставе.

Преко директора Карловачке гимназије позивају се неколицина професора за професоре новооснованог Лицеја, и поред њих и инжењер Атанасије Николић. Од свих позваних дошао је у Србију само инжињер Атанасије Николић, док су се други уплашили ондашњег стања у Србији, најниже примитивности, као и самовоље кнеза Милоша и одустали. У Крагујевац долази за ректора Лицеја Атанасије Николић и поред математике у Лицеју предаје у гимназији цртање. Лицеј, који је почео рад школске 1838/39 год. поред гимназије са пет разреда, добио је и један разред филозофије, идуће године добио је и други разред филозофије додатком физике, практичне геометрије и француског језика, а почетком 1840/41 год. још један разред у коме су се предавале правне науке. Те школске године 25 јуна 1841 год. решењем кнеза Михаила Лицеум се премешта у Београд и поред Београдске гимназије, која је основана почетком 1839/40 год., усељава се као наша највиша просветна установа у конак књегиње Љубице, К ежевски конак.

Врло је интересантно за наставу из природних наука, а нарочито физике, одн. хемије које нас нарочито интересују, да је кнез Милош писмом својим од 10 октобра 1838 год. известио попечитељство просвештенија да ће сваке ґодине о Митрову-дне давати за шест година по 10.000 форинти сребра из своје приватне касе 1) за плату професора при Лицеуму и гимназији, 2) за повећање броја предмета и професора, 3) за давање потпоре у новцу сиромашним добрим ученицима, 4) *за набављеније фисикални инструмената*, *) 5) за повећање библиотеке и 6) за остале школске потребе док се доста новца не скупи у новооснованим „фундус школски и шпитаљски". Међутим, кнез Милош је отишао из земље, а за своје обећање није хтео ни да чује. Ипак се прилози прикупљају за оснивање тога фонда и на св. Николу 1840 г. увече претставља се по други пут у Крагујевцу опера „Женидба Душанова". Као приход од те претставе притекло је у фундус школски 100 комада цесарских дуката и 21 талир, од чега су се поред осталог изриком имала купити и

*) Курзив је наш П. Т.

*„физикална орудија“**). Да *„физикална орудија“* или апарати и машине нису биле само празне речи, сведочи и податак да је у засебној згради у коју су се у Крагујевцу 1839 год. уселили и Лицеј и гимназија, од десет соба на горњем спрату одређена једна соба са улице за *„музеум или хранилиште физикални машина за експерименте* *). На тражење Атанасија Николића, који се у једном акту титулише: ректор Лиција и професор математике, земљомерија и начертанија, од 25 новембра 1939 год. министарство пише Јосифу Миловуку, трговцу и књижару издавачу, да у Пешти или Бечу набави по приложеном списку *физичке инструменте* и донесе их са собом, ма да већ у то време гимназија и Лицеј имају прилично збирку физичких инструмената. Константин Бранковић, ректор и професор математике, статистике, физике и немачког јазика на Лицеју, у свом говору о 25-то годишњици Лиција[1]) наводи да је 1842 год. „и једна прилична збирка различни оруђа за физични кабинет набављена и придружена била малој збирци електричног прибора, коју ју је Кнез Михајло, заједно са земаљском и небеском куглом, као своју ученичку собственост раније Лицеју поклонио био“.

За нас је нарочито интересантно и важно да је Атанасије Николић који је свршио две године филозофије и потом био неколико година ђак Артиљериске школе у Бечу коју није завршио, затим ђак цртања и приватан учитељ цртања, глумац дилетант који је од ученика своје школе саставио дилетантско позориште и по сопственим речима са истим претстављао многе комаде са успехом, после неуспелог покушаја да своју школу цртања претвори у јавну, отишао у Пешту и положио испите и добио диплому „потврђеног инцинира“, али као такав остао ипак без службе, да је дакле тај уметник и инжињер мислећи заиста инжињерски покренуо у почетку 1839/40 год. питање реформе наставног плана гимназије и сматрао да би по потреби земље требало и *„земљоделије и архитектуру“**) предавати. Ма да тај његов предлог није усвојен, он сасвим инжињерски на часовима цртања у гимназијама ученицима „човечности класе“ оставља слободну вољу при избору предмета: једни уче планове кућевне сочињавати, други цртају цвеће итд. Ти „кућевни

*) Курзив је наш П. Т.

[1]) Гласник Срп. ученог друштва I, 1865.

планови" сигуно претстављају прве техничарске цртеже на школи која је била претеча нашег Техничког факултета и данашње Техничке Велике школе.

И даље после 1840 год. стално се у програмима старијих разреда гимназија и Лицеума налази фисика, које се доцније по неки пут спомиње у вези са јестаственицом, као фисика (јестаственица) и обратно.

Устројеније књажевско-српске гимназије од 15 септембра 1853 год. донело је нов наставни план, по коме пуна гимназија има седам разреда и по коме се физика учи у VI и VII разреду, али о хемији засебно нема још ни помена. Тек у закону о устројству гимназија из 1865 год. спомиње се поред популарне физике и експериментална физика с основима хемије и механике, тј. први пут у школским програмима поред физике изриком и хемија, која је по свему судећи у извесној мери увек била саставни део физике која се предавала. У наставном плану Стојана Новаковића пак од 20 новембра 1881 год. појављује се хемија као потпуно самосталан и засебан предмет, тако да се тек од тога датума настава из хемије као таква може узети као самосталан предмет у нашим гимназијама.

По Богдану Гавриловићу је филозофски факултет, одн. отсек београдског Лицеја све до 1850 год. био слаб а правословни јак и од „Устројенија књажевско-српског лицеја" из 1853 год. који је добио три одељења: правословно, јестествословно-техническо и обште, па до закона о устројству Велике Школе од 24 септембра 1863 год. не знамо много о настави из хемије. Зна се да је у време оснивања библиотеке „лицеума или Великог училишта" крајем 1844 год. на филозофском отсеку предавао фисику Јанко Шафарик, историк и лекар који је 1343 год. прешао у Београд, а математику Сима Прица. Поред њих двојице било је онда још седам професора на целом Лицеју. После Јанка Шафарика од 1849 год. предавао је физику Вук Маринковић све до своје смрти 1859 год.[1]) Он је 1850 год. основао Физички завод, први наставни и научни завод на Лицеју односно Великој Школи.

У то доба сваки „слушатељ" Лицеја пре него што би се уписао на правни отсек морао је претходно да сврши

[1]) Свет. Николајевић, Годишњак Н. Чупића, књ. XII, стр. 211, 1891 год.

филозофски, који је био као продужење гимназије која је у то време имала само шест разреда. Велика је невоља онда била у томе што је требало предавати предмете који се до тада на српском језику нису уопште предавали. Професори скоро без изузетка нису били рођени у Србији и по њиховом мишљењу за „тако високе предмете“ које су они предавали у Лицеју, српски језик је био „неизрађен и необделан“. Зато се они по речима J. Ст. Поповића[1]) „по могућству своме труде да за своје предмете нове, српске речи скују“ и изједначе српску терминологију. По томе видимо да смо ми сада таман изишли из прве стогодишњице нашег српског рада на стручној терминологији и номенклатури које још увек, као што нам наши најновији послови на томе пољу и недавни предлози показују, претстављају недовољно обрађено поље рада. Какав је хаос онда владао у терминологији и номенклатури, када су свршени ђаци пештанске школе и ђаци пожунског лицеја са свршеним курсевима „љубомудрија“ и „правоведенија“ и богословци из Карловаца од нашег сиромашног, књижевно неизрађеног језика правили научне термине и неспоразуме, може да послужи по С. Мишић[2]) као пример то што су ђаци Лицеја у правном отсеку код једног професора слушали о праву кривичном, код другог казнителном, код трећег казнисловном, а код четвртог о праву криминалном. Сличне тешкоће и језикословна чуда су се појављивала због посрбљавања страних речи и назива и у физици која је обухватала и хемију и астрономију. Вук Маринковић као професор физике много је урадио за научну терминологију у физици и донекле умањио језична лутања у тој научној области, али је у хемији још дуго времена владала пометња и неуједначеност термина, често чудних и чак и наивних. Како је различит ондашњи стручни језик био од нашег данашњег можемо да судимо преко једног позног отсева тога доба, који имамо у Хемији за артиљеријску школу у Београду, израђеној од Стевана Р. Пантелијћа, арт. капетана и професора хемије у истој школи, штампаној по наређењу министра војеног о трошку државном у Београду у државној штампарији 1873 год. У тој хемији је анализа лучење, синтева

---

[1]) Разлози о називословним речима, Гласник Србске Словесности, 1, 1847, стр 11.

[2]) Смиља Мишић: Из историје београдског Лицеја, Књиж. Гласник Н. С. LIII. Бр. 6. 1938.

сјединовање или сајужавање тела, једињења су сајуви, силицијумове киселине су шљунчане киселине и силицијум је шљунак, особине су својине, тачка кључања је степен врења, примењена хемија је употребљена хемија, водоник-супероксид је надоксид водоника, а разликује се оксидић, оксид и надоксид азота. У њој се налазе још и називи једињења овог типа: шљунчано кисели калиј, кисели винокисели калиј, сумпорњача калијума, фосфорно кисели натрон амоњак, сумпороводонични сумпороамонијум, подхлорасто кисели креч, шљунчано киселе глине и слично. Фелдспат се назива живац, примесци сусмесице, електроде крајници, постоје цијанић и цијанид гвожђа, а разликују се проста сумпорњача, сумпоровњача и двојна сумпорњача гвожђа, тројна и петорна сумпорњача антимона, полусумпорњача бакра, угљеначе гвожђа, хлорић и хлорид, кремени кобалта, детелино-кисели оксид бакра, сичан, сичан-ста и сичан-на киселина, драги метали на место племенати метали и слично.

И сами професори су увиђали тешкоће „учеће се младежи“ и од 1844/45 год. још су интензивније „обделавали, израђивали и чистили“ језик српски на коме су по „наредби власти“, тј. баш по наведеном закону о јавној настави од 23 септембра 1844 год. морали да напишу уџбенике. То наређење власти које је и кроз закон спроведено и приморавало професоре да напишу уџбенике, било је врло потребно и корисно за ондашње време и тек данас после више од сто година решава се питање уџбеника систематски и на начин који је у складу са важношћу и озбиљношћу посла. Професори су израђивали и „Називословни речник“ и поред тога стварали, прекрајали и изједначавали српске „терминологическе и техническе речи“, али много успеха у томе изгледа да нису имали, осим наведених озбиљних почетака терминолошких које је В. Маринковић поставио у својим Начелима физике, штампаним 1851 год.

Док је физика као наставни предмет била заступљена на Лицеју скоро од његовог устројства, дотле су хемиска знања давана само узгред све до 1863 год., до устројства Велике Школе. Јосиф Панчић који је дошао у Србију 1846 г. и био постављен за професора Лиција 1853 год., предавао је уз ботанику и зологију једно време и хемију. Његова Минералогија и Геологија из 1867 год. садржи једно поглавље о општим основима хемије.

Од 20 октобра 1853 год. па до 1868 год. предавао је хемију и хемиску технологију, поред минералогије, топиничар — рударски хемичар Михаил Рашковић. Он је у саставу своје катедре у Кнежевом конаку основао 1853 год. Хемиску радионицу која је имала једну одају и она је доцније, претварањем Лицеја у Велику школу и пресељењем у зграду Мише Анастасијевића, проширена и названа Хемиска лабораторија[1]). Лабораторија је добила цело залеђе капетан Мишиног зданија, тј. приземље данашњег Хемиског Института и била је уређена о трошку добротвора. Ту је лабораторија већ имала двоспратну висину и имала је велику капелу за одвођење гасова. „То залеђе те зграде било је за стаје и оставу намењено, али је и за хемиску лабораторију добро послужило“[1]).

Поред неорганске хемије коју је предавао правницама и техничарима целе године предавао је Рашковић техничарима и хемиску технологију један семестар. У тим предавањима је металургији као топиничар указивао нарочиту пажњу. По Лозанићу су техничари помоћу дувањке која је била главно лабораториско оруђе изводили по који пут и вежбања у лабораторији. Рашковић је држао предавања у лабораторији седећи за једним дугачким столом на коме је изводио и огледе седећи, а слушаоци су пред њим стајали, јер седишта није било.

Хемиског рада у правом смислу речи није ни било у Хемиској радионици и лабораторији Рашковићевој. Од те Радионице односно Лабораторије развио је тек доцније С. М. Лозанић Хемиски институт који и данас проширен постоји на Природно-математичком факултету Универзитета. Он је по своме доласку за наставника хемије као наследник Рашковићев организовао слушаоницу, набавио прву вагу, спровео водовод и увео газолински гас, те се у тако опремљеној лабораторији која је онда имала 12 радних места могло почети са систематским савременим експерименталним радом.

По Устројенију од 1863 год. Велика школа која је постала од Лицеја дели се на три факултета: филозофски, технички и правни, и на техничком факултету се предвиђа

---

[1]) Доживљаји и радови проф. Д-р С. М. Лозанића – Споменица његове осамдесетогодишњице, 1927 год.

изриком хемиска технологија, а на филозофском хемија. По Богдану Гавриловићу учили су техничари уз математику и хемију и хемиску технологију, а хемију су поред филозофа у то време слушали и правници. Према податцима самог Симе Лозанића види се да је он на Великој школи учио хемију код Михаила Рашковића, а јестаственицу код Јосифа Панчића и свршио 1868 год. правни факултет. По завршетку школовања на Великој Школи одлази Лозанић у иностранство ради усавршавања у педагогији, што је он самовољно претворио у усавршавање у хемији код Вислиценуса у Цириху и Хофмана у Берлину.

После повратка Симе Лозанића из иностранства поверена му је 1872 год. катедра хемије и хемиске технологије на Великој школи, на којој је остао до 12 јануара 1894 год., када одлази на политичке положаје. Лозанићево постављење за професора хемије долази непосредно пред измену закона о Великој школи од 29 септембра 1871 год., којим су од 20 децембра 1873 год. предмети друкчије распоређени по факултетима, и по којима је и филозофски факултет добио два отсека: историско-филолошки и природњачко-математички. Од тада је и хемија са хемиском технологијом нашла своје стално место на филозофском факултету у природњачко-математичкој групи, а после измена и допуна од 22 октобра 1896 год. ушла је у састав јестаственичко-хемиског отсека филозофског факултета.

Чим је дошао за професора Велике школе Лозанић је почео поред организације наставе и практичних радова да пише уџбенике за вишу наставу којих на нашем језику уопште није било. Већ 1873 год. издаје он Неорганску хемију и Упутства за квалитативне хемиске анализе, а 1875 год. Органску хемију. Те две хемије С. Лозанића нису само значајне по томе што претстављају прве савремене уџбенике хемије за вишу наставу, већ нарочито с тога што је кроз њих он успео да спроведе једну конзеквентну, и ако можда сувише једнострану хемиску терминологију и номенклатуру, и да на тај начин те исте године када је С. Пантелијћ познавао шљунак као назив за хемиски елемент, крајнике наместо електрода и детелино-киселе оксиде, уведе савремене називе који се наслањају на европске. Та терминологија Лозанићева је убрзо потисла раније називе, и до данас је са неизбежним изменама остала основа нашег хемиског стручног језика.

Хемија на Филозофском факултету била је једина настава хемије за све слушаоце Велике школе и кратко време и Универзитета и са малим изузетком једино место на коме се обрађивала хемиска наука. Поред Мил. З. Јовичића који ради код Лозанића и заједно са њим објављује неке радове, нису нам позната друга лица као сарадници професора хемије. По одласку Симе Лозанића са Велике школе долази за професора хемије и хемиске технологије Д-р Марко Т. Леко, који је за редовног професора, као дотадашњи управник Државне хемиске лабораторије, постављен 1 јануара 1899 год. Марко Леко остаје као професор хемије на филозофском факултету до 1905 год., када приликом претварања Велике школе у Универзитет одлази. За његово време рада на Великој школи реорганизована је и разграната настава, а 28 марта 1900 год. постављен је за асистента професору хемије на Великој школи Добросав Урошевић, у коме је звању остао и после претварања Велике школе у Универзитет. М. Леко је успео да издејствује и доцентуру за физичку хемију, и 1903 год. постављен је за доцента за физичку хемију на Великој школи Д-р Милоје Стојиљковић и 1905 год. при претварању исте у Универзитет потврђен је за исти предмет на Универзитету. Он је основао Физичко-хемиски завод Универзитета 1908 и поред предавања из физичке хемије увео и практичне вежбе у лабораторијуму за студенте.

При претварању Велике школе у Универзитет 27 фебруара 1905 год. постављен је Сима Лозанић за редовног професора хемије новооснованог Универзитета на коме је положају остао до 1922 год., када га је у настави хемије потпуно заменио и наследио његов син Д-р Миливоје С. Лозанић, који је од 1908 год. био стални доцент за исти предмет на филозофском факултету Београдског Универзитета, а 1922 год. постао професор хемије на истом факултету.

1931 год. постављен је за доцента за Органску хемију на филозофском факултету Д-р Вук Мићовић, раније асистент за хемију, а 1938 год. за ванредног професора. Тако су се пред рат 1941 год. налазили на Филозофском факултету као наставници два професора за хемију и хемиску технологију и један професор за физичку хемију, а поред њих као асистенти још и Д-р Светозар Јовановић, доцније доцент за хемију на Медицинском факултету, и сада професор При-

родно-математичког факултета и Сергије А. Лебедев, дипломирани хемичар.

У време када је Сима Лозанић био професор хемије на Великој школи, професор физике као наследник Вука Маринковића био је Коста Алковић, који се на томе положају задржао од 1860 до 1892 год. и код кога је 1882 год. био асистент Ђорђе Станојевић, потоњи професор физике на Филозофском факултету. Он је изабран за редовног професора Велике школе крајем 1892 год. и у истом звању преведен је и на Универзитет.

Слушаоци Техничког факултета Велике Школе, који је законом установљен 1863 год. слушали су хемију на Филозофском факултету са једине катедре хемије на Великој школи, коју је држао као први професор Михаил Рашковић и после њега Сима Лозанић. Технички факултет Велике школе већ је крајем прошлог века осећао потребу за засебном наставом из хемије и хемиске и механичке технологије, и у жељи да својим слушаоцима пружи хемиску технологију у облику који је за њих нарочито важан и погодан, тражио је на седници од 14-IV-1894 год. од Академског савета Велике школе да се за хемиску технологију установи засебна катедра и да се установи катедра за механичку технологију са Механичко-техничком радионицом за студентска вежбања. Према записнику Академског савета од 15-X-1894 год. види се да је за хемиску технологију изабран Бр. Ановић, професор хемије у Реалци, а за механичку технологију Тоша Селесковић, који је 1895 год. и постављен за професора на Техничком факултету. По уредби Техничког факултета коју је одобрио Министар Просвете и Црк. послова 6-I-1896 год. П. Бр. 30205 у чл. 4 одређује се да ће се на Техничком факултету предавати поред осталог и ове науке: 1) Виша математика, 2) Физика, 3) Хемија и 4) Хемиска технологија. За практичну спрему ученика као и за боље проучавање појединих наука и вештина постоји по тој уредби на Техничком факултету поред осталих (Геодетски завод, Хидротехнички завод) и Механичко-техничка радионица са радионицом за испитивање грађевинског материјала и технологиском збирком. По чл. 33 ученици механичко-техничког отсека полагаће стручни испит усмено и из хемиске техологије. Да ли је Бр. Ановић и постављен и примио предавања из хемиске технологије није нам познато, али се

према записнику Већа механичко-техничког факултета из 1897 год. види из распореда предмета по годинама и по броју часова у недељи, да је хемиска технологија предавана у VII и VIII полгођу по 4 часа недељно, без вежбања, а механичка технологија у VII полгођу са 2 часа и у VIII полгођу са 3 часа недељно, без вежбања.

По оснивању Универзитета у Београду, осећајући већ одавно тешкоће у настави из хемије на Филозофском факултету и за студенте Техничког факултета и увиђајући потребу за хемиским и технолошким образовањем будућих инжињера, нарочито машинаца, који су све више имали у своме позиву да решавају и разне технолошке и металуршке проблеме, бива постављен на Техничком факултету 1906 год. технолог инж. Душан Томић, за сталног доцента за предмет познавање и испитивање материјала и он прима 7 новембра 1906 год. на руковање већ постојећу Механичко-техничку радионицу са радионицом за испитивање материјала и технологијском збирком, основану још пре 1900 год. Ускоро по завођењу предавања из механичке технологије и познавања материјала бира Технички факултет 1908 год. инж. Косту Н. Тодоровића за сталног доцента за хемију и хемиску технологију и његовим доласком престаје настава хемије за студенте Техничког факултета на Филозофском факултету. Коста Тодоровић оснива 1910 год. на Техничком факултету Кабинет за хемиску технологију, који је према усменом саопштењу проф. Тодоровића у то време био у Заводу за испитивање материјала, па потом прелази у засебно одељење у задужбинској згради у Космајској улици бр. 53, одн. Топличином Венцу бр. 20. Кабинет за хемиску технологију остао је у Космајској улици до 1924 год. и састајао се из канцеларије, собе-лабораторијума са 8 радних места и мале слушаонице за тридесетак слушалаца. У претсобљу је био смештен мали апарат за дестилацију воде, а у једном малом одељењу — остави — био је смештен апарат за гас. Године 1912 променио је Кабинет за хемиску технологију име и од тада носи назив Хемиско-Технички завод.

Све до почетка прошлог Светског рата држана су предавања из хемије и хемиске и механичке технологије на Техничком факултету само за студенте машинског отсека. По распореду предавања и вежбања за школску 1913/14

год.[1]) предаване су хемија, хемиска и механичка технологија у овом броју недељних часова:

I семестар	Хемија	3 часа	предавања	— — —	вежбања
V „	Мех. технол.	4 „	„	— — —	„
V „	Хем. технол.	2 „	„	— — —	„
VI „	Хем. технол.	2 „	„	4 часа	„
VI „	Мех. технол.	2 „	„	— — —	„

После рата почевши од 1919 год. па за неколико година још док се настава на Универзитету није колико-толико нормализовала, предавања су извођена по наставном програму сличном оном из 1913/14 год. Нагло велико повећавање државне територије и развој индустрије и технике, добрим делом условљен и послератним потребама, захтевали су велики број стручњака и то не само техничара у најширем смислу речи, него све више стручњака са продубљеним знањем у појединим областима. Скоро искључиво аграрна предратна Србија нашла се одједном са новим добро индустријализованим областима, у којима су различите врсте индустрија по традицији већ у бившој Аустро-Угарској монархији биле на завидној висини. Требало је те развијене индустрије прихватити и даље развијати и што је могућно пре почети са заменом странаца нашим стручним људима. С друге стране велики прелом који је рат изазвао у човековим сазнањима и целокупном схватању привреде и индустрије, увођење нових метода рада и оснивање потпуно нових читавих група индустриских постројења на челу са чисто хемиском индустријом, захтевали су све већи број савремено образованих стручних инжињера упознатих са свима новинама хемиске и механичке технологије. Сва та нова струјања и потребе нашле су свој одраз и на нашем Техничком факултету, на коме се у Факултетском савету доносе одлуке о знатном продубљивању студија из хемије и хемиске и механичке технологије за студенте машинског отсека, у коме се код нас техничка хемија првобитно и развијала, да би најзад као самостална група нашла своје достојно место у засебном отсеку. На седници Савета Техничког факултета од 19 јуна 1920 год. одлучено је да се технолошка група установи при машинском отсеку, и већ уредба од 12 августа 1922 год. са изменама и допунама

[1]) Записник од 5 новембра 1913 год.

старе уредбе из 1906 год. одређује да кандидати за машинске инжињере могу да изаберу дипломски рад не само из грађења машина и електротехнике, него и из технологије, чиме је технологија као засебна научна грана већ у склопу отсека за машинско-електротехничке инжињере добила важност која је бар донекле одговарала њеном значају. По чл. 31 под III Б прописано је било за кандидате који изаберу дипломски рад из технологије, да имају поред осталих радова да израде пројекте из хемиске и механичке технологије, а поред тога да морају поднети уверење о успешном раду у Хемиско-техничкој лабораторији, у Лабораторији органске хемије и Заводу за испитивање материјала.

Установљавањем нарочите технолошке групе у саставу отсека за инжињере машинско-електротехничке у првом тренутку је за извесно време могло да се одговори потреби у технолошком образовању стручног инжињерског подмлатка, али на овај начин није ни приближно било могућно дати довољно продубљеног знања из хемије и технологије кандидатима за машинске инжињере који су и иначе, сударом традиционалних предавања и вежбања и нових дисциплина које су израсле и стасале у рату, били претрпани часовима и радом. Одмах већ наредних школских година чине се напори да се технолошка група што боље развије и да добије могућност за самостално развијање и 1923 год. се на Техничком факултету установљава засебна настава из хемије, и исте године бира се за доцента неорганске и органске хемије Д-р Александар М. Леко. Напорима Душана Томића и Косте Тодоровића који су у међувремену постали редовни професори и широком разумевању потреба нове групе науке које је показао Савет Техничког факултета, има да се благодари што је већ на својој седници од 9 марта 1925 год. Савет Техничког факултета одлучио да се на Техничком факултету оснује засебан Технолошки отсек. Измењена и допуњена уредба Техничког факултета од 26 новембра 1925 год. садржи већ и отсек за инжињере технологе, као четврти и најмлађи отсек Техничког факултета. Прве самосталне школске 1925/26 год. Технолошки отсек бира за доцента за физичку хемију и електрохемију Д-р инж. Панту С. Тутунцића, и тако попуњен најпотребнијим наставницима, уз свесрдну сарадњу осталих наставника Техничког факултета и наставника физике са Филозофског факултета, почиње технолошки

отсек свој самосталан рад. Тако су по оснивању технолошког отсека, у пролеће 1926 год. била на отсеку два редовна професора (Д. Томић и К. Н. Тодоровић), два доцента (А. М. Леко и П. С. Тутунцић) и два асистента (В. Митровић и В. Ивковић).

Хемиско-технички завод добио је пред само оснивање технолошког отсека, 1924 год., нове просторије у новој згради универзитета на Студентском тргу, у сутерену испод велике слушаонице за физику. Нове просторије у сутерену биле су знатно веће од оних у Космајској улици, али увек још неподесне за хемиску лабораторију, те је преградним дрвеним зидовима сутерен морао бити подељен на више одељења. Сама лабораторија за вежбе студената имала је 56 радних места.

Оснивањем самосталног технолошког отсека постаје прилив студената на нови отсек све већи, услед чега и нове просторије убрзо постају мале и пренатрпане. На месту предвиђеном за рад једног студента често мора да раде по два, па понекад и три студента. Да би се смањила пренатрпаност отсек је принуђен да заводи специјалне колоквијуме за пријем у лабораторију, па чак и да ограничава број новоуписаних студената. Тако је на пр. на седници отсека од 3 октобра 1927 год. решено да се од 32 новоуписана студента приме на технолошки отсек само 10 „пошто су прегледана сведочанства и документа“.[1])

У овим просторијама остаје Хемиско-технички завод до јесени 1930 године када прелази у нову зграду Техничког факултета на Булевару Црвене Армије 73, у просторије на другом спрату које су унеколико преправљене за потребе лабораторија, у очекивању нове обећане засебне зграде. У овим просторијама у којима се Завод и данас једним својим делом налази, било је 160 радних места за студенте. Већ неколико година после усељења у нове просторије постале су и оне недовољне. Пред сам рат, у зимском семестру 1940/41 школске године било је на технолошком отсеку 464 студената, док је у лабораторијама Хемиско техничког завода радило свега 250 студената на 160 радних места, што значи да је више од 200 њих чекало да буде примљено у лабораторије или да оде на неки други отсек или факултет.

---

[1]) Записници Технолошког отсека.

Од оснивања Кабинета за хемиску технологију, доцнијег Хемиско-техничког завода, до 1941 год. био је управник завода проф. Коста Н. Тодоровић. Школске 1922/23 године кратко време радио је као први асистент у Хемиско-техничком заводу инж. Новак Поповић, а 1924 год. постављен је за асистента-дневничара као студент технологије Велибор Митровић и остао је једини до 1926 год. када је за асистента-дневничара постављен студент технологије Властимир Ивковић. 1931/32 год. добио је Хемиско-технички завод још два асистента-дневничара: инж. Милорада Лалића и инж. Гојка Влајинца, а у току 1939 и 1940 год. постављени су за асистенте инж. Душан Живановић, инж. Слободан Радосављевић и инж. Петар Кожухар.

У саставу Хемиско-техничког завода основао је доцент П. С. Тутунџић 1926 год. на технолошком отсеку Лабораторију за физичку хемију и електрохемију и добио просторије за рад са студентима на Топличном венцу, оне исте у којима се првобитно развио Кабинет за хемиску технологију од кога је и постао технолошки отсек. У малој лабораторији и претсобљу поред мале слушаонице и још мањег кабинета за наставника, на 12 радних места, делимично импровизованих у претсобљу, отпочео је експерименталан рад из физичке хемије и електрохемије за слушаоце технолошког отсека. Благодарећи помоћи у материјалу и новцу који је давао Хемиско-технички завод новооснованој Лабораторији и нешто и набавкама на основи репарација, уз обилну самопомоћ и помоћ вредних првих сарадника на физичкој хемији и електрохемији, успело се за непуне две године да се уведу у праксу у Лабораторији за физичку хемију и електрохемију сва основна вежбања из физичке хемије и електрохемије. Практична вежбања су обавезно одмах радили сви студенти новооснованог технолошког отсека и уколико се развојем отсека њихов број повећавао, утолико је развијана и сама Лабораторија.

У саставу ове Лабораторије одмах по њеном оснивању организоване су и вежбе из техничке анализе гасова и техничке микроскопије које су отпочеле скоро једновремено са вежбама из физичке хемије и електрохемије.

1929 год. бива изабран за редовног професора за физичку хемију Никола Пушин, контрактуални професор загребачког универзитета. Одмах потом 1930 год. одлуком Савета

Техничког факултета издваја се из састава Хемиско-техничког завода Лабораторија за физичку хемију и електрохемију и претвара се у Завод за физичку хемију и електрохемију који се смешта у новој згради Техничког факултета на другом спрату поред Хемиско-техничког завода и делимично у сутерену. У тим новим просторијама добио је Завод за физичку хемију и електрохемију неколико пространих лабораторија са око 25 места за рад студената, а у сутерену једну лабораморију у којој су поред техничке анализе гасова почеле и вежбе из ултра отрова.

Од оснивања до почетка рата радили су као асистенти у Заводу за физичку хемију и електрохемију Д-р Радивоје Живадиновић, Д-р инж. Радомир Николић, инж. Славко Рашајски, инж. Зденко Диздар и инж. Љубомир Мирковић.

Априла месеца 1934 год. бира Савет техничког факултета за доцента за Хемиску технологију на технолошком отсеку инж. Велибора Митровића, асистента технолошког отсека, који помаже проф. Тодоровићу и прима од њега предавања од Органске хемиске технологије и држи их до своје болести 1937 год.

1939 год. изабран је и потврђен за доцента за Органску хемиску технологију, после смрти инж. Велибора Митровића који је умро 1 октобра 1938 год., Д-р инж. Гојко Влајинац, асистент технолошког отсека, и он прима предавања из органске хемиске технологије од проф. П. Тутунџића који их је као заменик држао.

Разграњавањем рада на технолошком отсеку показује се потреба да се за наставу из хемије изабере још један наставник, и 1940 год. Савет техничког факултета бира за доцента инж. Ђорђа Димитријевића, који прима од проф. Леко предавања из органске хемије.

Са развојем хемиске групе наука развијала се на Техничком факултету и настава из механичке технологије и 1928 год. бира Савет техничког факултета за доцента за механичку технологију и науку о грађи инж. Павла Васића, асистента машинског отсека, који 1938 год. постаје ванредни професор. 1937 год. изабран је за доцента за технологију ваздухопловног материјала на новој групи наука на машинском отсеку инж. Милан Б. Пајевић.

Ускоро по формирању технолошке групе на машинско-електротехничком отсеку, 1925 год. дипломирало је 14 кан-

дидата са дипломским радом из технологије и то је била прва група технолога са дипломом машинског инжињера-технолога. Од 1926 год. до почетка 1941 год. дипломирало је осим њих на технолошком отсеку још 197 кандидата за инжињере технологе, у низу који приказује доња таблица.

Школска година	Октобар		Март		Јуни		Свега		
	м.	ж.	м.	ж.	м.	ж.	м.	ж.	
1925 г. дипломирало на маш.-ел. отсеку							13	1	14
шк. г. 1927/28	2		1				3		3
„ 28/29	1		1		1		3		3
„ 29/30	4		3		3		10		10
„ 30/31	4	1	2		3	2	9	3	12
„ 31/32	5	1	1		2		8	1	9
„ 32/33	2	1	5	1	2		9	2	11
„ 33/34	3		3	2		1	6	3	9
„ 34/35	3	1	1	3	4	3	8	7	15
„ 35/36	2	2	3	1	8	6	13	8	21
„ 36/37	6	1	5	2	3	3	14	6	20
„ 37/38	4	6	4	3	5	2	13	11	24
„ 38/39	10		6		5	1	21	1	22
„ 39/40	9	2	3	4	5		17	6	23
„ 40/41	4		6	2	3		13	2	15
	59	15	44	18	44	17	147	50	197

Као што се из свих наведених података види био је у развоју наставе и научног рада из хемије и хемиске технологије на београдском универзитету Технички факултет први који је после Филозофског факултета добио самосталну наставу из хемије и хемиске технологије. Све до после првог Светског рата били су Хемиски институт и Физичко-хемиски завод на Филозофском факултету и Хемиско-технички завод на Техничком факултету једини наставни и научни заводи у којима се на Универзитету у Београду неговала хемија. Од 1920 год. оснивањем нових факултета заведене су засебне катедре хемије и основани нови заводи на Пољопривредно-шумарском и Медицинском факултету, потом на новооснованом Ветеринарском и пред сам рат 1941 год. и на Пољопривредно-шумарском факултету у Сарајеву. 1941 год. било је на Универзитету у Београду 20 наставника теориске и техничке хемије.

После Ослобођења, нарочито од 1946 доживела је настава из хемије на београдском Универзитету нагли развој. После обнове разореног и уништеног и делимичне изградње

Из Редакције Гласника Хемиског Друштва

Српски и Хрватски уџбеници из хемије и хемиске технологије

Поводом чланка А. Станојевића који је под горњим насловом објављен у Гласнику Хемиског друштва књ. *13*, 103 редакцији је Д-р инж. Виктор Хан, доц. Техничког факултета у Загребу скренуо пажњу да је Žunićeva „Opća kemija“ štampana 1866 god. u Zagrebu, (Narodna tiskarna dra Ljudevita Gaja), а не 1872.

Проф. А. Станојевић известио је редакцију да је податак о години објављивања Жунићевог уџбеника (1872) узео из чланка Bog. Šuleka, sekretara Jugoslovenske akademije znanosti: Naš napredak u prirodnih znanosti za minulih 50 godinah u 80 knj. Rada jugoslovenske akademije za 1885 god.

Захваљујући Д-р Хану на указивању учињене омашке и свесна да изнета библиографија није могла бити потпуна, редакција Гласника Хемиског друштва моли колеге да јој помогну да се ова библиографија употпуни и да се евентуалне друге грешке исправе.

Грађа за историју хемије у Југославији

Редакција Гласника Хемиског друштва намерава да приступи интензивнијем скупљању грађе за историју хемије у Југославији с тога се овим обраћа свим колегама да јој у овоме помогну.

За грађу долазе између осталог у обзир:

1) библиографски подаци наших умрлих хемичара,

2) историјати наших хемиских предузећа и лабораторија,

3) хемиска библиографија у Југославији, нарочито регистрација старих наших хемиских књига,

4) Интересантни подаци из нашег занатства на селу и у варошицама.

Sommaire Vol. 14

№ 1

Page

E. N. Dobrocvetov: Specific Gravity of Solid Bodies as Functions of Physical Constants 1

Dragoljub Milosavljević: Sur la tension de la vapeur saturée 13

Dragoljub Milosavljević: Determination de la chaleur de vaporisation 27

N. A. Pushin: Melting Point Diagrams of the Binary Sistem $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 33

N. A. Pushin, I. I. Rikovski and N. Milutinović: Binary Systems Composed of Ethylenediamine with Diferent Organic Compounds 35

N. A. Pushin, P. Matavulj and I. I. Rikovski: Refractive Indices of Liquid Mixtures X. Mixtures of Phenyl-hidrazine with Phenols 41

Alexandar Lecco and Slobodan Radosavljević: On the Reduction Power of Hydrogen Evolved by Dissolution of Zinc in Nitric Acid 47

S. Lj. Yovanovitch and M. S. Yovanovitch: Separation of Cupper from Zinc by Elecrolysis 51

Panta S. Tutundžić: Contribution à l'histoire de l'enseignement de la chimie en Serbie 55

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 102-906031

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско Хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа 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,
Технолошки Факул., Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око ½ 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 ½ табака — 60 дин. до 1 табака — 100 дин., до 1½ табака — 160 дин., до 2 табака — 200 дин.

Штампарија „НАУЧНА КЊИГА“ — Београд, Народног Фронта 12

Књига 14 1949 Свеска 3

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

1949

САДРЖАЈ

Страна

Е. Н. Доброцветов: О физичком смислу коефициената ширења чврстих и течних тела 157

N. A. Pušin i *I. I. Rikovski:* Binarni sistemi sastavljeni od raznih organskih jedinjenja 163

N. A. Pušin, I. I. Rikovski i *N. Miljutinović:* Dijagrami topljenja binarnih sistema sastavljenih iz aldehida i ketona sa aminima . . 173

В. М. Мићовић: Редукција о-супституисаних цикланона литијум-алуминијум-хидридом – I 181

П. С. Тутунцић и *С. Ђ. Ђорђевић:* Електрична проводљивост природних минералних вода — IV Минералне воде Буковичке бање 187

Грађа за историју хемије у Југославији: Алојз Хелих 207

Српски и хрватски уџбеници из хемије и хемиске технологије . 208

Некролози 211

Библиографија 213

Годишњи извештај са скупштине Српског Хемиског друштва 1949 год. 214

Позив на сарадњу у „Хемиском прегледу“ 223

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 14 1949 Свеска 3

О физичком смислу коефицијената ширења чврстих и течних тела

од
Е. Н. Доброцветова

У своме раду „одређивање топлоте топљења метала“ [1]) навео сам следећи образац, који показује везу између (L) – топлоте топљења метала — и (α) – линеарног коефициента ширења:

$$L = \rho \frac{\left(\frac{1}{3\alpha}\right) \cdot \frac{1 \cdot 10^{24}}{d}}{(A \cdot C) \cdot \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} \qquad (1)$$

где је:

L – топлота топљења (у грам.-кал.)
d – специфична тежина
α – коефициенат линеарног ширења
A – атомска тежина
C – специфична топлота
π – Лудолфов број ($\pi = 3{,}14159\ldots$)
R – полупречник атома – односно половина растојања између центара атома изражена у ангстремима
ρ – коефициенат сразмерности, чија бројна вредност зависи од изабраних јединица.

У обрасцу (1) његова бројна вредност једнака је $1 \cdot 10^{-24}$, а димензије $cal^2\ cm^{-1}$.

Из обрасца (1), сматрајући да је $A \cdot C = \text{const}$, и да је $\frac{4}{3}\pi R^3$ пропорционална $\left(\frac{A}{d}\right)$ – атомској запремини, долазимо до обрасца

$$A \cdot L \cdot \alpha = \text{const} \qquad (2)\ ^{2})$$

Но образац (2) можемо написати у облику:

$$A \cdot L = K\left(\frac{1}{\alpha}\right) \qquad (3)$$

и тада се из обрасца (3) види да је $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$ – реципрочна вредност коефициента линеарног ширења — сразмерна атомској топлоти топљења метала.

Израз $\frac{1}{\alpha}$ — реципрочна вредност коефициента линеарног ширења — показује величину отпора ширењу тела при загревању, јер у колико мању вредност има (α) у толико већу вредност има $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$ – отпор линеарном ширењу тела и обратно.

Као што је познато, (AL) – атомска топлота топљења тела — карактерише величину кохезионих сила код датог чврстог тела, према томе, из обрасца (3) видимо да и $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$ – „отпор ширењу“ — може такође да карактерише величину кохезионих сила код датог тела.

Сматрајући да молекулска топлота испаравања течних тела зависи углавном од величине кохезионих сила течности, можемо очекивати, на основу горе изложеног, да и $\left(\frac{1}{\beta}\right)$ – реципрочна вредност кубног коефициента ширења течних тела, — такође треба да карактерише величину кохезионих сила течности. Заиста, на низу органских течних тела, за које је одређена (Q) – топлота испаравања и (β) – коефициенат кубног ширења, можемо посматрати сразмерност између ($M \cdot Q$) – молекулске топлоте испаравања — и $\left(\frac{1}{\beta}\right)$ – отпора кубном ширењу тела, што значи да $\left(\frac{1}{\beta}\right)$ – „отпор кубном ширењу“ – карактерише величину кохезионих сила дате течности.

Тачност горе наведеног можемо видети, када, служећи се обрасцем;

$$Q \cdot M = K\left(\frac{1}{\beta}\right) \qquad (4)$$

где је QM = молекулска топлота испаравања, β = коефициенат кубног ширења, израчунамо K – константу сразмерности — за низ органских течних тела.

Једињење	Молекулска тежина M	Топлота испаравања Q	Коефициенат кубног ширења β	Израчуната константа K
Етилалкохол	46	205 (2)	1,00110 (2)	10,3
Диетилетар	74	84,8 (3)	0,00166 (3)	10,4
Етилестар мрављe кис.	74	100 (2)	0,00141 (2)	10,4
Метилалкохол	32	267 (2)	0,00119 (2)	10,2
Изоамилалкохол	88	125,1 (3)	0,000930 (2)	10,2
Пентан	72	85,8 (3)	0,00166 (3)	10,2
Хексан	86	81,85 (3)	0,00145 (3)	10,2
Ацетон	58	124,5 (1)	0,001487 (1)	10,6
Фенол	94	114,3 (3)	0,00109 (1) 1,00083 (3) сред. вред. 0,00096	10,3
Изопропилалкохол	60	160 (2)	0,00106 (2)	10,1
Циклохексанол	100	108 (2)	0,000914 (2)	9,89
Угљентетрохлорид	153,8	52,47 (1) (20°)	0,001236 (1) (20°)	9,97
Пропилалкохол	60	165 (2)	0,00098 (2)	9,70
n – Бутерна киселина	88	114 (1)	0,00104 (2)	10,4
Изобутерна киселина	88	111,6 (1)	0,00108 (2)	10,6

Једињење	Молекулска тежина M	Топлота испаравања Q	Коефициенат кубног ширења β	Израчуната константа K
n-Валеријанска киселина	102	108,2 (1)	0,00094 (2)	9,98
Изовалеријанска киселина	102	101,1 (1)	0,00100 (2)	10,3
Амилалкохол	88	120 (4)	0,000930 (4)	9,82
Толуол	107,08	84 (4)	0,00109 (4)	9,80
Етилен хлорид	98,914	85,3 (1)	0,00117 (2)	9,87
Метил-етилкетон	72	106 (1)	0,00128 (2)	9,77
Нитрометан	61	135 (1)	0,00119 (2)	9,80
Изопентан	72	88,7 (1)	0,00154 (2)	9,84
Ацетонитрил	41	174 (1)	0,00138 (2)	9,85
Алилалкохол	58	163 (1)	0,00103 (2)	9,74
Изобутилалкохол	74	138 (1)	0,000940 (2)	9,60
Пиридин	79	107,4 (1)	0,001122 (2)	9,52
Диетилкетон	86	90,8 (1)	0,00121 (2)	9,45
Хлороформ	119,4	61,35 (3)	0,00128 (2)	9,38
Етилбромид	108,916	59,9 (1)	0,00142 (2)	9,26
Хептан	100	74 (2)	0,001244 (2)	9,20

Напомена: Бројне вредности физичких константи узете из Charles D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 29 edition, 1945, обележене су са (1), из: J. D'ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1943, са (2), из Я. Т. Дорфман и С. Э. Фриш Сборник физических констант, Москва 1937, са (3), из G. W. C. Kaye and T. H. Laby, Tables of Physical and Chemical Constants, Tenth edition, 1948, са (4).

Београд, Техничка велика школа
Хемиско-технички завод

Примљено, августа 1949

SUMMARY

On Physical Signification of the Coefficients of Expansion of Liquids and Solids

by
E. H. Dobrocvetov

The relationship between heat of fusion of a metal (L) and its coefficient of linear expansion α can be expressed by the formula:

$$AL = K\frac{1}{\alpha}$$

where A = atomic weight

The expression $\frac{1}{\alpha}$ indicates the resistances to expansion and, as the atomic heat of fusion, characterises the cohesion forces.

Considering that the molecular heat of evaporation also depends on the cohesion forces we can put it in relationship with the coefficient of cubical expansion of liquids as follows:

$$QM = K\frac{1}{\beta}$$

where QM = molecular heat of evaporation.

Faculty of Technology, Belgrade
Chemical Technical Institute

Received, August, 1949.

LITERATURA

1) Глас Српске академије наука, нова серија 1, CXCII, стр. 5; 2) А. Билимовић: Глас Српске академије наука, нова серија 1, CXCII, стр. 15.

Binarni sistemi sastavljeni od raznih organskih jedinjenja

N. A. Pušin i I. I. Rikovski

U ovom radu navedeni su rezultati ispitivanja dijagrama topljenja 8 binarnih sistema sastavljenih od raznih organskih jedinjenja.

Osim registrovanja potpunih krivih hlađenja, određivana je, gde je to bilo potrebno, i temperatura rastapanja kristalizovanih smeša, t. j. temperatura iščezavanja poslednjih kristala. Niske temperature određivane su pomoću termoelementa, a same smeše se pri tome ohlađivale u smeši čvrstog ugljendioksida acetona.

Ispitani su sledeći binarni sistemi: hidrohinon — *p*-fenilendiamin, hidrohinon — β-naftilamin, acetamid — *p*-nitrozodimetilanilin, piridin — *o*-hlorfenol, anilin — *o*-hlorfenol, piperidin — *o*-hlorfenol, piperidin *p*-hlorfenol, i piperidin – *o*-krezol. Dijagrami topljenja četiri poslednja sistema ispitani su nepotpuno.

Rezultati ispitivanja navedenih sistema dati su u tablicama 1—8 i grafički pretstavljeni na slikama 1 – 4.

U tablicama znači:

t_1 temperaturu izdvajanja prvih kristala pri hlađenju rastopljene smeše,

t_2 temperaturu potpune kristalizacije smeše (eutektičku kristalizaciju),

t_3 temperaturu početka topljenja pri pažljivom zagrevanju potpuno kristalizovane smeše (Auftaupunkt),

ϑ temperaturu potpunog rastapanja kristalizovane smeše,

z trajanje eutektičke kristalizacije izraženo u minutama za 1 g. smeše.

1 — *Hidrohinon — p-fenilendiamin*

Ovaj sistem bio je predmet višestrukog ispitivanja. Tako je *Gazze*[1]) primetio, da se u čvrstoj smeši hidrohinona sa *p*-fe-

nilendiaminom opaža, na temperaturama nižim od eutektičke, izlučivanje toplote usled hemiske reakcije koja se odvija između komponenata. *Hölzl, Fircks* i *Muchitsch*[2]) ispitivali su električnu sprovodljivost rastvora smeša fenola sa aminima u apsolutnom alkoholu i došli su do zaključka, da hidrohinon stvara sa *p*-fenilendiaminom jedinjenje ekvimolekularnog sastava. Ali još pre toga *Kremann* i *Strohschneider*[3]) ispitali su ravnotežu između izomernih dioksibenzola i izomernih fenilendiamina i došli do zaključka, da svaki od izomernih dioksibenzola sa svakim izomernim fenilendiaminom daje po jedno adicionno jedinjenje u većini slučajeva ekvimolekularnog sastava, a da samo hidrohinom sa *p* fenilendiaminom pored ekvimolekularnog jedinjenja daje još i jedinjenje tipa 3 mol. hidrohinona : 1 mol. *p*-fenilendiamina (tip 3 : 1). Mi smo dobili drukčije rezultate, kao što se vidi iz tablice 1 i slike 1.

Tablica 1

Hidrohinon — *p*-fenilendiamin.

Mol % *p*-fenilendiamina	0	5	10	13	15	17,5	20	25	30
t_1	172	169	165	162	165	171	175	183	188
t_2	–	–	–	162	162	162	162	159	158
z	–	–	–	1,6	1,2	–	1,0	0,7	0,5

Mol % *p*-fenilendiamina	40	50	60	70	80	90	93,5	95	100
t_1	195	198	197	190	178	152	137	138	140
t_2	–	–	133	136	136	137	137	137	–
z	–	–	0,5	1,0	1,6	2,4	3,0	2,6	–

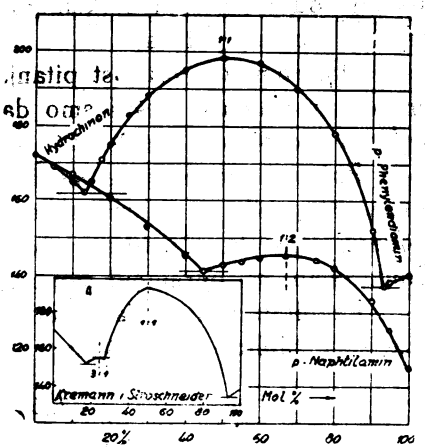
Smeše hidrihinona sa *p*-fenilendiaminom postaju pri topljenju crne i potpuno neprozirne. Zbog toga pri ispitivanju ovog sistema nije bilo moguće odrediti temperature potpunog rastapanja smeša. Štaviše, smeše su se pri topljenju delimično raspadale. Zbog toga, da bi se dobili tačniji rezultati, svaka ispitivana smeša bila je zasebno sveže napravljena. Na temperaturama nešto iznad 200° smeše su se brzo raspadale i ugljenisale. Prilikom proučavanja krivih hlađenja smeša, zbog visokih temperatura topljenja, da bi se izbeglo suviše brzo hlađenje (i pored dvostruke izolacije u vidu dva spolna staklena omotača) epruveta sa ispitivanom smešom zajedno sa staklenim omotačima bila je stavljena u parafinsko kupatilo zagrejano na 100°. Na taj se način hlađenje smeša znatno usporavalo.

Kako se vidi iz sl. 1 dijagram topljenja sistema hidrohinon — *p*-fenilendiamin sastoji se od tri grane, a ne od četiri kao

kod Kramann-a i Stohschneider-a (sl. 1 A). Na srednjoj grani vidi se vrlo dobro izražen maksimum koji odgovara koncentraciji od 50 mol.% svake komponente, što dokazuje stvaranje ekvimolekularnog jedinjenja $p\text{-}C_6H_4/OH/_2 \cdot p\text{-}C_6H_4/NH_2/_2$ koje kristališe na 198°. Srednja grana odvojena je od bočnih sa dve eutektičke tačke, kojima odgovaraju sledeće koordinate:

a) između čistog hidrohinona i jedinjenja — 13 mol% *p* fenilendiamina i 162°,

b) između jedinjenja i čistog *p* fenilendiamina — 93 mol% *p*-fenilendiamina i 137°.



Сл. 1

Četvrtu granu koja bi karakterisala drugo jedinjenje tipa 3:1, kako to navode *Kremann* i *Strohschneider*, mi nismo mogli konstatovati. Na osnovu toga zaključujemo, da četvrta grana uopšte ne postoji i, prema tome, smatramo da nije dokazano stvaranje drugog jedinjenja tipa 3 mol. hidrohinona: 1 mol. *p* fenilendiamina. Prema *Kremann*-u i *Strohschneider*-u smeša sastavljena od 3 mol. hidrohinona i 1 mol *p*-fenilendiamina topi se bez razlaganja i potpuno kristališe na 155°. Mi smo konstatovali izlučivanje prvih kristala kod smeše istog sastava već na 181°, dok potpuna, eutektička, kristalizacija odgovara temperaturi od 162°. Kristalizacija koju su pomenuti autori opažali na 155° i sve kristalizacije na 150° — 153° najverovatnije nisu ništa drugo nego prehlađena eutektička kristalizacija od 162°.

Na osnovu svega gorenavedenog vidi se, da hidrohinon stvara sa *p*-fenilendiaminom, analogno ostalim njihovim izomerima, samo jedno ekvimolekularno jedinjenje.

2 — *Hidrohinon* — β-*naftilamin*

Kremann i *Rodinis* [4]) ispitali su ravnotežu između izomernih dioksibenzola i anilina, a Kremann i Csanyi [5]) između istih dioksibenzola i β-naftilamina. Pomenuti autori su našli, da pirokatehin i rezorcin stvaraju sa anilinom i β-naftilaminom jedinjenja ekvimolekularnog sastava (tip 1:1), dok hidrohinon stvara sa istim aminima jedinjenja sastavljena od 1 mol. hidrohinona i 2

mol. odgovarajućeg amina (tip 1 : 2). Iz ovoga bi sledilo, da je dioksibenzol sa hidroksilnim grupama u para-položaju jača kiselina od izomernih dioksibenzola sa hidroksilnim grupama u orto — i meta-položaju.

Obzirom na važnost pitanja uticaja izomerije na hemisku prirodu jedinjenja, rešili smo da proverimo dijagram topljenja sistema hidrohinon — β-naftilamin.

Pošto su rastopljene smeše ovih komponenata bile neprozirne, nije bilo moguće odrediti temperaturu iščezavanja poslednjih kristala, t. j. temperaturu potpunog rastapanja smeša. Stoga smo se ograničili samo na proučavanje krivih hlađenja.

Rezultati ispitivanja sistema hidrohinon — β-naftilamin nalaze se u tablici 2 i na slici 1.

Tablica 2

Hidrohinon — β-naftilamin

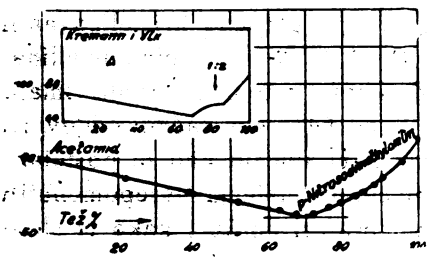
Mol % β-naftilamina	0	10	20	30	40	45	50	55
t_1	172	167	161	153	145	141	142,5	143,5
t_2	–	137	139	140	140	141	–	–
z	–	0,6	0,9	1,2	1,5	2,1	–	–

Mol % β-naftilamina	60	66,7	75	80	90	95	100
t_1	144,5	145	144	142	133	125	110
t_2	–	–	108	108	110	110	–
z	–	–	0,5	0,7	1,4	1,8	–

Dijagram topljenja ovog sistema sastoji se iz dve grane, gornje i donje, koje su odvojene jedna od druge eutektičkom tačkom koja leži kod koncentracije od 45 mol % β-naftilamina i 141°. Na donjoj grani zapaža se maksimum koji odgovara koncentraciji od 66,7 mol% β-naftilamina i 145°. Postojanje ovog maksimuma na dijagramu ukazuje na stvaranje jedinjenja sastavljenog iz 1 mol hidrohinona i 2 mol β-naftilamina (tip 1 : 2). Naša ispitivanja potpuno su potvrdila rezultate koje su dobili u svoje vreme *Kremann* i *Scanyi*. Doista vidimo, da se para-izomer dioksibenzola prema takvim bazama, kao što su anilin i β-naftilamin, ponaša kao jača kiselina, nego njegovi orto — i meta-izomeri. U ovim slučajevima, kad se hidroksilne grupe dioksibenzola nalaze u para-položaju aktivnije su, nego kad se nalaze u orto — ili meta-položaju. U odnosu prema anilinu i β-naftilaminu para-dioksibenzol se ponaša kao dvobazna kiselina, dok se orto — i meta-dioksibenzoli prema istim bazama ponašaju kao jednobazne kiseline.

3 — *Acetamid — p-nitrozodimetilanilin*

Kremann i Vlk[6]) ispitali su u svoje vreme dijagrame topljenja binarnih sistema sastavljenih iz nitrozodimetilanilina sa amidima sirćetne i benzojeve kiseline. Na osnovu dobijenih rezultata autori su došli do zaključka, da nitrozodimetilanilin stvara sa pomenutim amidima adiciona jedinjenja građena po tipu 1 mol. amida : 2 mol. *p*-nitrozodimetilanilina (tip 1 : 2). Za sistem benzamid — *p*-nitrozodimetilanilin u svoje vreme bilo je dokazano[7]) da, suprotno tvrđenju *Kremann*-a i *Vlk*-a, ove supstance ne stvaraju adiciono jedinjenje, već daju samo mehaničke smeše. Potpuno isto mora se kazati sada i za sistem acetamid — *p*-nitrozodimetilanilin.



Sl. 2

Prema ispitivanjima *Kremann*-a i *Vlk*-a dijagram stanja ovog sistema sastoji se iz tri grane i karakteriše se jednom eutektičkom tačkom na 62,5° i jednom prelaznom tačkom na 69,8° (sl. 2 A). Kontrola ovog dijagrama dala je drukčije rezultate.

Rezultati ispitivanja ovog sistema dati su u tablici 3 i na slici 2.

Tablica 3

Acetamid — *p*-nitrozodimetilanilin.

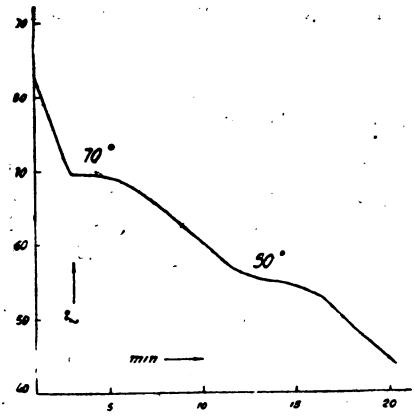
Tež. % *p*-nitrozodimetilanilina	0	22	39	52	63	67,5	72	76
t_1	80	75	71	68,5	66	65	65	67
t_2	–	59	61	64	64	64	64	62
z	–	–	0,8	1,5	2,3	2,7	2,2	1,8
Tež. % *p*-nitrozodimetilanilina		79,5	83,5	85,5	88,5	91	96	100
t_1		68	70	71	73	75	79	85
t_2		61	57	54	55	–	–	–
t_3		–	64	–	64	64	65	–
z		1,6	1,4	1,3	–	–	–	–

Kao što se vidi iz tablice i dijagrama, dijagram stanja ovog sistema sastoji se samo iz dve grane, koje se međusobno seku u eutektičkoj tački koja leži kod koncentracije od 70 tež. % *p*-nitrozodimetilanilina i 64°. U intervalu 83,6 — 100 tež. % *p*-nitrozodimetilanilina ni na jednoj krivoj hlađenja ne zapaža

se nijedno zaustavljanje ili bar usporavanje pada temperature na 70°. Međutim takvo zaustavljanje trebalo bi bezuslovno da se pokaže na krivim hlađenja kad bi stvarno postojalo adiciono jedinjenje tipa 1:2, koje se prema *Kremann*-u i *Vlk*-u topi na 70°.

Da ovo jedinjenje ne postoji govori takođe i činjenica što je nama uspelo da zapazimo eutektičku kristalizaciju na 64° još i kod smeša sa koncentracijom 85 tež. % i čak 88,5 tež. % *p*-nitrozodimetilanilina, što odgovara 70 mol. % i 75 mol. % *p*-nitrozodimetilanilina, t. j. kod smeša bogatijih *p*-nitrozodimetilanilinom nego što to odgovara jedinjenju tipa 1:2. U cilju dalje kontrole odredili smo takođe i temperaturu početka topljenja (Auftaupunkt) pri pažljivom zagrevanju potpuno kristalizovanih smeša u intervalu od 83,6 do 100 tež. % *p*-nitrozodimetilanilina. Pokazalo se, da sve ispitivane smeše u tom intervalu imaju početak topljenja (t_2, tablica 3) na 64°, što tačno odgovara temperaturi eutektičke kristalizacije. U slučaju kad bi postojalo adiciono jedinjenje tipa 1:2, početak topljenja gorepomenutih smeša trebao bi da odgovara temperaturi od 70°, kako to sledi iz dijagrama *Kremann*-a i *Vlk*-a.

Najzad, prema dijagramu pomenutih autora jedinjenje tipa 1:2, za koje oni misle da postoji, potpuno kristališe na konstantnoj temperaturi od 69,5°. Na sl. 3 pretstavljena je naša kriva hlađenja smeše koja sadrži 83,6 tež. % ili 66,7 mol. % *p*-nitrozodimetilanilina, koja bi odgovarala čistom jedinjenju tipa 1:2. Iz ove krive, međutim, vidi se da ova smeša ne kristalizira kao homogena supstanca, već kao heterogena. Naime, na 70° izlučuju se prvi kristali, dok na 57° kristališe preostala masa (nešto prehlađena eutektička kristalizacija od 64°). Prema tome, u kristalnom stanju nemamo jednu, već dve čvrste faze.



Sl. 3

Na osnovu svega goreizloženog možemo sa sigurnošću zaključiti, da acetamid kao i benzamid u kristalnom stanju ne stvara sa *p*-nitrozodimetilanilinom nikakvo određeno molekularno jedinjenje, već daje samo mehaničku smešu. *Kremann* i *Vlk* imaju

pravo kada tvrde da se acetamid i benzamid jednako ponašaju prema *p*-nitrozodimetilanilinu, ali ne zato, što pomenuti amidi sa *p*-nitrozodimetilanilinom daju jedinjenja istog tipa, već radi toga, što ni benzamid ni acetamid uopšte ne stvaraju jedinjenja sa *p*-nitrozodimetilanilinom.

4 — *Piridin – o-hlorfenol*
5 — *Anilin – o-hlorfenol*
6 — *Piperidin – o hlorfenol*
7 — *Piperidin – p-hlorfenol*
8 — *Piperidin – o-krezol*

Od ovih sistema potpun dijagram topljenja ispitan je samo za sistem piridin — *o*-hlorfenol.

Tablica 4

Piridin – *o*-hlorfeno

Mol % *o*-hlorfenola	0	10	20	30	40	45	47	50
	–42	–48	–58,5	–41,5	–25	–20,5	–19,5	–18,5
Mol % *o*-hlorfenola	53	57	60	Smeše nisu	80	90	100	
	–22,5	–25,5	–30	kristalizirale	–11,5	2	7	

Dijagram topljenja ovog sistema sastoji se od tri grane (s. 3). Srednja grana odvojena je od bočnih eutektičkim tačkama, kojima odgovaraju sledeće koordinate:

a) 20 mol % *o*-hlorfenola i –58,5° i
b) oko 65 mol % *o*-hlorfenola i oko –37°.

Na srednjoj grani postoji maksimum kod koncentracije od 50 mol. % svake komponente, što znači da piridin stvara sa *o*-hlorfenolom ekvimolekularno jedinjenje, koje odgovara formuli $C_5H_5N.\ o\text{-}ClC_6H_4OH$ i topi se na –18,5°.

Bramley[8]) je u svoje vreme ispitao ovaj sistem. Naš dijagram topljenja je sličan njegovom, a razlikuje se samo u tome, što kod nas eutektičke temperature i temperatura topljenja jedinjenja leže nešto više. Isto tako i koncentracije eutektičkih tačaka razlikuju se za 1 – 3 mol. % od vrednosti koje daje Bramley. Smeše piridina sa *o*-hlorfenolom vrlo lako se prehlađuju i zato je određena samo temperatura potpunog rastepanja smeša kristalizovanih na niskim temperaturama. U intervalu 60 – 80 mol. % *o*-hlorfenola nismo uspeli da izazovemo kristalizaciju smeša. *Burnham* i *Madgin*[9]) uspeli su da ispitaju potpun

dijagram topljenja ovog sistema. I oni su takođe dokazali da piridin stvara sa *o*-hlorfenolom ekvimolekularno jedinjenje. Na ovom mestu potrebno je istaći, da su *Pušin* i *Matavulj*[10]) još ranije pokazali, na osnovu rezultata ispitivanja indeksa prelamanja smeša piridina sa *o*-hlorfenolom, da i u tečnoj fazi komponente stvaraju ekvimolekularno jedinjenje.

U sistemima anilin — *o*-hlorfenol, piperidin — *o*-hlorfenol, piperidin — *p*-hlorfenol i piperidin — *o*-krezol ispitani su metodom termiske analize samo određeni delovi dijagrama topljenja u cilju kontrole postojanja i u kristalnoj fazi onih jedinjenja, koja su u tečnoj fazi dokazana ispitivanjem indeksa prelamanja pomenutih sistema.[11])

Tablica 5

Anilin — *o*-hlorfenol

Mol % *o*-hlorfenola	30	40	43,5	50	55	60	70
	24	29	30	30,5	30	28,5	22

Tablica 6

Piperidin — *o*-hlorfenol

Mol % *o*-hlorfenola	50	60	66,7	70	75
	88	108	111	110	107

Tablica 7

Piperidin — *p*-hlorfenol

Mol % *p*-hlorfenola	50	60	66,7	70	75
	40	65,5	70	68	60,5

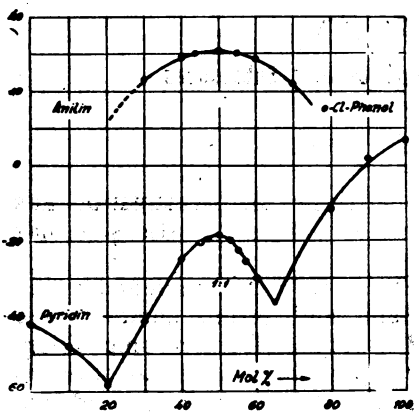
Tablica 8

Piperidin — *o*-krezol

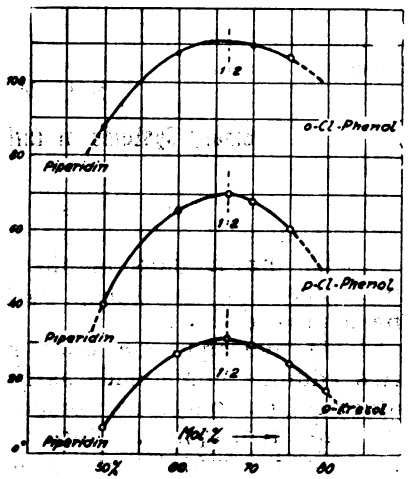
Mol % *o*-krezola	50	60	66,7	70	75	80
	7	27	31	29,5	24,5	17

Kako se to vidi iz tablica 5—8 i dijagrama (sl. 4 i 5) na svakom dijagramu topljenja postoji maksimum koji karakteriše postojanje adicionih jedinjenja između komponenata. Na dijagramu sistema anilin — *o*-hlorfenol (sl. 4) maksimum leži kod koncentracije od 50 mol. % svake komponente. Jedinjenje anilina sa *o*-hlorfenolom, prema tome, ima ekvimolekularan sastav, odgovara formuli $C_6H_5NH_2 \cdot o\text{-}ClC_6H_4OH$ i topi se na 30,5°. Dijagram topljenja ovog sistema ispitao je u svoje vreme

Bramley[8]). I on je takođe ukazao da anilin stvara sa *o*-hlorfenolom jedinjenje ekvimolekularnog sastava i koje se topi na 29,4°. Na dijagramima topljenja sistema piperidin — *o*-hlorfenol, piperidin — *p*-hlorfenol i piperidin — *o*-krezol maksimum leži kod koncentracije od 66,7 mol. % odgovarajućeg fenola. Ova činjenica ukazuje na postojanje jedinjenja sastavljenih iz 1 mol.



Сл. 4



Сл. 5

piperidina i 2 mol. odgovarajućeg fenola (tip 1 : 2). Jedinjenje $C_5H_{11}N$. 2 o-ClC_6H_4OH topi se na 111°, jedinjenje $C_5H_{11}N \cdot 2$ p-ClC_6H_4OH topi se na 70°, a jedinjenje $C_5H_{11}N \cdot 2$ o-$CH_3C_6H_4OH$ topi se na 31°. I ispitivanje indeksa prelamanja smeša piperidina sa pomenutim fenolima[11]) pokazalo je, da i u tečnoj fazi postoje jedinjenja istog tipa (1 : 2).

Izvod

Metodom termiske analize ispitano je 8 binarnih sistema i dokazano da:

1) hidrohinon ne stvara sa *p*-fenilendiaminom dva adiciona jedinjenja, kako su tvrdili *Kremann* i *Strohschneider*, već samo jedno jedinjenje ekvimolekularnog sastava;

2) hidrohinon stvara sa β-naftilaminom adiciono jedinjenje sastavljeno od 1 mol. hidrohinona i 2 mol. β-naftilamina (tip 1 : 2);

3) acetamid sa *p*-nitrozodimetilanilinom, nasuprot tvrđenju Kremann-a i Vlk-a ne stvaraju jedinjenje, već daju mehaničke smeše;

4) piridin i anilin stvaraju sa *o*-hlorfenolom adicijona jedinjenja ekvimolekularnog sastava;

5) piperidin stvara sa *o*– i *p*-hlorfenolom i *o*-krezolom adiciona jedinjenja sastavljena od 1 mol. piperidina i 2 mol. odgovarajućeg fenola (tip 1 : 2).

Beograd, Poljoprivredno-šumarski fakultet
Hemiska laboratorija

Primljeno, decembra 1948

SUMMARY

Binary Systems of Different Organic Substances

by
N. A. Pushin and I. I. Rikovski

By the method of thermal analysis an investigation has been made of equilibrium diagrams of 8 binary systems. It has been proved that:

1) hydroquinone does not form with *p* phenylenediamine two addition compounds as Kremann and Strohschneider have affirmed, but only one compound of aequimolecular composition;

2) hydroquinone forms with β naphtylamine an addition compound composed of one molecule of hydroquinone and two molecules of β-naphtylamine (type 1 : 2);

3) acetamide, contrary to the affirmation of Kremann and *Vlk*, does not form with *p*-nitrosodimethylaniline compounds, but only mechanical mixtures;

4) pyridine and aniline form with *o*-chlorophenol compounds of aequimolecular composition;

5) piperidine forms with *o* — and *p*-chlorophenol and *o*-cresol addition compounds composed of one molecule piperidine and two molécules of the corresponding phenols.

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

Received, December, 1948.

LITERATURA

1) B. Gazze, Z. anorg. allg. Chem. *164*, 81 (1927); — 2) F. Hölzl, P. B. Fircks u. M. Muchitsch, Monatsh. *50*, 291 (1928); — 3) R. Kremann u. W. Strohschneider, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, *127*, 330 (1918); — 4) R. Kremann u. O. Rodinis, Monatsh. *27*, 125 (906); — 5) R. Kremann u. W. Csanyi, Monatsh. *37*, 755 (1916); 6) R. Kremann u. O. Vlk, Monatsh. *40*, 756 (1918); — 7) N. Puschin u. I. Rikovski, Z. ph. Ch. *151*, 261 (1930); — 8) A. Bramley, J. Chem. Soc Lond. *109*, 469 (1916); — 9) W. R Burnham a. W. M. Madgin, J. Chem. Soc. Lond. 1936, 789 i 1937, 606; — 10) N. Puschin u P. Matavulj, Z. ph. Chem. (A) *164*, 79 (1933);

11) N. Pushin u. P. Matavuj, Z. ph. Chem. (A), *158*, 290 (1932); *164*, 80 (1933).

Dijagrami topljenja binarnih sistema sastavljenih iz aldehida i ketona sa aminima

N. A. Pušin, I. I. Rikovski i N. Milutinović

Kao što je poznato, aldehidi i ketoni lako daju jedinjenja sa amonijakom i njegovim derivatima. Pri tome se sa primarnim aminima najpre stvaraju adicioni produkti, koji dalje prelaze u druga jedinjenja. Sa sekundarnim i tercijarnim aminima reakcija se odvija znatno teže ili se uopšte ne odvija. Ovo se može zaključiti po tome, što se ni kod jedne od 11 različitih kombinacija aldehida i ketona sa dolenavedenim aminima nije opažalo ne samo neko dublje hemisko pretvaranje, već se ne stvaraju čak ni adicioni produkti.

Kao što aldehidi i ketoni ne daju sa slabijim kiselinama adiciona jedinjenja, već samo sa jačim, n. pr. sa trihlorsirćetnom kiselinom, kako su to pokazali *N. A. Pušin* i *I. I. Rikovski*[1]), isto tako oni ih ne grade ni sa slabijim aminima. Prema tome možemo zaključiti, da karbonilne grupe ispoljavaju svoj amfoterni karakter samo u odnosu na jače kiseline i jače baze.

O ovom radu ispitani su metodom termiske analize 11 binarnih sistema sastavljenih iz različitih aldehida i ketona sa različitim aminima. Za svaku smešu proučeni su, u granicama mogućnosti, potpune krive hlađenja, a, gde je to bilo potrebno, ne samo temperature izdvajanja prvih kristala pri hlađenju rastopljene smeše, već i temperature potpunog rastapanja (iščezavanja poslednjih kristala) pri zagrevanju kristalisane smeše.

Rezultati ispitivanja navedeni su u tablicama 1–11 a grafički pretstavljeni na slikama 1–4.

U tablicama označava:

t_1 temperaturu izdvajanja prvih kristala

ϑ temperaturu rastapanja smeša

t_2 temperaturu eutektičke kristalizacije.

A — Sistemi aldehida sa aminima

1) *Piperonal — akridin*
(u saradnji sa M. Ristićem)

2) *Vanilin — difenilamin*

Tablica 1

Piperonal – akridin

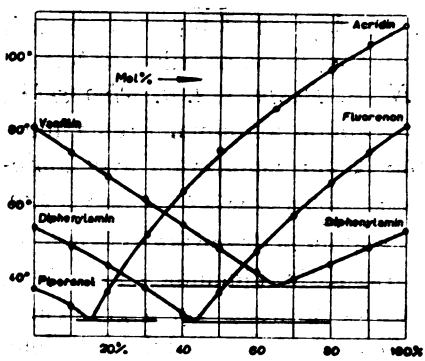
Mol % akridina	0	10	20	30,5	40	50	65	80	90	100
t_1	37,5	33	37	52,5	64	75	86,5	97	104	109
t_2	–	29	29	27	25	22	20	15	–	–

Tablica 2

Vanilin – difenilamin

Mol % difenilamina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	81	74,5	68	62	55	49	42,5	40,5	45	49,5	54
t_2	–	–	35	36	37	38	38	34	33	33	–

Dijagrami topljenja oba sistema sastoje se svaki od dve grane (sl. 1), koje se međusobno seku u eutektičkoj tački kojoj odgovaraju sledeće koordinate:



Sl. 1

a) u sistemu piperonal — akridin 15 mol % akridina i 29°

b) u sistemu vanilin — difenilamin 65 mol % difenilamina i 38°.

Iz dijagrama se vidi da ni piperonal sa akridinom, ni vanilin sa difenilaminom ne stvaraju adiciona molekularna jedinjenja, već u kristalnoj fazi daju samo eutektičke smeše.

Činjenica da piperonal $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CHO$, metilenetar pirokatehinaldehida, ne gradi sa akridinom molekularno jedinjenje može se objasniti time, što akridin $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle C_6H_4$ (amin tercijarnog karaktera) kao tercijarna baza uopšte nije sposoban da daje jedinjenja sa aldehidima. Što se tiče činjenice da

vanilin $C_6H_3(CH_3O)(OH)CHO$, metiletar pirokatehinaldehida, ne daje molekularno jedinjenje sa difenilaminom najverovatnije je radi toga, što je difenilamin suviše slaba baza.

B — Sistemi ketona sa aminima

3) *Benzofenon – p-toluidin*
(u saradnji sa T. Voroponovom)

4) *Benzofenon – piperidin*

5) *Benzofenon – akridin*

6) *Benzofenon – dibenzilanilin*
(u saradnji sa M. Grujićem)

7) *Benzil – p-toluidin*
(u saradnji sa J. Ubovićevom)

8) *Benzil – piperidin*

9) *Benzil – difenilamin*

10) *Fluorenon – difenilamin*

11) *Kamfor – uretan*

Tablica 3

Benzofenon – *p*-toluidin

Mol % *p*-toluidina	0	10	13,5	29,5	40	49,5	58	70,5	78	89	100
t_1	48	43	40,5	29	20	12	18	28	34	39	45
t_2	–	–	–	9	10	12	8	7	–	–	–

Tablica 4

Benzofenon – piperidin

Mol % piperidina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
t_1	48	44	39,5	35	29,5	23	15	7	–3,5	–16	–14	–12
t_2	–	–	–	–	–23	–20	–19	–18	–17	–18	–	–

Tablica 5

Benzofenon – akridin

Mol % akridina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	101
t_1	48	44	39	51	64	75	84	92	99	105	109
t_2	–	32	34	34	33	33	–	–	–	–	–

Tablica 6

Benzofenon – dibenzilanilin

Mol % dibenzilanilina	0	10	20	30	40	50	60	70	77	90	100
t_1	48	42	35	28,5	–	34	40	46,5	52,5	60,5	67
t_2	–	–	23	–	24	–	22	19	16	15	–

Tablica 7

Benzil – *p*-toluidin

Mol % *p*-toluidina	0	10,5	22,5	31,5	40	42,5	50	60
t_1	95	89	82	76	–	67,5	60	49
t_2	–	–	20	–	25	24	–	25

Mol % *p*-toluidina	69,5	74	80	85	90	100
t_1	33	35	33	36,5	40	45
t_2	–	25	–	21	–	–

Tablica 8

Benzil – piperidin

Mol % piperidina	0	10,5	23	30,5	40	50	60	70,5	80	90	100
t_1	95	89,5	82	75	70	63	54	45	31	–	–12
t_2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–17	–

Tablica 9

Benzil – difenilamin

Mol % difenilamina	0	10	20	30	40	50	55	65	73	90	100
t_1	95	90	83	76,5	67,5	57,5	46	37	37,5	48,5	54
t_2	–	–	32	34	33	34	34	34	33	–	–

Tablica 10

Fluorenon – difenilamin

Mol % difenilamina	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ	82	75	67	58	48	37	31	38	44	40	54

Tablica 11

Kamfor – uretan

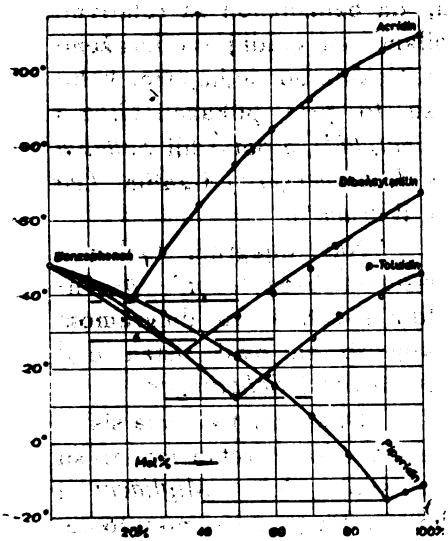
Mol % uretana	0	6	13	20	28	37	47	58	70	84	100
t_1	180	155	128	105	80	55	31	33	37	42	49
t_2	–	–	–	–	31	30,5	31	31	31	–	–

Od gorenavedenih devet sistema samo kod jednog, naime benzil—piperidin (sl. 3), dijagram topljenja sastoji se iz jedne krive koja spaja tačke topljenja obe komponente. Kod ostalih osam sistema koji su sastavleni iz različitih ketona, s jedne strane, i različitih amina, s druge strane, dijagrami topljenja sastoje se svaki od dve grane koje se međusobno seku u eutektičkoj tački (sl. 2 i 3). Eutektičkim tačkama odgovaraju sledeće koordinate:

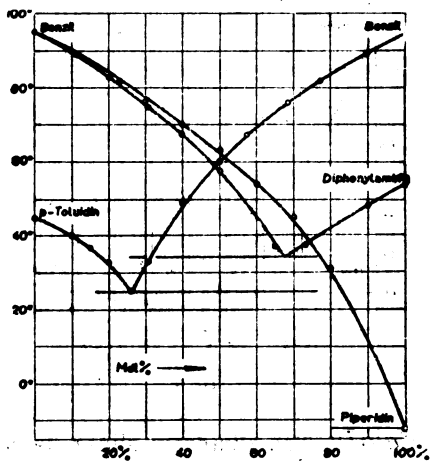
u sistemu benzofenon – *p*-toluidin: 49,5 mol. % *p*-toluidina i 12°;

u sistemu benzofenon – piperidin: 90 mol. % piperidina i 16°;

u sistemu benzofenon – akridin: 21 mol. % akridina i 38°;



Sl. 2



Sl. 3

u sistemu benzofenon – dibenzilanilin: 36 mol. % dibenzilanilina i 24°;

u sistemu benzil—*p*-toluidin: 74 mol. % *p*-toluidina i 25°;

u sistemu benzil – difenilamin: 67 mol. % digenilamina i 34°;

u sistemu fluorenon—difenilamin: 57 mol. % difenilamina i 29°;

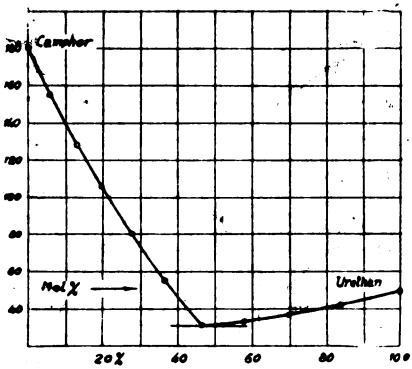
u sistemu kamfor – uretan: 47 mol. % uretana i 31°.

Iz dijagrama jasno se vidi, da ni benzil sa *p*-toluidinom, piperidinom i difenilaminom, ni benzofenon sa istim aminima i sa akridinom, ni fluorenon sa difenilaminom, kao ni kamfor sa uretanom ne stvaraju adiciona jedinjenja i da u kristalnoj fazi daju samo eutektičke smeše. *Hrynakovski* i *Ellert*[2]) nedavno su pokazali, da se ista slika opaža i pri mešanju benzila, acetofenona i benzalacetona sa piridinom. Kod sva tri sistema takođe se stvaraju samo mehaničke smeše.

Potrebno je naglasiti, da gorenavedeni ketoni ne daju jedinjenja ne samo sa tercijarnim aminima (akridinom i dibenzilanilinom) i sekundarnim aminima (piperidinom i difenilaminom),

već i sa primarnim aminom *p*-toluidinom. Kao što je u svoje vreme pokazao *R. Kremann* [3]), benzofenon i sa drugim primarnim aminima, naime sa alfa- i beta- naftilaminom, takođe daje samo eutektičke smeše.

Tim je čudnovatija činjenica, da benzofenon sa relativno slabim sekundarnim aminom – difenilaminom gradi jasno izraženo molekularno jedinjenje, kako su to prvi pokazali *Gina* i *Cherchi* [4]), a potvrdili *Schaum* i *Rosenberger* [5]) i zatim *Lee* i *Warner* [6]).



Sl 4

Naš dijagram topljenja sistema benzofenon – *p*-toluidin sličan je sa diagramom koji su za ovaj sistem dali *Kremann* i *Schadinger*.

Dijagram topljenja sistema kamfor – uretan ispitali su u svoje doba *Migliacci* i *Calò* [7]). Naš dijagram sličan je njihovom dijagramu samo u tome, što se sastoji samo od dve grane koje se mešusobno seku u eutektičkoj tački. Međutim, eutektička tačka kod gorepomenutih autora, za razliku od naše, odgovara koncentraciji od 36 mol. % uretana i temperaturi 28,1° umesto 47 mol. % uretana i 31° prema našim ispitivanjima (sl. 4).

Izvod

Metodom termiske analize ispitani su 11 binarnih sistema sastavljenih iz različitih aldehida i ketona sa različitim aminima. Dokazano je:

1) da aldehidi piperonal i vanilin, uprkos očekivanju, ne daju molekularna jedinjenja sa akridinom i difenilaminom, već stvaraju u kristalnoj fazi mehaničke smeše;

2) da ni jedan od ispitanih ketona (benzofenon, benzil, fluorenon i kamfor) takođe, uprkos očekivanju, ni sa jednim od ispitanih amina (*p*-toluidinom, piperidinom, difenilaminom, akridinom, dibenzilanilinom, uretanom) ne daju molekularna jedinjenja, već stvaraju u kristalnoj fazi mehaničke smeše

Beograd, Tehnički fakultet
Zavod za Fizičku hemiju i Elektrohemiju

SUMMARY

Melting Point Diagrams of Binary Systems Composed of Aldehydes and Ketones with Amines

by

N. A. Pushin, I. I. Rikovski and N. Milutinović

By the method of thermal analysis an investigation has been made of 11 binary systems composed of different aldehydes and ketones with different amines.

It has been proved:

1) that the aldehydes: piperonal and vanilline, contrary to the expectation, do not form molecular compounds with acridine and diphenylamine, but only mechanical mixtures in the crystalline phase;

2) that not one of the investigated ketones (benzophenone, benzil, fluorenone and camphor), contrary to the expectation forms with any of the investigated amines (*p*-toluidine, piperidine, diphenylamine, acridine, dibenzylaniline, urethan) molecular compounds either, but only mechanical mixtures in the crystalline phase.

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

Received, December, 1948.

LITERATURA

1) N. A. Pušin i I. I. Rikovski, Glas. Hem. druš. Beograd, knj. *11*, sv. 3—4 (1946) i knj. *13*, sv. 2 (1948); — 2) K. Hrynakowski u. H. Ellert, Roczniki Chem. *19*, 156 (1939); — 3) R. Kremann u. R. Schadinger, Monatsh. *39*, 643 (1918); — 4) M. Giua u. E. Cherchi, Gazz. Ch. It. *49*, II, 264 (1919); — 5) K. Schaum u. K. Rosenberger, Z. anorg. Ch. *136*, 335, (1924); — 6) H. H. Howard Lee a. J. C. Warner, J. Am. Chem. Soc. *55*, 212 (1933) — 7) D. Migliacci u. A. Calò, Ann. Chim. appl. *17*, 209; Z. 1927, II, 461.

Редукција о-супституисаних циклапона литијум-алуминијум-хидридом. – I

од

В. М. Мићовића

Литијум-алуминијум-хидрид наградили су *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.* и *H. I. Schlesinger*[1]) и обратили пажњу да се он може врло корисно употребити за редукцију органских једињења наглашујући да се те редукције врше лако као и да су специфичне у извесним случајевима.

R. F. Nystrom и *W. G. Brown*[2]) разрадили су ову методу и применили је за редукцију алдехида, кетона, естара, хлорида киселина и анхидрида киселина у одговарајуће алкохоле. Затим су исти аутори[3]) показали да се различне органске киселине лако редукују овим реагенсом у одговарајуће алкохоле. Код окси- и амино-киселина ове групе остају непромењене. Двогуба веза се у неким случајевима (циметна киселина) истовремено редукује, а у неким не (сорбинска и фуран – 2 – карбонска киселина).

Све ове редукције се врше без споредних реакција и с врло добрим приносом (од 70 – 98%).

N. A. Milas и *T. M. Harrington*[4]) су помоћу литијум-алуминијум-хидрида на 0^0 из етилестра β-јонилиден-сирћетне киселине добили β-јонилиден-етилалкохол, при чему су двогубе везе остале непромењене.

A. Uffer и *E. Schlittler*[5]) су редуковали по овој методи амиде киселина у одговарајуће амине с истим бројем угљеникових атома. И у овом случају приноси су били добри. Двогуба веза се хидрогенизовала само код амида α-етилкротонске киселине те је добивен α-етилбутиламин.

P. Karrer, *P. Portmann* и *M. Suter*[6]) редуковали су помоћу литијум-алуминијум-хидрида естре α-аминокиселина у аминоалкохоле с добрим приносом и у оптички чистим обли-

цима полазећи од оптички активних естара. Даље, *P. Karrer* и *P. Portmann*[7]), затим *P. Karrer*, *M. Suter* и *P. Waser*[8]) редуковали су на исти начин естре још неких аминокиселина, које се иначе тешко редукују или које раније нису биле редуковане, у одговарајуће аминоалкохоле.

При редукцији незасићених алдехида (на пр. цимет-алдехида) на овај начин, *F. A. Hochstein* и *W. G. Brown*[9]) показали су да се реакција врши у два ступња — прво се редукује алдехидна група у алкохолну (цимет-алкохол), затим се литијум-алуминијум-хидрид адира на двогубу везу, па се при хидролизи метал супституише водоником те се добива засићен алкохол (хидро-цимет-алкохол). Аутори су нашли да се двогуба веза код цимет-алдехида не хидрогенизује када се ради обрнуто т. ј. када се додаје етарски раствор литијум-алуминијум-хидрида етарском раствору цимет-алдехида на -10^0 до 10^0, при чему се добива цимет-алкохол.

R. F. Nystrom, *W. H. Yanko* и *W. G. Brown*[10]) редуковали су овим реагенсом и сам угљендиоксид у метилалкохол (с приносом од 81%).

Помоћу литијум-алуминијум-хидрида може се одредити активни водоник код органских једињења[11]), органски халогениди се могу на овај начин редуковати у угљоводонике (хидрогенолиза)[12]) и [13]), а тако исто и многа друга једињења: нитрили у примарне амине, ароматична нитро- и азокси-једињења у азо-једињења, алифатична нитро-једињења у примарне амине и др.[13])

p-Хидрокси-форманилид редукован на овај начин даје *N*-метил- *p*-аминофенол.[14])

Литијум-алуминијум-хидрид може се употребити као реагенс за одређивање активног водоника и редукционих група.[15])

H. E. Zaugg и *B. W. Horrom*[16]) упоређивали су овај реагенс с Grignard-овим реагенсом не само за одређивање активног водоника већ и других реактивних функционалних група и нашли да први, с малим изузецима, даје боље резултате од другог.

Кватернерне циклична амонијум-соли које се изводе од хинолина и изохинолина као основних супстанци могу се редуковати у *o*-дихидродеривате као што су то показали *H. Schmid* и *P. Karrer*.[17])

Дејством литијум-алуминијум-хидрида на естре *p*-толуолсулфонске киселине („тозил-естре") разлицних алкохола као и на естар фенола редукција се врши на два начина: или се остатак *p*-толуол-сулфонске киселине супституише водоником (тако на пр. тозил-естар *l*-ментола дао је *p*-ментан) или се естар разлаже у алкохол одн. фенол.[18])

P. Karrer и *P. Banerjea*[19]) су редукцијом кумарина помоћу литијум-алуминијум-хидрида добили *cis o*-окси-циметалкохол, а редукцијом етил-кумарата 3-*o*-окси-фенил-пропанол-1. Дакле, у првом случају двогуба веза је остала недирнута, а у другом је хидрогенизована. Супротно томе, *F. A. Hochstein*[15]) у једном раду пре ових аутора наводи да се при редукцији кумарина хидрогенизује и двогуба веза те се добива одговарајући засићен алкохол.

O. Schwarzkopf, H. J. Cahnmann, A. D. Lewis, J. Swidinsky и *H. M. Wüest*[20]) редуковали су овом методом на – 60° етилестар киселине која одговара витамину А у сам витамин, а *J. F. Arens* и *D. A. van Dorp*[21]) редуковали су помоћу литијум-алуминијум-хидрида на обичној температури одговарајући алдехид у витамин А. У оба случаја двогубе везе се не хидрогенизују.

A. Stoll, A. Hofmann и *W. Schlientz*[22]) редуковали су овим реагенсом метилестре лизергиске и изолизергиске киселине у лизергол и изолизергол, даље метилестре све три дихидролизергиске киселине, при чему су добили одговарајуће дихидролизерголе (α –, β –, γ –) као хомогене супстанце. Двогубе везе се ни у овим случајевима не хидрогенизују.*)

С друге стране познато је да се при редукцији супституисаних цикланона добива смеса оба изомера cis и trans, али под извесним околностима у тој смеси постаје један изомер у вишку. Тако, ако се хидрогенизација врши црном платином у неутралној или киселој средини, онда у смеси превлађује изомер *cis*, а ако се то ради помоћу натријума и алкохола, онда је у смеси претежан изомер *trans*.

Ово је *G. Vavon* са својим сарадницима[23]) потврдио у великом броју случајева код α-супституисаних циклопентанона, *o*-супституисаних циклохексанона и код кетона терпенске серије.

---

*) Неки библиографски подаци допуњени су пред почетак штампања овога рада.

Ми смо проучавали редукцију *o*-супституисаних кетона из све три серије помоћу литијум-алуминијум-хидрида и у овом саопштењу дајемо прве резултате.

По овој методи редукован је α-изопропил-циклопентанон, *o*-етил- и *o*-циклохексил-циклохексанон и у сва три случаја добивена је смеса у којој превлађује изомер *cis*.

Дакле, у ова три случаја литијум-алуминијум-хидрид се понаша као црна платина.

G. Vavon (*loc. cit.*) напомиње да је сразмера изомера *cis* већа када је платина активнија него када платина није довољно активна, али да систематска студија није вршена у том правцу.

Ми смо констатовали да производи, добивени редукујући α-изопропил-циклопентанон и *o*-циклохексил-циклохексанон литијум-алуминијум-хидридом, дају фенилуретане који се, после прве кристализације, топе онако како је у литератури наведено за изомере *cis*.

Најзад, напомињемо да се при редукцији циклохексилиден-циклохексанона редукује само кето-група, али не и двогуба веза.

Експериментални део

У балон са три грлића, од којих се у једном налази механичка мешалица са живиним затварачем, у другом усправни кондензатор са $CaCl_2$-цеви, у трећем левак за додавање супстанце и доводна цев за азот, стави се ситно спрашени $LiAlH_4$, дода апсолутног етра да се раствори, при чему се мешалица одмах пусти у рад и стално уводи лагана струја азота до краја реакције. Затим се супстанца, растворена у анхидрованом етру, додаје из левка тако да етар у балону благо кључа. Када је сва супстанца додата, меша се још 1/4 сата, вишак хидрида се разори са мало хладне воде, реакциони производ изручи на лед с водом и разложи 10% сумпорном киселином, етарски слој одвоји, екстрахује још два три пута етром, етарски екстракт пропере водом, суши анхидрованим натријум-сулфатом, растварач отера на воденом купатилу и остатак дестилује у вакуму.

На један молекул литијум-алуминијум-хидрида узима се 3·5 мола супстанце, место 4 мола колико би теориски требало. Тако на пр. у 2 гр. $LiAlH_4$ + 60 ccm апсолутног етра

додато је 32 gr. циклохексил-циклохексанона растворено у 60 ccm апсолутног етра.

о-Циклохексил-циклохексанон добивен је онако како су описали *G. Vavon, Anziani* и *Herynk* [24]); редукциони производ дао је фенилуретан који се после једне кристализације у апсолутном алкохолу топи на 148°, тачка топљења фенилуретана изомера *cis* [24]).

α-Изопропил-циклопентанон справљен је према *Vavon*-у и *Apchié*-у [25]); при редукцији добивени алкохол даје фенилуретан који се после једне кристализације у петролеум-етру топи на 103°, тачка топљења изомера *cis* [25]).

о-Етил-циклохексанон награђен је према *Vavon*-у и *V. Mitchovich*-у [26]); алкохол који постаје при редукцији даје 3,5-динитробензоат т. т. 99°, а ову тачку топљења аутори [26]) наводе за изомер *cis*.

Извод

При редукцији *о*-супституисаних цикланона литијум-алуминијум-хидридом нађено је да, у три проучавана случаја (α-изопропил-циклопентанон, *о*-етил – и *о*-циклохексил-циклохексанон), постаје смеса у којој превлађује изомер *cis*.

Београд, Природно-математички Факултет
Хемиски институт

Примљено 6 августа 1949 г.

RÉSUMÉ

Réduction des cyclanones substituées en ortho par l'hydrure double de lithium et d'aluminium

par
V. M. Mitchovitch (Mićović)

La réduction des cyclanones substituées en ortho par l'hydrure double de lithium et d'aluminium donne, dans les trois cas étudiés (α-isopropylcyclopentanone, *o*-ethyl- et *o* cyclohexyl-cyclohexanone), un mélange riche en isomère *cis*.

Institut de Chemie
Faculté des Sciences de l' Université de Belgrade

Manuscrit reçu le 6 août 1949

ЛИТЕРАТУРА

1) A. E. Finholt, A. C. Bond, jr. и H. I. Schlesinger, *Am. Chem. Soc.*, *69*, 1199 (1947).

2) R. F. Nystrom и W. G. Brown, *ibid.*, *69*, 1197 (1947).

3) *Ibid.*, *69*, 2548 (1947).

4) N. A. Milas и T. M. Harrington, *ibid.*, *69*, 2247 (1947).

5) A. Uffer и E. Schlittler, *Helv.*, *31*, 1397 (1948).

6) P. Karrer, P. Portmann и M. Suter, *Helv.*, *31*, 1617 (1948); *32*, 1156 (1949).

7) P. Karrer и P. Portmann, *ibid.*, *31*, 2088 (1948); *32*, 1034 (1949).

8) P. Karrer, M. Suter и P. Waser, *ibid.*, *32*, 1936 (1939).

9) F. A. Hochstein и W. G. Brown, *Am. Chem. Soc.*, *70*, 3484 (1948).

10) R. F. Nystrom, W. H. Yanko и W. G. Brown, *ibid.*, *70*, 441 (1948).

11) J. A. Krynitsky, J. E. Johnson и H. W. Carhart, *Am. Chem. Soc.*, *70*, 486 (1948).

12) E. Johnson, R. H. Blizzard и H. W. Carhart, *ibid.*, *70*, 3664 (1948).

13) R. F. Nystrom и W. G. Brovn, *ibid.*, *70*, 3738 (1948).

14) J. Erlich, *ibid.*, *70*, 2286 (1948).

15) F. A. Hochstein, *ibid.*, *71*, 305 (1949).

16) H. E. Zaugg и B. W. Horrom, *Analytical Chemistry*, *20*, 1026 (1948).

17) H. Schmid и P. Karrer, *Helv.*, *32*, 960 (1949).

18) H. Schmid и P. Karrer, *ibid.*, *32*, 1371 (1949).

19) P. Karrer и P. Banerjea, *ibid.*, *32*, 1692 (1949).

20) O. Schwarzkopf, H. J, Cahnmann, A. D. Lewis, J. Swidinsky и H. M. Wüest, *ibid.*, *32*, 443 (1949).

21) J. F. Arens и D. A. van Dorp, *Rec. trav. chim.*, *68*, 604 (1949).

22) A. Stoll, A. Hofmann и W. Schlientz, *Helv.*, *32*, 1947 (1949).

23) G. Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, *49*, 937 (1931). Овде је наведена целокупна литература.

24) Vavon, Anziani и Herynk, *ibid.*, [4] *39*, 1138 (1926).

25) Vavon и Apchié, *Bull. Soc. Chim.*, [4], *43*, 667 (1928).

26) Vavon и Mitchovitch, *ibid.*, [4], *45*, 961 (1929).

Електрична проводљивост природних минералних вода

IV Минералне воде Буковичке бање

од

П. С. Тутунџића и С. Ђ. Ђорђевића

Минералне воде Буковичке бање: Кнез Милош, Кнез Милош десни, Кнез Милош леви, Сонда, Ђулара, Талпара, Кнез Михајло, Термална на извору и Термална под аркадама испитиване су у времену од 7 маја 1947*) до 6 јуна 1949 год. у више махова. Нас су нарочито интересовали електрична проводљивост и фактори,[1]) као и концентрација водоникових јона односно p_H, а у вези са тим и суви остатци минералних вода на 105° и 180°. Поред тога одређиван је слободан CO_2 и HCO_3' јон, а уз то је повремено контролисан и садржај H_2S. Сва ова одређивања, осим сувих остатака, вршена су на самим изворима непосредно после узимања проба, а најдаље у року од 30'. Суви остатци су одређивани у Заводу на пробама вода донетим у старим, добро испраним и добро запушеним флашама, већином неколико дана после узимања воде на извору.

Електрична проводљивост одређивана је као и раније у посудама за проводљивост са електродама за уроњавање наше конструкције, чији се отпорни капацитет кретао између 0,2229 и 0,2325 $см^{-1}$. Све проводљивости су одређиване на лицу места на температури од $18° \pm 0,1$ и изражене су у таблицама као $\varkappa \cdot 10^6$ у Ω^{-1} $см^{-1}$. За мерење електричне проводљивости употребљаване су различите апаратуре, комбиноване од појединих делова, комплетне фабричке (*Hartmann & Braun*), са одређивањем минимума тона слухом, а рађено је и визуелним методама. У већини случајева рађено је са по две апаратуре и увек су као дефинитивне вредности узи-

*) Уз сарадњу Р. Вингулца

мане скоро исте вредности добивене са различитим апаратурама или у различитим посудама за проводљивост. Претходно одређени отпорни капацитети посуда за проводљивост проверавани су на лицу места са растворима *KCl*.

Водоников експонент p_H одређиван је потенциометриски апаратуром Pehavi (*Hartmann & Braun*) и мерен је помоћу хинхидрона уз употребу засићене каломелове електроде. Све мерене вредности сведене су помоћу температурног коефицијента на вредности за 20°.

Суви остатци одређивани су већином у 200 мл минералне воде у кварцним зделама, употребљаваним већ дуже времена, које су имале задовољавајућу констатност тежине. Поједине минералне воде су се за време стајања замућивале, а из неких се у мањој мери издвајао фини врло растресит талог. Оне су обрађиване тако што је пре узимања одређених запремина за упаравање минерална вода дуго и јако мућкана и из воде са потпуно диспергованим талогом узимане су средње пробе. Овај начин рада провераван је више пута и показало се да су разлике у сувим остатцима, одређиваним независно из истих проба вода, у границама грешке одређивања. Суви остатци су сушени на 105° до константне тежине и потом на 180° до константне тежине.

Слободан CO_2 одређиван је увек на самом извору, већином у две пробе одједном, и као тачни узимани су резултати који су се приближно слагали у границама грешке. За његово одређивање примењена је стандардна метода[2]) са натријум-карбонатом уз примену фенолфталеина као индикатора, са додатком сењетове соли односно цитрата и без њих, и поред тога и Дитлова (*Dietl*) метода[3]). Према нашем искуству показало се да је најбоља репродукција резултата могућна применом Дитлове методе. Тачности ових примењених метода и других у литератури предложених требало би тек накнадно проверавати упоредним одређивањима, што смо делимично и радили на лицу места на разним минералним водама, о чему ће на другом месту бити речи. Титрације су вршене по Дитловој методи до скоро потпуне безбојности, а при примени стандардне методе са карбонатом до слабо ружичасте боје која се одржава 3′, као што је прописано.

Хидрокарбонатни јон HCO_3' одређиван је у 50 до 100 мл минералне воде титрацијом хлороводоничном киселином уз употребу метил-оранжа као индикатора[4]).

Минералне воде Кнез Милош

Минерална вода Кнез Милош, која као таква више не постоји, испитивана је у више махова током лета 1947 год. Као што показује таблица 1 електрична проводљивост ове воде кретала се у то време од 0,001955 до 0,001918 Ω^{-1} см$^{-}$

Таблица 1

Кнез Милош (1947 год.)

	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$	1955	1918	1930 – 1940	–
$p_H\ 20^0$	6,45	6,25	6,30 – 6,40	–
a_{105^0} мг/л	1556	1515	1540 – 1550	–
a_{180^0} мг/л	1515	1484	1500 – 1510	–
F_{105^0}	8,11	8,01	–	8,06
CO_2 мг/л	1510	1495*	1505*	–
HCO_3' мг/л	1649*	1624*	–	–
H_2S мг/л	трагови			

и била је осетно мања од електричне проводљивости исте воде одређене 1936 год. која је варирала између 0,002458 и 0,002423 [5]) Ω^{-1} см$^{-1}$. Суви остатак на 105° износио је 1947 год. најчешће 1540 – 1550 мг/л, док је 1936 год. он био знатно већи и кретао се око 1930 [5]) мг/л. Према томе је за протеклих 11 година опала електрична проводљивост ове воде око 20%. Ако би се као тачна узела у обзир и вредност за електричну проводљивост од 0,003563 Ω^{-1} см$^{-1}$ из 1900 год. коју су као прву објавили 1902 год. *М. Николић* и *А. Зега*, [6]) при сувом остатку исте воде на 180° од 1,9950 гр/л, онда би се морао извести закључак да се током протеклих 47 година минерална вода Кнез Милош толико изменила да је њена електрична проводљивост износила 1936 год. 68,5%, а 1947 год. само 54% од прве измерене проводљивости. Међутим у вредност коју су 1900 год. нашли *М. Николић и А. Зега* мора да се посумња исто као и у њихове вредности електричне проводљивости за топле врњачке минералне воде [7]). Из њихове вредности за суви остатак на 180° од 1,9952 гр/л која је само око 0,065 гр већа од оне коју смо ми нашли 1936 год. на 105° и њихове електричне проводљивости исте воде, требало би да је фактор ове воде био

*) Резултати одређивања д-р Јелене Ђорић

0,560 за 180°, односно највише 0,58 за 105°. То би значило, упоређујући овај фактор са нашим од око 0,8 који се већ више од 10 година одржава приближно константним и поред опадања минерализације и електричне проводљивости ове воде, да је ова вода морала имати почетком овог века сасвим другојачији састав и карактер. У то време, да би имала тако мали фактор, морала би ова вода имати знатнију количину брзоходних јона, $H^{\cdot}$ или OH', који би могли да услове онако велику проводљивост не одражавајући се осетно у сувом остатку. Међутим, из хемиске анализе исте ове минералне воде *С. М. Лозанића*[8]) (1881 год.) према којој је суви остатак износио 1,860 гр/кг и хемиске анализе *М. Николића* и *А. Зеге* види се да се за протеклих 19 година између те две анализе хемиски састав и карактер ове воде углавном одржао непромењен, као и то да она није могла садржати знатније количине OH', односно $H^{\cdot}$. Већа количина слободног CO_2 коју су нашли *М. Николић* и *А. Зега* говорила би у прилог слабог окисељавања и смањивања концентрације јона OH', што ни у ком случају не би могло да изазове знатнији пораст електричне проводљивости. Према свему смело би се закључити да су *М. Николић* и *А. Зега*, који нису одређивали електричну проводљивост на самом извору, испитивали знатно промењену минералну воду у којој су се померањем равнотеже образовале веће количине јона OH', ако се не би претпоставила каква груба грешка. Електрична проводљивост ове минералне воде на извору није могла бити 0,003563 Ω^{-1} $см^{-1}$, али је вероватно, узимајући у обзир већу минерализацију и знатно већу количину слободног CO_2, била већа од оне коју смо ми одредили 1936 год.

Због сталног слабљења извора минералне воде Кнез Милош како у погледу количине воде, тако и с обзиром на минерализацију која је, ако се изрази као суви остатак на 105°, опала од 1936 год. од 1930 мг/л на 1545 мг/л у 1947 години, отворена је постојећа каптажа минералне воде. Утврђено је да је вода каптирана на дубини од око 1,85 м помоћу дрвене стублине дуге 1,80 м, широке на једном крају 70 см, а на другом 80 см, издубљене од једног комада дрвеног стабла, у којој је била цев од керамике са међупростором испуњеним цементом или умом. Током радова који су потом извршени дошло се до два одвојена млаза мине-

Таблица 2

	КНЕЗ МИЛОШ ДЕСНИ				КНЕЗ МИЛОШ ЛЕВИ			
	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$	2064*	2036*	–	–	1829*	1800*	–	–
	1832	1765	1780	–	1689	1624	1624 – 1660	–
$p_H\ 20^0$	6,20	6.06*	6,20	–	6,25	6,12*	6,20	–
a_{105^0} мг/л	1622*	–	–	–	1440*	–	–	–
	1480	1428	1450	–	1352	1339	1350	–
a_{180^0} мг/л	1604	–	–	–	1430*	–	–	–
	1461	1424	1445	–	1343	1328	1330	–
F_{105^0}	8,11	7,96*	–	8,04	8,24	7,97	–	8,09
CO_2 мг/л	1798*	1708*	–	1772*	1528*	1482*	–	1505*
	1673	1462	1460 – 1500	–	1386	1246	1330 – 1380	–
HCO_3' мг/л	1672*	1655*	1650*	–	1468*	1455*	1465*	–
	1530	1433	1450	–	1392	1354	1365	–
H_2S	–	–	–	–	–	–	–	–

* Пре каптаже

ралне воде, названа десни и леви, посматрано насупрот правцу истицања воде. Оба млаза су засебно испитивана фебруара 1948 год. пре каптаже, а потом су после каптаже испитани неколико пута септембра 1948 год. и јуна 1949 год. (Таблица 2).

Минерална вода Кнез Милош десни има мању проводљивост и мањи суви остатак од некадашње минералне воде Кнез Милош, а леви млаз је толико слабији да се тешко може упоређивати са првобитном минералном водом (Таблица 2). Током испитивања показало се да су некаптиране воде биле мало киселије, да су имале већу електричну проводљивост и веће суве остатке и од минералне воде пре отварања каптаже (Таблица 1) и од истих каптираних вода (Таблица 2), али да су фактори код свих минералних вода Кнез Милош били врло слични (Таблица 4).

После каптаже, током 1948 и прве половине 1949 год. обе новокаптиране минералне воде Кнез Милош показују знатно смањење електричне проводљивости и минерализације. Паралелно са променом ових вредности смањује се и садржај слободног CO_2 и количина јона HCO_3', уз мали али несумњив пораст водониковог експонента p_H.

Сонда

Током маја месеца 1947 год. у више махова испитивана је минерална вода из старе сонде, годинама затворене и неотакане, која се налази у непосредној близини старог извора Кнез Милош. На сонди испод нивоа земље налази се бочни одвод у старом обзиданом шахту, на који се наставља развод воде за пуњење боца. По отварању сонде вода је сама пошла на бочну цев и отицала је стално. Првобитни знатни капацитет је после неколико часова отицања опао до једне приближно константне вредности.

Као што показује таблица 3 електрична проводљивост и суви остатци ове минералне воде су нешто мањи од вредности које су добивене у то исто време на првобитној минералној води Кнез Милош, док је водоников експонент p_H био исти. Слободног CO_2 нађено је у то време у овој минералној води нешто више при мањем садржају јона HCO_3', али ни ове разлике нису биле велике да би условиле битну разлику ових двеју вода.

Фактор ове минералне воде чија је средња вредност била 7,97 не разликује се осетно од фактора минералне

Таблица 3

Сонда

	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	1895	1855	1857	–
p_H 20°	6,30	6,26	6,28	–
a_{105^0} мг/л	1503	1493	1500	–
a_{180^0} мг/л	1466	1461	1465	–
F_{105^0}	8,03	7,92	–	7,97
CO_2 мг/л	1676*	1619*	–	–
HCO_3' мг/л	1611*	1575*		
H_2S	трагови*			

воде Кнез Милош, што би дозвољавало закључак да је ова минерална вода по своме саставу и односу растворених јона, односно типу иста као првобитна вода Кнез Милош.

На основу ових наших досадашњих испитивања могло би се закључити да су ове четири минералне воде Кнез Милош, Кнез Милош десни, Кнез Милош леви и Сонда у основи исте по своме саставу и карактеру. И поред разлика у електричној проводљивости и у минерализацији и поред осетних промена у количини слободног CO_2, фактори F_{105^0} ове четири минералне воде су у границама грешке једнаки (Таблица 4). Нарочито је упадљива потпуна једнакост фактора минералних вода Кнез Милош и Кнез Милош десни, што би могло да послужи као доказ да су ове две мине-

Таблица 4

	Кнез Милош**	Сонда**	Кнез Милош д.**	Кнез Милош л.**
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	1930 – 1940	1857	1780	1624 – 1660
p_H 20°	6,30 – 6,40	6,28	6,20	6,20
a_{105^0} мг/л	1540 – 1550	1500	1450	1350
a_{180^0} мг/л	1500 – 1510	1465	1445	1330
F_{105^0}	8,06	7,97	8,04	8,09
CO_2 мг/л	1505	1647	1460 – 1500	1330 – 1380
HCO_3' мг/л	1636	1593	1450	1365
H_2S	трагови	трагови	–	–

*) Резултати одређивања д-р Јелене Тофиљ

**) Најчешће, односно средње вредности

ралне воде сасвим истог састава и односа растворених јона и да се њихова разлика састоји само у слабијој минерализацији воде Кнез Милош десни.

Упоређивањем ових средњих вредности фактора $F_{105°}$ испитаних минералних вода са средњом вредношћу фактора $F_{105°}$ из 1936 год.[9]) од 7,89, види се да се фактор ових минералних вода нешто повећао, али да ово повећање није знатно и да по своме износу не би дозвољавало закључак о некој битној промени у саставу ових минералних вода за последњих 13 година.

Према свему томе био би општи закључак из посматрања ових вода на основу наших одређивања електричне проводљивости и фактора да се основна минерална вода Кнез Милош током година несумњиво све више разблажује вероватно метеорским водама, без осетне промене свог општег састава и првобитног односа растворених јона, о чему сведочи фактор минералних вода који је током година остао без битне промене.

Ђулара и Талпара

Минералне воде Ђулара и Талпара испитиване су у више махова од маја 1947 до јуна 1949 год. Као што показује таблица 5 у овом периоду времена варирала је електрична проводљивост Ђуларе од 0,002310 до 0,002186 Ω^{-1} $см^{-1}$ и Талпаре од 0,002393 до 0,002144 Ω^{-1} $см^{-1}$. Суви остатци на 105° мењали су се од 1919 до 1775 мг/л, односно од 1892 до 1800 мг/л.

Код ових двеју минералних вода наступају у кратким временским размацима знатне разлике у слободном CO_2, које код обеју вода износе 400—500 мг/л. Ове варијације су нарочито нагле код минералне воде Ђулара, због повременог пулзирања воде на извору. Разлике у концентрацији јона HCO_3^- су знатно мање и ове промене не наступају нагло. Знатне промене у садржају слободног CO_2 одражавају се и на фактору $F_{105°}$ који осетно варира код обеју вода и имају двоструки утицај на мерене особине вода. С једне стране знатне количине слободног CO_2 и знатне промене у количини уопште условљавају промене и варијације у електричној проводљивости у вези са лабилношћу посматраног система који се

Таблица 5

	Ђ У Л А Р А				Т А Л П А Р А			
	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\,см^{-1}$	2310	2186	2250 – 2280	–	2393	2144	2360 (1947) 2150 (1948/49)	–
$p_H\ 20^0$	6,35	6,02	6,35 (1947) 6,20 – 6,25 (1948/49)	–	6,32	6,0	6,30 (1947) 6,10 – 6,20 (1948/49)	–
a_{105^0} мг/л	1919	1775	1810 – 1830	–	1892	1800	1860	–
a_{180^0} мг/л	1911	1760	1770 – 1800	–	1859	1789	1850	–
F_{105^0}	8,35	7,91	–	8,10	8,51	7,99	–	8,24
CO_2 мг/л	2464	1945	2200 – 2300	–	2575	2004	2100 – 2300	–
HCO_3' мг/л	2054	1873	1940 – 1970	–	2052	1968	1990 – 2010	–
H_2S	–	–	–	–	–	–	–	–

стално мења и са губљењем слободног CO_2 од тренутка када је проба воде узета са извора, а с друге стране изазива донекле промене у електричној проводљивости и сам гас као такав својом адсорпцијом по електродама за време мерења и при образовању већих мехурова по површини електрода може да има утицаја на вредност отпорног капацитета посуде. У зависности од променљивих количина слободног CO_2 при релативно малим променама у садржају јона HCO_3' појављују се варијације у електричној проводљивости због мењања концентрације јона OH', и ако тотална количина растворених материја углавном остаје непромењена. На тај начин повећавање електричне проводљивости изазвано повећавањем концентрације јона OH' било променом количине слободног CO_2 у самој води на извору, било променом његове количине за време мерења, при скоро истој тоталној количини растворених соли, изазива и осетне варијације фактора воде. Повећана концентрација јона OH' која условљава већу електричну проводљивост изазива смањење вредности фактора и обратно. Због тога се за факторе минералних вода са знатним садржајем слободног CO_2 и знатном количином јона HCO_3' и не може очекивати велика константност, као што се има код вода са мањим или сасвим малим садржајем CO_2.

Са овим јасним међусобним условљеностима стоје у опречности препоруке које дају неки страни аутори[10]) по којима треба минералну воду пре мерења електричне проводљивости снажно мућкати да би се што потпуније уклонио присутни слободни CO_2.

Поред ових варијација у вредностима фактора које су неизбежне код оваквих минералних вода, опажено је код Ђуларе и Талпаре јасно повећање киселости изражено и смањеним водониковим експонентом p_H, што је померило равнотежу у смислу смањивања концентрације јона OH' и општег смањивања електричне проводљивости при скоро непромењеном сувом остатку. Ова тенденција која се јасно види и из нађене повећане количине слободног CO_2 у овим водама током јесени 1948 и у првој половини 1949 год. манифестује се видно повећаним фактором у то време, који има осетно веће вредности од раније нађених при мањој садржини слободног CO_2, односно већој концентрацији јона OH'. У таблици 5 ово се јасно види у великим разликама

између максималних и минималних вредности фактора. Минималне вредности фактора за обе ове воде које су нађене током 1947 год. и које износе 7,91 за Ђулару и 7,99 за Талпару, не разликују се много једна од друге, али се знатније разликују од фактора добивених код киселијих истих вода, који су за обе воде осетно већи. Максималне вредности од 8,35 код Ђуларе и 8,51 код Талпаре разликују се међусобно више него што се разликују међусобне минималне вредности за исте воде, што је условљено већим и променљивим садржајем слободног CO_2. Средње вредности фактора за сваку од ових вода не разликују се много међусобно и оне износе за Ђулару 8,10 и за Талпару 8,24. На основу овог би се смело закључити да су ове две минералне воде приближно истог састава и истог односа растворених јона.

Према свему, за ове две минералне воде, као и уопште за минералне воде са знатном садржином слободног CO_2 и јона HCO_3', може се рећи да су варирања фактора око средње вредности знатна и с тога су за оцену значења евентуалних знатнијих промена фактора и утврђивања узрока тих промена потребна дужа и систематска опажања. И поред свих ових знатнијих осцилација фактора, условљених за сада, као што се може са знатном сигурношћу тврдити, променама у садржају слободног CO_2, могу се и за ове две воде одређени фактори користити за оцену самих вода и за брзу контролу минерализације на основу измерене електричне проводљивости.

Кнез Михајло

У истом периоду времена као и остале минералне воде испитивана је и минерална вода Кнез Михајло. У таблици 6 приказани су резултати испитивања из којих се види да је електрична проводљивост ове минералне воде варирала у овом периоду испитивања између 0,003171 и 0,002812 Ω^{-1} $см^{-1}$ и да је била највећа од свих електричних проводљивости хладних минералних вода Буковичке бање. Суви остатак на 105° кретао се од 2571 до 2450 мг/л и имао максималне вредности од свих хладних минералних вода. Према садржају од 2690—2730 мг/л јона HCO_3' и најчешћој вредности водониковог експонента p_H од 6,35 ово је најалкалнија хладна минерална вода и поред знатне количине слободног CO_2 која варира између 2000 и 2400 мг/л. Фактор $F_{105°}$ са средњом вредношћу 8,85 већи је од фактора осталих хладних мине-

Таблица 6

Кнез Михајло

	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$	3171	2812	2850	–
$p_H\ 20^0$	6,50	6,28	6,35	–
a_{105^0} мг/л	2571	2433	2460	–
a_{180^0} мг/л	2539	2417	2450	–
F_{105^0}	8,65	8,10	–	8,55
CO_2 мг/л	2441	1742	2000 – 2400	–
HCO_3' мг/л	2856	2680	2690 – 2750	–
H_2S	–	–	–	–

ралних вода и нарочито је осетно повећан после нове каптаже 1948 год. од када је повећана и количина слободног CO_2 и смањена вредност водониковог експонента p_H. И код ове минералне воде показује се иста појава да се фактор повећава са порастом количине слободног CO_2, ма да је са смањеном минерализацијом воде од око 100 мг/л после каптаже смањена и електрична проводљивост.

Електричну проводљивост минералне воде Кнез Михајло одредили су 1900 год. *М. Николић и А. Зега* [11]). Њихова вредност од 0,004619 Ω^{-1} $см^{-1}$ је знатно већа и од максималне вредности коју смо ми нашли у овом периоду времена. Међутим за суви остатак на 180° добили су они вредност од 2,4544 гр/л, скоро потпуно једнаку вредности 2453 мг/л око које су варирале наше вредности сувих остатака на 105° после нове каптаже ове минералне воде. Не много мању вредност за суви остатак нашао је и *С. М. Лозаниќ* [12]) 1881 год.: 2,3576 гр/кг. Количина слободног CO_2 за протеклих близу 70 година није се променила; *С. М. Лозаниќ* је нашао 2,10528 гр/кг, *М. Николић и А. Зега* 2,3476 гр/л, а ми смо најчешће налазили 2000—2400 мг/л. На основу свега овог тешко се може прихватити висока вредност за електричну проводљивост коју су дали *М. Николић и А. Зега*. Када би се претпоставило да је та вредност била тачна и одговарала саставу испитане воде, онда би фактор за 180° износио 5,31 односно за 105° највише 5,5. Овај фактор се не разликује битно од раније наведеног фактора за некадашњу минералну воду Кнез Милош, израчунатог према њиховим податцима, али као и овај много је мањи од фактора који према нашим опажањима за последњих неколико година

варира између 8,65 и 8,10 (Таблица 6). Пошто за сада нисмо у стању да нађемо објашњење за велику електричну проводљивост, односно за мали фактор у некој битној промени састава и карактера воде према анализи *С. М. Лозанића* и анализи *М. Николића и А. Зеге*, узимајући у обзир да се ни концентрација јона HCO_3' све до наших одређивања скоро уопште није променила, принуђени смо да посумњамо у овако високу вредност електричне проводљивости. На основу материјала којим располажемо тешко би се могло претпоставити да је ова минерална вода на извору могла имати већу електричну проводљивост од оне коју смо ми нашли.

Осетно већи фактор F_{105^0} ове минералне воде показује да се она разликује по односу својих јона од осталих хладних минералних вода Буковичке бање и да се по својим особинама приближава термалној минералној води чији је фактор од свих вода највећи. Могло би се закључити да ова минерална вода претставља неку врсту средње воде између двеју крајњих.

Термална на извору и „под аркадама“

Термална минерална вода испитана је у овом периоду времена сваке године по једном и то на извору на самој сонди и на чесми „под аркадама“. Добивени резултати приказани су у таблици 7.

Електрична проводљивост која је најчешће имала вредност око 0,003300 Ω^{-1} см$^{-1}$ била је највећа од свих опажених вредности ове групе минералних вода. Највећа проводљивост од 0,003635 Ω^{-1} см$^{-1}$ измерена је на сонди у пролеће 1947 год. Ову високу проводљивост уопште условљава знатна минерализација, која је, изражена као суви остатак на 105°, износила око 3000 мг/л. Фактор у овом случају имао је вредност од 8,4 и био је врло близак факторима осталих минералних вода. Међутим при поновним мерењима у 1948 и 1949 год. нађена је знатно мања електрична проводљивост док је суви остатак био незнатно мањи, тако да је фактор F_{105^0} достигао вредност од преко 9. Концентрација јона HCO_3' је велика и варира око 3350 мг/л, што се одражава и у највећем од свих водоникових експонената p_H са најчешћом вредношћу око 6,65. Количина слободног CO_2 креће се око 1000 мг/л, али ни његова неправилна варирања као ни мале

Таблица 7

	ТЕРМАЛНА НА ИЗВОРУ				ТЕРМАЛНА ПОД АРКАДАМА			
	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност	Максимална вредност	Минимална вредност	Најчешћа вредност	Средња вредност
$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$	3635	3259	–	–	3595	3318	3320	–
p_H 20°	6,66	6,64	–	–	6,78	6,63	6,75	–
a_{105^0} мг/л	3068	3025	–	–	3045	3004	3010	–
a_{100^0} мг/л	3032	3002	–	–	3022	2988	3000	–
F_{105^0}	9,28	8,44	–	–	9,05	8,47	–	–
CO_2 мг/л	1193	1188	1190	–	1212	964	1080	–
HCO_3' мг/л	3398	3367	–	–	3352	3337	–	–
H_2S	–	–	–	–	–	–	–	–

промене у концентрацији јона HCO_3' нису могле да услове опажено знатно повећање фактора.

Из упоређења нађених вредности за термалну минералну воду на извору и термалну воду из чесме „под аркадама" види се да термална вода на своме путу до чесме не мења осетно свој састав, али јој се због губитка слободног CO_2 повећава јасно електрична проводљивост и водоников експонент p_H.

Термална минерална вода која по *С. Михолићу*[13]) према своме хемиском саставу одговара скоро потпуно хладним минералним водама Буковичке бање има ипак осетно другојачији однос извесних растворених јона, што би могло донекле да услови нађени већи фактор.

На основу у таблици 7 углавном приказаних оскудних података из неколико досадашњих испитивања ове минералне воде не би се могли изводити за сада са сигурношћу општији закључци, нити дати тумачење знатне промене електричне проводљивости и фактора, која је наступила после 1947 год.

На основу свих ових резултата испитивања приказаних у главним податцима у таблици 8, долази са до општег закључка да су све хладне минералне воде Буковичке бање врло сродне међусобно и истог типа. Према вредности фактора $F_{105°}$ знатније се разликује од осталих минерална вода Кнез Михајло, која по вредности фактора и електричне проводљивости показује сличност са термалном минералном водом.

И на овој групи минералних вода показано је да поред познавања електричне проводљивости фактор минералних вода може корисно да послужи за брзу контролу састава минералних вода и његових промена, за међусобно упоређивање појединих вода и за њихову брзу идентификацију, поред осталих података. Поред тога и на овом примеру потврђена је ранија претпоставка да знатна разблаживања минералних вода не утичу осетно на фактор, ако при томе минерална вода није променила свој основни састав и однос растворених јона.

Извод

У времену од 1947 до 1949 год. испитивани су електрична проводљивост, водоников експонент p_H, суви остатак, слободан CO_2 и количина јона HCO_3' у минералним водама

Таблица 8

	$\varkappa_{18^0} \cdot 10^6\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$	$p_H\ 20^0$	a_{105^0} мг/л	F_{105^0}
	Најчешће вредности			Средње вредности
Кнез Милош 1936	2450	–	1935	7,89
Кнез Милош 1947	1930—1940	6,30; 6,40	1540 – 1550	8,06
Кнез Милош десни	2050; 1780	6,06; 6,20	1622; 1450	8,04
Кнез Милош леви	1815; 1624 – 1660	6,12; 6,20	1440; 1350	8,09
Сонда	1857	6,28	1500	7,97
Булара	2250 – 2280	6,20 – 6,25	1810 – 1830	8,10
Талпара	2360; 2150	6,10 – 6,20	1860	8,24
Кнез Михајло	2850	6,35	2460	8,55
Термална на извору	3635; 3259	6,65	3046	8,44; 9,28
Тармална под аркадама	3320	6,75	3010	8,47; 9,05

Буковичке бање: Кнез Милош, Кнез Милош десни, Кнез Милош леви, Сонда, Ђулара, Талпара и Термална на извору и „под аркадама“.

Садашње минералне воде Кнез Милош десни и леви (Таблица 2) и минерална вода из Сонде (Таблица 3) имају једнаке факторе у границама грешке одређивања и на основу тога може се извести закључак да су све оне приближно истог састава и истог односа растворених јона. Садашње воде су слабије од некадашње минералне воде Кнез Милош (Таблица 1), али се по своме саставу и карактеру не разликују од ње (Таблица 4). Према свему основна минерална вода Кнез Милош несумњиво се током година све више разблажује вероватно метеорским водама, без осетне промене свог општег састава и првобитног односа растворених јона.

Минералне воде Ђулара и Талпара (Таблица 5) не разликују се много међусобно као што показују доста слични фактори. На овим двема минералним водама чија садржина слободног CO_2 износи и до 2500 мг/л показује се јасно зависност фактора не само од количине растворених јона и њиховог односа, него и од количине слободног CO_2, односно од p_H воде. Са порастом количине слободног CO_2 и киселости ових минералних вода у последње време, при приближно истим сувим остатцима, повећале су се и вредности фактора. И поред осцилација појединачних вредности, средње вредности фактора одражавају сличност ових вода и омогућавају брзо одређивање минерализације из измерених електричних проводљивости.

Минерална вода Кнез Михајло. има највећу електричну проводљивост (Таблица 6) од свих хладних минералних вода. Фактор ове воде има вредност која се приближава високој вредности фактора за термалну воду, што би сведочило о сродности ове и термалне минералне воде.

Највећу минерализацију и највећу вредност електричне проводљивости показује термална вода (Таблица 7). Електрична проводљивост ове минералне воде опала је последњих година и поред приближно константне количине минералних материја, због чега је фактор воде осетно порастао.

На основу свих резултата испитивања (Таблица 8) може се закључити да су све хладне минералне воде Буковичке бање осим минералне воде Кнез Михајло врло сродне међу-

собно и истог типа. Минерална вода Кнез Михајло показује сродност са термалном минералном водом.

И на овој групи минералних вода показало се да поред познавања електричне проводљивости фактор воде може корисно да послужи за брзу контролу састава минералних вода и његових промена, за међусобно упоређивање појединих вода и за њихову брзу идентификацију. Ранија претпоставка да једноставна разблаживања минералних вода без промене основног састава и односа растворених јона немају осетног утицаја на фактор воде доказана је и овог пута.

Ова испитивања помогло је свима средствима Министарство народног здравља НР Србије — Земаљска управа за бањска и климатска лечилишта. Без ове свестране помоћи оваква дуготрајна и систематска испитивања на самим изворима минералних вода не би се могла уопште извести и ми и овом приликом захваљујемо на помоћи и широком разумевању потреба при раду.

Београд, Техничка Велика Школа, Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију

RESUMÉ

Conductibilité électrique d'eaux minérales naturelles

IV. Les eaux minérales de Boucovitchka banya

par
P. S. Tutundžić et S. Đ. Đorđević

Au cours des années 1947, 1948 et 1949 on a déterminé la conductibilité électrique, l'exposant des ions hydrogène, le résidu sec, l'acide carbonique libre et la quantité des ions HCO_3' dans les eaux minérales de Boucovitchka banya prélevées aux sources „Knez Miloš", „Knez Miloš desni", „Knez Miloš levi", „Sonda", „Đulara", „Talpara", l'eau thermale à la source et „sous les arcâdes".

Les eaux minérales actuelles de „Knez Miloš desni" et de „Knez Miloš levi" (Tableau 2) et l'eau minérale de „Sonda" (Tableau 3) ont des facteurs*) égaux, dans les limites des er-

---

*) *Le facteur* est la relation entre la conductibilté électrique et le résidu sec, autrement dit, c'est la valeur du résidu sec en mgrs/l qui correspond à la conductibilité électrique de 0,000010 Ω^{-1} sm^{-1} v. P. S. Tutundžić, Bull. Soc. Chem. Belgrad *4*, 145 (1933); *6*, 205 (1935); *7*, 141 (1936).

reurs de mesure. Cela permet la conclusion qu'elles ont toutes, à peu près, la même composition et la même proportion des ions dissous. Les eaux actuelles sont plus faibles de l'ancienne eau minérale de la source „Knez Miloš" (Tableau 1), mais elles ne diffèrent pas d'elle en ce qui concerne leur compositions et leur caractères (Tableau 4). Tout indique que l'eau minérale originaire de „Knez Miloš" se dilue au cours des années, sans doute par les eaux de pluie, ce qui, cependant, n'altère pas sensiblement sa composition générale et la proportion originaire des ions dissous.

Les eaux minérales de „Đulara" et de „Talpara" (Tableau 5) ne diffèrent pas beacoup les unes des autres, ce que montrent les facteurs semblables. Ces deux eaux minérales, dont la teneur en CO_2 libre s'élève jusqu' à 2500 mg par litre, montrent de facon claire la dépendance du facteur de la quantité des ions dissous, de leurs proportions respectives, ainsi que de la quantité du CO_2 libre, c'est-à-dire du p_H de l'eau. Avec l'augmentation de la teneur en CO_2 libre et de l'acidité de ces eaux minérales, qui se sont manifestées ces derniers temps, pendant que les résidus secs ayant resté à peu près les mêmes, les valeurs des facteurs ont augmenté également. Malgré les oscillations des chiffres respectifs, les valeurs moyennes de ces facteurs démontrent la ressemblance de ces eaux et permettent une évaluation rapide de la minéralisation par des mesures de la conductibilité électrique.

L'eau minérale „Knez Mihajlo" montre la plus grande conductibilité électrique (Tableau 6) de toutes ces eaux minérales froides. Le facteur de cette eau présente une valeur qui se rapproche de la haute valeur des facteurs d'eaux thermales, ce qui prouverait leur ressemblance.

L'eau thermale présente la plus grande minéralisation et la plus grande valeur de la conductibilité électrique (Tableau 7). La conductibilité électrique de cette eau minérale a diminué au cours des dernières années quoique la teneur en matières minérales ait restée la même. C'est pourquoi le facteur de cette eau a augmenté sensiblement.

De tous les résultats de ces recherches (Tableau 8) on peut conclure que toutes les eaux minérales froides de Boucovitchka banya, excepté l'eau minérale „Knez Mihajlo", sont très semblable et du même type. L'eau minérale „Knez Mihajlo" et l'eau thermale présentent une grande ressemblance.

Ce groupe d'eaux minérales a montré une fois de plus que, en dehors de la connaissance de la conductibilité électrique, le facteur de l'eau peut servir, d'une façon utile, au contrôle rapide de la composition des eaux minérales et des variations de cette composition, ainsi qu'á la comparaison des eaux et leur identification rapide. On a demontré une fois de plus l'hypothese antérieurement faite que les dilutions simples des eaux minérales, sans variations de la composition originaire et sans variations de la proportion des ions dissous, reste sans influence sensible au facteur de l'eau.

Belgrade, Ecole polytechnique, Faculté de technologie
Iustitut de Chimie physique et d'Electrochimie Reçu, août 1949.

•

ЛИТЕРАТУРА

1) *П. С. Тушунџић*, Гласник Хем. друштва *4*, 145 (1933); *6*, 205 (1935); *7*, 141 (1936).

2) Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung, 1940.

3) *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8 (2 Hälfte), 1928. *H. Kionka*, Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern und Mineralquellen, S. 2014.

4) Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung, 1940.

5) *П. С. Тушунџић*, Гласник Хем. друштва 7, 144 (1936).

6) *М. Николић* и *А. Зега*, Споменик Срп. краљ. академије XL, први разред 5, стр. 18, 19 (1902).

7) *П. С. Тушунџић*, Гласник Хем. друштва *4*, 148 (1933).

8) *С. М. Лозанић*, Гласник Српског ученог друштва *54*, 102 (1883). *М. А. Леко, Шчербаков и Хран. М. Јоксимовић*, Лековите воде и климатска места, 1922 год.; Д-р *Лаза Ненадовић*, Бање, морска и климатска места у Југославији, 1936 год.

9) *П. С, Тушунџић*, l. c.

10) Handbuch der Lebensmittelchemie, begründ. von *A. Bömer, A. Juckenack u. J. Tillmans*, 1941; VIII B. Wasser u. Luft, III Teil, Untersuchung und Beurteilung des Wassers II, *R. Fresenius*, Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer. S. 29.

11) *М. Николић* и *А. Зега*, l. c.

12) *С. М. Лозанић*, l. c.

13) *С. Михолић*, Гласник Хем. друштва *8*, 83 (1937).

Грађа за историју хемије у Југославији

Алојз Хелих

почасни мајор, виши интендант и управник главног апотекарског слагалишта (1843—1902)

У Службеном Војном листу од 14 априла 1902 године (година XXII бр. 15, стр. 275) санитетски пуковник д-р Борисављевић објавио је некролог Алојзу Хелиху. Преносимо одатле биографске податке о Хелиху, сматрајући да ће бити од интереса за оне који се баве питањем развоја хемије у Југославији.

Алојз Хелих родио се 7 јула 1843 год. у Пођебрадима у Чешкој, где му је отац Емануел Хелих био апотекар. Основну школу и гимназију учио је у родном месту и у Прагу. Прву апотекарску праксу добио је код свог оца од 1858—1861. Још у млађим годинама показивао је велику наклоност ка природним наукама, а особито ка хемији. Год. 1865 свршио је апотекарски курс на Прашком универзитету и за време својих студија на универзитету радио је такође у хемиској лабораторији Фрање Фштетечке у Прагу. По свршеним студијама радио је у лабораторији апотекара Денингхофа (Denninghof) у Швелму (Schwellm) у Вестфалској у Немачкој, где је био све до после немачко - аустриског рата (1866). Као стипендиста ступио је затим опет на Прашки универзитет и студирао је хемију код професора Рохледера (Rochleder). Тада је особито радио на испитивању цемента, озокерита и петролејских отпадака. Крајем 1867 год. постао је хемичар у Андресовој фабрици у Вимперну (Winterberg) на Шумави (западни крај Чешке), у којој се правио нов експлозивни барут, зван халаксилин. У тој фабрици постао је управник и усавршавао фабрикацију барута. Ова је фабрика из непознатих узрока експлодирала, уништивши 8 људских живота. Хелих се у то време није ни десио у фабрици, пошто је био послат да свршава неке званичне послове у оближњој вароши, која је удаљена један сат од фабрике. Како се оклевало са поновним зидањем исте фабрике, Хелих је неко време био у служби у апотекама

у Чешкој. Првог јануара 1871 године ступио је као други хемичар у хемиској фабрици J. Вирта у Atzgersdorf-у код Беча. У тој фабрици стекао је много искуства. У том времену распише се конкурс од стране српског министарства унутрашњих дела за судског хемичара и он се одлучи да се јави и тако је дошао у Србију.

У уговору између обе стране стајало је: „по гласу височајшег решења од 25 априла 1872 године Министар унутрашњих дела прима привремено г. Хелиха, дипломираног магистра фармације за хемика V класе у министарству унутрашњих дела". Те исте године прелази А. Хелих у војну службу и на основу „височајшег указа од 11 новембра текуће 1872 год. министар војни прима г. Алојза Хелиха за контрактуалног апотекара I класе при стајаћој војсци на једну годину дана". Неко је време оба звања вршио. Августа 13 1873 оженио се у Чешкој са Божаном кћерју Мед. D-r Фрање Боучка из Пођебраде. Маја 18 1874 прешао је у српско поданство. Године 1875 произведен је у чин санитетског капетана I класе. У првом и другом турском рату 1877—1878 снабдевао је савесно српску војску свим потребним лековима. На основу стеченог искуства чинио је предлоге за реформу војног апотекарства и нову модерну фармакопеју. Године 1894 објавио је рад о испитивању калијумове шалитре[1]). Новембра 1898 год. постао је виши интендант II класе. Умро је 9 марта 1902 год.

Из редакције Гласника Хемиског друштва

Српски и хрватски уџбеници из хемије и хемиске технологије

Захваљујући д-р инж. Виктору Хану, доценту Техничког факултета у Загребу, редакцији Гласника омогућено је да у библиографском прегледу проф. А. Станојевића учини извесне исправке и допуни овај преглед.

1) Друго издање *Органске кемије* од *Домца* изишло је 1899 год. а не 1900 г. Год. 1906 изишло је треће издање.

2) *Органска кемија* од *Д. Медаковића* изишла је први пут 1924 г. а не 1914 г.

---

[1]) A Hellich, Beitrag zur Prüfung des Kalisalpeters, Ch. Ztg. 18, 485 (1894).

3) Библиографски преглед има се допунити овим уџбеницима:

1890

Organska kemija ili *Kemija ugljikovih spojeva* s osobitim obzirom na đake velikih realaka, a donekle i na farmaceute, sastavio *I. Marek*, U Zemunu 1890, Tiskom Sime Paića.

1903

Kemija i mineralogija za IV razred realnih gimnazija i realaka. Napisao *Nikola Hofmann*, ravnatelj c. kr. Velike realke u Pragu. Prvo hrvatsko izdanje po drugom češkom izdanju. Preveo *Franjo Šandor*, profesor na kr. Realnoj gimnaziji zagrebačkoj. Zagreb, 1903 Troškom i nakladom kr. hrv. slav. dalm. zemaljske vlade. VI+147, 8⁰.

1912

Kemija i mineralogija za niže razrede srednjih učilišta. Napisao *Nikola Hofmann*, ravnatelj c. kr. Velike realke u Pragu. Preveo prof. *Franjo Šandor*. Drugo popravljeno hrvatsko izdanje, Zagreb 1912. VI+148, 8⁰.

Anorganska kemija za više razrede srednjih učilišta. Napisao prof. *Franjo Šandor*. Zagreb 1912. II+260, 8⁰. Trošak i naklada Kr. hrv. slav. dalm. zemaljske vlade.

1917

Kemija i mineralogija za niže razrede srednjih učilišta. Napisao *Nikola Hofmann*, ravnatelj c. kr. Velike realke u Pragu. Preveo prof. *Franjo Šandor*. Treće popravljeno hrvatsko izdanje. Zagreb 1917. IV+154, 8⁰.

1918

Anorganska kemija za više razrede srednjih učilišta. Napisao prof. *Franjo Šandor*. Drugo nepromijenjeno izdanje. Zagreb 1918. IV+261, 8⁰. (Напомена: ова је књига забележена у библиографском прегледу, али с непотпуним насловом).

1919

Kemija i mineralogija za niže razrede srednjih učilišta. Napisao *Nikola Hofmann*, ravnatelj Velike realke u Pragu. Preveo i dopunio prof. *Franjo Šandor*. Četvrto popunjeno hrvatsko izdanje. Zagreb 1919. IV+154, 8⁰.

1923

Anorganska kemija za više razrede srednjih učilišta. Napisao prof. *Franjo Šandor*. Peto ispravljeno izdanje. Zagreb 1923. IV+261, 8°. Izdanje Bibliografskog zavoda dd. Zagreb.

1927

Kemija i mineralogija za niže razrede srednjih škola. Napisao *Nikola Hofmann*, ravnatelj Velike realke u Pragu. Preveo i dopunio prof. *Franjo Šandor*. Šesto popravljeno i popunjeno izdanje. Zagreb. 146 str. 8°. Tisak i naklada Knjižare St. Kugli, Zagreb. (Напомена: год. 1927 узета је из каталога Свеучилишне књижнице у Загребу, будући да на књизи нема никакове назнаке године издања).

НЕКРОЛОЗИ

Душан П. Спирић

На дан 3 јуна 1948 год. умро је Душан П. Спирић, шеф Завода за испитивање грађевинског материјала Министарства грађевина ФНРЈ.

Инж. Душан Спирић рођен је 4 маја 1909 године у Лесковцу. Основну школу и пет разреда гимназије завршио је у родном месту, а матуру и Технички факултет — Технолошки отсек — у Београду.

Његов пут кроз живот био је доста тежак, јер, када му је отац пострадао, цео терет пао је на њега; морао се сам пробијати кроз живот, школовати, старати се о својима и цео терет примити на своја млада плећа.

Још као студент запослио се у Заводу за испитивање грађевинског материјала Министарства грађевина, на ком је месту остао све до своје преране смрти.

Благодарећи својој великој енергији и жељи да што више допринесе својим радом, пок. Душан је доста брзо улазио у суштину познавања грађевинског материјала, тако да је убрзо стекао врло леп углед доброг и свестраног познаваоца грађевинског материјала.

Његова стручност дошла је до изражаја у Новој Југославији, када је постао руководилац Савезног завода за испитивање грађевинског материјала, у времену када је земљу требало дизати из пустоши, у коју ју је бацио други светски рат. Без довољно стручног особља пок. Душан неуморан, пун полета стизао је свуда: на обнову мостова, путева, станбених и јавних зграда; на подизању хидроцентрала, отварању и рационалном коришћењу каменолома, побољшању и повећавању капацитета фабрика цемента. У исти мах руководио је сам свим лабораториским испитивањима.

Напустио нас је у моменту када нам је био најпотребнији. Наша земља и наше грађевинарство изгубило је једног од добрих познавалаца грађевинског материјала.

Милија Николић

Лазар Ј. Протић

Двадесетдеветог јула 1949 године умро је машински инжењер-технолог Лазар Протић, инжењер Министарства жељезница у својој 53-ћој години.

Покојни Протић рођен је 12 априла 1897 године у Меленцима у Банату у старој српској занатлиској породици. Основу школу завршио је

у родном месту. Гимназију је учио у Новом Саду, где је 1914 године завршио VI разред; даље школовање прекратио је почетак првог светског рата. Иако још врло млад, ипак је од стране аустро-угарских војних власти регрутован и упућен на Руски фронт. Са фронта је по цену живота пребегао Русима и одмах ступио у Југословенску добровољачку дивизију и учествовао у свим борбама у Добруџи. Касније је прешао на Солунски фронт и до завршетка рата учествовао као активан борац. По демобилизацији уписао се у Другу мушку гимназију, где је 1919 г. положио виши течајни испит. Затим се уписао на Технички факултет — машински отсек. Према ондашњој уредби као студент машинског отсека изабрао је за дипломски рад тему из хемиске технологије. Дипломирао је фебруара 1925 године.

После дипломирања ступио је на рад у Генералној дирекцији царина Министарства финансија. Године 1934 прешао је у Министарство саобраћаја, на ком је месту остао до смрти.

Умро је у најбољим радним годинама, тако да је у њему изгубљена велика радна сила у доба, када је сваки стручњак користан члан друштва у обнови ратом порушене отаџбине.

Сви другови и пријатељи очуваће трајну успомену на свог доброг и драгог друга Лазара Протића.

Миро Арсенијевић

Христо Ангелов Василев

Петнаестог августа 1949 несретним случајем изгубио је живот инж. Христо Ангелов Василев.

Пок. Василев рођен је 1913 године у Титовом Велесу. По завршетку основне школе и гимназије у Скопљу и Титовом Велесу уписује се на Технички факултет Београдског универзитета, где дипломира на Технолошком отсеку октобра 1938 године.

Још за време студија пок. Василев прилази прогресивној струји студената Београдског универзитета, и дочекавши ослобођење своје земље неуморно се баца на посао, заузимајући одговорне положаје у Министарству индустрије Н. Р. Македоније, улажући све своје знање и способност у повереном му раду.

По природи скроман, трудољубив и цењен, како у служби тако и у јавности, пок. Василев почетком 1949 године изабран је за наставника на Филозофском факултету у Скопљу, где је држао предавања из технологије.

Смрт инж. Христа Василева претставља губитак за Македонију, јер његова смрт пада у периоду када је био најпотребнији својој земљи, која је од њега много очекивала.

БИБЛИОГРАФИЈА

Редакција Гласника Хемиског друштва примила је на приказ књигу —

Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1948 Issued by the Chemical Society, Vol. XLV, London, the Chemical Society, 1949, pp. 379,8°.

У најновијој књизи ове познате серије **општа и физичка хемија** подељена је на три одељка; у првом се говори о хемиским реакцијама индукованим јонизационим радијацијама; други одељак приказује радове о структури водених раствора материја сличних сапунима, док трећи приказује радове о хомогеним термалним гасним реакцијама.

Извештај о радовима из **неорганске** хемије дали су *R. E. Dodd* и *P. L. Robinson.*

Највећи део ове књиге заузима извештај о радовима из **органске хемије** (око 100 страна). Овај извештај је подељен на седам поглавља. Увод су дали *H. Hey and Brynmor Jones.* О **општим методама** реферисао је *B. C. Saunders,* а затим долазе одељци о хомолитичким реакцијама, **терпенима, колхицину** и одговарајућим једињењима, о реакцијама органских сумпорних једињења и најзад о хетероцикличним једињењима.

Извештај о радовима из **биохемије** заузима преко 50 страна и, између осталог, доноси реферате о радовима који се односе на функције малих молекула у биосинтезама, на подеону хроматографију, на хемију инсулина и на хемотерапију туберкулозе.

У извештају о радовима из **аналитичке хемије** два одељка се односе на физичко-хемиске методе (емисиона спектрографија и фотометрија), док се трећи одељак односи на волуметриску анализу, а последњи говори о радовима који се односе на анализу морске воде.

На крају књиге дат је исцрпан регистар по именима аутора и по материји.

ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Годишњи извештај

Седамнаестог јуна 1949 године одржана је редовна годишња скупштина Српског хемиског друштва у просторијама Технолошког факултета Техничке велике школе у Београду са овим дневним редом:

1) Избор претседника Скупштине, записничара и оверача записника
2) Читање извештаја Управног одбора
3) Читање извештаја благајника
4) Читање извештаја Надзорног одбора
5) Предлог буџета
6) Дискусија поводом прочитаних извештаја
7) Давање разрешнице старој управи
8) Бирање кандидационе комисије
9) Избор нове управе
10) Предлог за измену правила

Скупштина је отворена сат касније од заказаног времена, јер није био довољан број присутних чланова. У 19 часова Скупштину отвара д-р Александар Леко и предлаже за претседника Скупштине дипл. хем. Светолика Дреновца. Скупштина прима предлог.

Претседавајући поздравља присутне и предлаже за записничара инж. Владимира Алмажана, а за овераче записника Миољуба Тодоровића и Миодрага Кановића. Скупштина прима предлог.

Претседавајући даје реч инж. Зденку Диздару, који чита извештај Управног одбора. У извештају управа саопштава да је током 1948/49 у свом раду била руковођена смерницама постављеним на прошлогодишњој скупштини. Од јуна 1948 године до јуна 1949 одржано је 7 редовних састанака, на којима су саопштени ови реферати:

1) д-р инж. Панта Тутунџић: Електрометалуршка испитивања бакроносних кварцита и белих пешчара Источне Србије;

2) инж. Александар Косицки: Процес угљенисања и процес сагоревања;

3) инж. Петар Кожухар: Добијање магнезијум-оксида из серпентина;

4) инж. Слободан Радосављевић и М. М. Дудић: Утицај смеше магнезијумхлорида одн. калцијумхлорида са хлороводоничном киселином на лучење балсама црног бора;

5) инж. Боривоје Бастић и д-р Александар Леко: Прилог познавању хинолинске киселине;

6) д-р Светозар Јовановић: У којим би пећима требало прерађивати шкриљце;

7) инж. Људевит Слани (Нови Сад): Одређивање уља у сунцокретовом семену помоћу Герберове методе.

Двадесетчетвртог децембра у оквиру прославе 110-годишњице Универзитета у Београду одржана је прослава 50-годишњице оснивања Друштва са дневним редом:

1) Претседник Друштва износи историјат Српског хемиског друштва;

2) Секретар инж. Зденко Диздар говори о садашњој улози Друштва и његовим будућим задацима;

3) Чланови Друштва реферишу о својим радовима:

а) д-р Светозар Јовановић: Хидролиза тешко растворних сулфида;

б) д-р инж. Панта Тутунџић: Једновремена катодна и анодна поларизација радних електрода. Напон разлагања;

в) д-р Александар Леко и инж. Слободан Радосављевић: Један квалитативан оглед о редукционој моћи водоника издвојеног при растварању цинка у азотној киселини.

Ради информисања свог чланства Управа Српског хемиског друштва у заједници са Хемиско-технолошком секцијом ДИТ-а организовала је низ предавања под заједничком темом: Физичко-хемиске методе у аналитичкој лабораторији. Предавања ће обухватити: кондуктометрију, спектралну анализу, потенциометрију, хроматографију на хартији, поларографију и фотоелектричну колориметрију.

Двадесеттрећег маја д-р инж. Панта Тутунџић одржао је прво предавање из ове серије: О кондуктометрији.

У протеклој радној години објављене су ове свеске Гласника Хемиског друштва:

свеска 4 књиге XII са 5 оригиналних радова и 2 реферата
свеска 1—2 „ XIII са 13 „ „ и 1 рефератом
свеска 3—4 „ „ „ 10 „ „ и 2 реферата

Библиотека нашег друштва примила је у размену за Гласник 153 свеске страних часописа и 4 свеске домаћих часописа. У тежњи да прикупи што потпуније хемиску литературу, објављену на нашем језику, библиотека је набавила до сада 62 књиге.

У оквиру Друштва основана је наставна хемија с циљем да проучава проблеме наставе хемије у нашим школама.

У времену подношења овог извештаја Друштво има 193 члана, рачунајући ту и Новосадску секцију, према 147, колико их је било прошле године. Чланова хемичара из привреде има 109, чланова са Универзитета и Великих школа 62, чланова из средњих школа 11 и студената 11.

Ове године Српско хемиско друштво изгубило је два члана: инж. Мирка Марковића и инж. Душана П. Спирића.

Ове године је основана подружница у Новом Саду. Подружница има данас 27 чланова. Да би се васпоставила што тешња сарадња чланови београдске подружнице одржали су три предавања у Новом Саду;

1) д-р инж. Панта Тутунцић: Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних руда;

2) инж. Слободан Радосављевић: Утицај смеше магнезијумхлорида, одн. калцијумхлорида са хлороводоничном киселином на лучење балсама црног бора;

3) инж. Слободан Кончар-Ђурђевић: Има ли немогуће у технологији? Популарно предавање одржано у оквиру подружнице ученицима виших разреда гимназије.

У Београду одржао је инж. Љ. Слани предавање које је већ поменуто у овом извештају.

Измена правила коју је предложила прошла Годишња скупштина одобрена је решењем Министарства унутрашњих послова НРС бр. 19496 од 2 марта 1949.

Извештај о стању благајне прочитао је, уместо отсутног благајника инж. Зоре Марковић, инж. Владимир Алмажан.

Од 1 јануара 1948 до 31 децембра 1948 године

Примање	235.040,25	динара
Издавање	17.284,25	„
У готову остало на дан 31-XII-1948 г.	217.756,—	динара

Примање у 1948 години

Комитет за научне установе	50.000,—	динара
Чланови улог	11.660,—	„
Претплата на Гласник	3.834,—	„
Депозит од неисплаћених хонорара	5.633,25	динара
Погрешна уплата	186,—	„
Остало од прошле године	157.727,—	„
Укупно	229.040,25	динара

Расход

Трошкови администрације	6.069,75	динара
Трошкови Гласника	5.214.50	динара
Укупно	11.284,25	динара
Салдо	217.756,—	динара
Укупно	229.040,25	динара

Од 1 јануара 1949 год. до 15 јуна 1949 год.

Примање	322.290,95	динара
Издавање	72.615,—	„
У готову остало на дан 15-VI-1949 г.	249.675,95	динара

Примање у 1949 години

Од Комитета за научне установе	70.000,—	динара
Чланови улог	10.093,—	„
Претплата на Гласник	1.948,—	„
Депозит од неисплаћених хонорара	6.835,45	„
Остало од прошле године	217.756,—	„
Враћена позајмица — готовина	15.658,50	„
Укупно	322.290,95	динара

Расход

Трошкови Гласника	41.324,—	динара
Набавка часописа и књига	4.701,—	„
Трошкови администрације	4.823,50	„
Хонорар чиновнику	5.250,—	„
Пријем гостију из Новог Сада	840,—	„
Издата позајмица	15.676,50	„
Укупно	72.615,—	динара
Салдо	249.675,95	„
Укупно	322.290,75	„

У име Надзорног одбора извештај је поднео дипл. хем. Светолик Дреновац.

Инж. Владимир Алмажан чита предлог буџета за 1949 годину: предвиђају се ови расходи:

Јубиларни број Гласника	100.000·—	динара
Гласник хемиског друштва . . .	300.000·—	„
Нови часопис	50.000·—	„
Хонорар чиновнику	20.000·—	„
Трошкови администрације . . .	15.000·—	„
Гости предавачи	5.000·—	„
Библиотека	15.000·—	„

После дискусије о поднесеним извештајима прелази се на бирање кандидационог одбора. У овај одбор изабрани су: д-р В. Мићовић, д-р П. Тутунџић, д-р П. Трпинац, инж. З. Диздар, д-р Д. Делић, инж. С. Кончар-Ђурђевић и дипл. хем. С. Гајић.

Кандидациона комисија предложила је за Управни одбор ове чланове: д-р Александра Леко, д-р Вукића Мићовића, инж. Богдана Лаковића, инж. Зденка Диздара, инж. Слободана Кончар-Ђурђевића, инж. Зору Марковића, д-р инж. Панту Тутунџића, дипл. хем. Божицу Окрајнов, дипл. хем. Миленка Милића, д-р Павла Трпинца, д-р Милоша Младеновића, инж. Наталију Бајић, инж. Алфреда Јегера, дипл. хем. Слободанку Гајић, д-р Светозара Јовановића, инж. Спасоја Ђорђевића, д-р Александра Хоровица и инж. Владимира Алмажана. Скупштина прима предлог.

За Надзорни одбор бирају се: дипл. хем. Светолик Дреновац, инж. Даринка Николић, инж. Миро Арсенијевић, инж. Хранисав Васовић и д-р Александар Дамански.

За Редакциони одбор бирају се: д-р Александар Леко, д-р инж. Панта Тутунџић, д-р Ђорђе Стефановић, д-р Радомир Жавадиновић, инж. Ђорђе Димитријевић, д-р Вукић Мићовић, инж. Богдан Лаковић, дипл. хем. Слободанка Гајић, инж. Алфред Јегер, дипл. хем. Миленко Милић, д-р Александар Хоровиц.

Претседник Скупштине чита предлог за измену друштвених правила. Предлаже се:

1) Чл. 5 тач. д) мења се тако, да гласи:

„Стварање подружница у појединим местима“

2) Чл. 18 мења се тако, да гласи: Управа се конституише од чланова Управног и Редакционог одбора и бира између себе: претседника, два потпретседника, два секретара, благајника, библиотекара и уреднике друштвених часописа.

3) Додају се нови чланови:

Чл. 25

У појединим местима НР Србије могу се по одлуци Управе друштва оснивати подружнице.

Назив појединих подружница гласиће: Српско хемиско друштво подружница.....

Чл. 26

За оснивање подружнице друштва потребно је најмање десет чланова.

Сваки члан подружнице има сва права и дужности предвиђене правилима Српског хемиског друштва.

Чл. 27

На челу сваке подружнице стоји Управа која се састоји од претседника, потпретседника, секретара, благајника и по потреби библиотекара.

Чланови Управе подружнице бирају се на годину дана на годишњем пленарном састанку подружнице.

Пленарни састанак може доносити одлуке о избору, ако на њему присуствује најмање 2/3 чланова подружнице, а одлуке су пуноважне ако за њих гласа 1/2 присутних чланова.

Члан 28

Задаци подружнице су:

а) одржавање научних и стручних предавања;

б) организовање стручне библиотеке и

в) одржавање везе са сродним друштвима у земљи.

Чл. 29

Управа подружнице пуноважно претставља подружницу.

Она руководи имовином подружнице слободно у сагласности са овим правилима, а од прикупљене чланарине доставља сваке године Управи у Београду за сваког члана износ који одговара висини једногодишње претплате на друштвени часопис.

Чл. 30

У свему осталом на подружнице ће се сходно применити прописи ових правила која су за подружнице обавезна.

4) Чл. 28 досадањих правила и то текст: „...предају Државној хипотекарној банци у Београду...“ мења се тако да гласи: „...предају Државној инвестиционој банци у Београду...“.

5) Чл. 25, 26, 27, 28 и 29 не мењају садржину, али добијају нов редни број, тако да

чл. 25	постаје	чл. 31
чл. 26	„	чл. 32
чл. 27	„	чл. 33
чл. 28	„	чл. 34
чл. 29	„	чл. 35

Скупштина прима једногласно предлог измене правила.

Инж. Зденко Диздар предлаже да се Друштво учлани у Народни фронт. Предлог се прима.

Секретар инж. З. Диздар чита поздравне телеграме Маршалу Југославије Јосипу Брозу Титу и Централном Комитету Комунистичке партије Србије.

У 20,30 претседник закључује скупштину.

На седници од 21 јуна 1949 г. одбори су се конституисали овако:

Претседник: д-р Александар Леко

Потпредседници: д-р Вукић-Мићовић и инж. Богдан Лаковић

Секретари: инж. Зденко Диздар и инж. Слободан Кончар-Ђурђевић.

Благајник: инж. Зора Марковић

Библиотекар: инж. Спасоје Ђорђевић

Чланови Управног одбора: д-р инж. Панта Тутунџић, дипл. хем. Божица Окрајнов, дипл. хем. Миленко Милић, д-р Павле Трпинац, д-р Милош Младеновић, инж. Наталија Бајић, инж. Алфред Јегер, дипл. хем. Слободанка Гајић, д-р Светозар Јовановић, д-р Александар Хоровиц, инж. Владимир Алмажан.

За претседника Надзорног одбора изабран је дипл. хем. Светолик Дреновац.

Редакциони одбор: Уредник Гласника: д-р Александар Леко; уредници новог часописа: дипл. хем. Миленко Милић и инж. Алфред Јегер; чланови: д-р инж. Панта Тутунџић, д-р Ђорђе Стефановић, д-р Радомир Живадиновић, инж. Ђорђе Димитријевић, д-р Вукић Мићовић, инж. Богдан Лаковић, д р Александар Хоровиц и дипл. хем. Слободанка Гајић.

* * *

Од 1 јула до 30 септембра Друштво је примило ове часописе:

Journal of the American Chemical Society, Vol. 71 № 6, 7, 8

Acta medica jugoslavica, Vol. III, Fasc. 1

Anales de la Asociacion quimica Argentina, Tomo 37, №. 183

Annali di chimica applicata, Roma, Vol. 38, Fasc. 8, 9, 10—11, 12 Vol. 39, Fasc. 1, 2—3, 4, 5, 6—7

Bulletin analytique, Paris, Vol. X, №. 1, 2

Bulletin de l'institut international du froid, Paris, Tome 28, №. 6

Bulletin de science et technique de la Polytechnique de Timisoara, Tome 13, Fasc. 3

Chimie enalytique, Paris, Vol 31, №. 7, 8, 9

Collection of Czechoslovak Chemical Communications. Prague, Vol. XIV, №. 4

The Chemical Bulletin, Chicago, Vol. 35, №. 1, 2, 3, 4, 5, 6

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nummer 10, Teil B

Helvetica Chimica Acta, Vol. XXXII, №. 5

Journal of the Indian Chemical Society, Calcuta, Vol. XXVI. № 2, 3

Industria y Quimica. Buenos Aires, Vol. 10, №. 6—7

Journal de chimie physique, Paris, Tome 46, №. 3—4 5—6

La Chimica et L' Indistria, Milano, Anno 31, №. 5, 6, 8

Metaux et corrosion, Paris, Vol. XXIV, №. 281

Roczniki chemii, Warszawa, T. 23 (1949), Zeszyt 1

Revue générale du caoutchouc, Paris, 26-e Année, №. 7

Revue de l' aluminium, Paris, 26-e Année, №. 156

Technická Hlidka Koželužská, Brno, Ročnik XXIV, Čislo 6

The Crucible, Pittsburgh, Vol, XXXIV, №. 5, 6.

Chemisches Zentralblatt, Berlin, 1949, I Halbjahr, № 19—20, 21—22

Komunist, Beograd, 1949, №. 4

Црвена застава, Београд, 1949, №. 3

Narodno zdravlje, Beograd, Godina V, broj 1—3, 6

Друштво је набавило ове књиге:

322 — D-r ing. Ivan Taussig, Sredstva za štavljenje kože, priručnik za izobrazbu stručnih kadrova, str. 108. Nakladni zavod Hrvatske, Zagreb 1948.

323 — D-r Zlatko Bayer, Sirove kože divljači, priručnik za izobrazbu stručnih kadrova, II prerađeno i nadopunjeno izdanje, str. 71. Nakladni Zavod Hrvatske, Zagreb 1947.

324 — G. Aleksandrov, Mehaničke operacije kod proizvodnje kože, priručnik za izobrazbu stručnih kadrova, str. 163. Nakladni Zavod Hrvatske, Zagreb, 1948.

325 — М. Бегтић, Хемиска технологија за индустриске школе, стр. 84. Индустриска књига, Београд 1949.

326 — В. Н. Верховски, J. Л. Волдфарб, Л. М. Сморгонски, Органска хемија за VIII разред гимназије, превела Добрила Карапанџић, стр. 210. Знање, предузеће за уџбенике и учила НР Србије, Београд 1948.

СРПСКО ХЕМИСКО ДРУШТВО
„Гласник Хемиског друштва"

ОБАВЕШТЕЊЕ ЧЛАНОВИМА И ПРЕТПЛАТНИЦИМА

Прегледом благајничких књига утврђено је да известан број чланова и претплатника на „Гласник Хемиског друштва" нису измирили чланарину односно претплату за 1948 или 1949 годину. Како се из ових прихода покривају трошкови за издавање часописа, Управа Хемиског друштва моли такве другове и установе да најдаље до краја децембра 1949 год. измире своја дуговања или да врате већ примљене бројеве.

На основу благајничких књига достављамо вам висину дуговања и чек за уплату.

Београд, новембра 1949 год.

Управа Српског Хемиског друштва

СРПСКО ХЕМИСКО ДРУШТВО
„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

ПОЗИВ НА САРАДЊУ

Већ одавно се код нас указала потреба за једним стручним часописом, који би, поред Гласника Хемиског друштва, у коме се публикују само научни радови, стручно обавештавао наше чланове о напретку хемиске науке. Да би задовољило и ову потребу нашег чланства, Хемиско друштво је одлучило да, поред „Хемиског гласника“, покрене нов стручни часопис — „Хемиски преглед“. Чланови хемиског друштва једним делом су запослени као наставници средњих, стручних и виших стручних школа, а делом су запослени у производњи. Зато и овај стручни часопис мора да третира, како проблеме који стоје у вези са наставом хемије, тако и проблеме који стоје у вези са хемиском индустријом.

Часопис „Хемиски преглед“ доносио би:

1 — Чланке у којима би се стручно третирали проблеми наставе хемије на свима нашим школама;

2 — Чланке у којима би се третирали проблеми из технике извођења огледа у настави;

3 — Чланке из историје хемије;

4 — Реферате из појединих области хемије;

5 — Чланке у којима би се третирали проблеми наше хемиске индустрије;

6 — Новости из науке и технике;

7 — Питања и одговоре;

8 — Приказе дела која се објављују у хемиској литератури;

9 — Библиографија.

„Хемиски преглед“ није популаран научни часопис већ стручни часопис. Према томе, и ови чланци и реферати треба да буду писани за стручњаке и треба да пруже исцрпан преглед неке уже области из хемије или неког проблема.

Сваки наш члан који је у могућности да сарађује на нашем часопису треба да сматра то као своју дужност. Рукописи морају да буду потпуно припремљени за штампу. Најбоље је да буду написани машином, а ако је то немогуће — читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца. Рукописе слати редакцији „Хемиског прегледа“, Булевар Црвене Армије 73, Техничка Велика Школа, Београд.

Цртежи морају бити пажљиво израђени, на бољој и дебљој хартији, и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа, која ће се штампати, треба писати само оловком. Рукописи се не враћају. Радови ће бити хонорисани.

Умољавате се да према својим могућностима својом сарадњом помогнете овај часопис. Мишљења смо да сваки наш члан може да пружи осталим члановима нашег друштва пуно корисних обавештења из уже области на којој ради и коју мора безусловно боље познавати од осталих.

„Хемиски преглед“ излазиће двомесечно. Уредници проф. Миленко Милић, Ветеринарски факултет и инж. Алфред Јегер, Савезна управа за унапређење производње.

Београд, новембра 1949 год.

СРПСКО ХЕМИСКО ДРУШТВО
РЕДАКЦИЈА „ХЕМИСКОГ ПРЕГЛЕДА“

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 14 1949 Свеска 4

О одређивању броја атома хемиских елемената и броја јонова бинарних једињења са јонском решетком у јединици запремине

од

Е. Н. Доброцветова

У свом раду „Специфична тежина чврстих тела као функција неких физичких константи“ [1]) поставио сам овај образац за одређивање специфичних тежина:

$$d = v_k \left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3} \right] \left[\frac{\frac{A+B}{2}}{6{,}061 \cdot 10^{23}} \right] \qquad (1)$$

У овом обрасцу v_k претставља „сопствену запремину масе“, која се налази у 1 см³ датог тела, т. ј. онај део простора у 1 см³, који је стварно испуњен атомским или јонским сферама. Уобичајено је [2]) да се број честица у 1 см³ даје изразом $\left[\frac{1 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3} \right]$ т. ј. број честица се добија деленјем запремине од 1 см³ (изражене у кубним онгстремима) са запремином поједине честице (сфере), (изражене такође у кубним онгстремима).

Служећи се тим начином за одређивање броја честица дошао сам у наведеном раду до констатације: да су само код тела истог координационог броја специфичне тежине сразмерне њиховим масама у 1 см³, док за два тела различитог координационог броја није важио однос између специфичне тежине и масе у јединици запремине.

Тражећи томе узрока увидео сам да се до те констатације дошло због тога, што при уобичајеном одређивању

броја честица у јединици запремине ми делимо целокупну запремину са запремином појединe честице, а не узимамо у обзир међуатомске празнине. Број честица у јединици запремине каквог чврстог тела мора се одређивати на тај начин, што ће се запремином појединe честице поделити не целокупна запремина, у којој се налазе смештене сферне честице, већ „сопствена запремина масе“ (v_k) т. ј. она запремина која је стварно заузета сферама у јединици запремине. Да је овај начин одређивања честица у јединици запремине исправан, види се из тога, што је производ из броја тако одређених честица у јединици запремине и масе појединих честица за сва тела, без обзира на њихов координациони број, сразмеран специфичној тежини тога тела. Ово се види из израчунавања у поменутом раду. Према томе образац (1) треба написати у облику

$$d = \left[\frac{v_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right]\left[\frac{\frac{A=B}{2}}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right]$$

где је $v_k \cdot 10^{24}$ сопствена запремина масе тела изражена у кубним онгстремима, т. ј. она запремина која је стварно заузета сферама у јединици запремине, а израз

$$\left[\frac{v_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right]$$

број сферних честица у јединици запремине чврстог тела. Дакле за одређивање броја честица чврстих тела различитог координационог броја треба узимати обрасце:

$$n_{12} = \frac{0{,}7405 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}, \quad n_8 = \frac{0{,}6802 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}, \quad n_6 = \frac{0{,}5236 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$$

$$\text{и} \quad n_4 = \frac{0{,}34 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}.$$

Техничка Велика школа у Београду
Хемиско-технички завод

Примљено новембра 1949 г.

SUMMARY

On the Determination of the Number of Atoms of Elements and of the Number of Ions of Binary Compounds in a Unit of Volume

by

E. N. Dobrocvetov

Specific gravity of chemical elements and compounds can be given as the function of the coordination number as follows (Bull. Soc. Chim. Belgrade, 14, 1, 1949):

$$d = v_k \left[\frac{10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right]\left[\frac{\frac{A+B}{2}}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right]$$

where v_k = „the own mass volume" in one cm³ i. e. the part of the cm³ occupied by the imaginated atomic spheres. The expression $\frac{10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$ represents the number of spheres in 1 cm³ and $\left[\frac{\frac{A+B}{2}}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right]$ the mass of one particle.

In fact the number of spheres depends on the coordination number and for bodies with the coordination number 12 the number of the spheres (n_{12}) equals $\frac{0{,}7405 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$; for the other coordination numbers

$$n_8 = \frac{0{,}6802 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}, \quad n_6 = \frac{0{,}5236 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3} \quad \text{and} \quad n_4 = \frac{0{,}34 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$$

Thus, the expression for specific gravity obtains the following form

$$d = \left[\frac{v_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right]\left[\frac{\frac{A+B}{2}}{6{,}061 \cdot 10^{23}}\right]$$

i.e. the specific gravity is proportional to the number of spheres (in dependence of the coordination number) and the mass of the particle.

Faculty of Technology, Belgrade,
Chemical-Technical Institute.

Received, November, 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) Гл. Хем. друштва, *14*, 1 (1949).

2) *Џон Егерт и Лошар Хок*, Уџбеник физичке хемије, стр. 420 (1948).

О специфичној топлоти хемиских елемената и бинарних једињења са јонском решетком

од

Е. Н. Доброцветова

У чланку „Специфична топлота чврстих тела као функција координационог броја и броја честица у специфичној запремини“ [1]) за одређивање броја честица у специфичној запремини код чврстих тела са јонском или металном решетком навео сам образац

$$\left(\frac{1 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right) \cdot \left(\frac{1}{d}\right)$$

где је израз $\frac{1 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$ означавао број честица у јединици запремине.

Пошто сам у претходном чланку „О одређивању броја атома код хемиских елемената и броја јонова код бинарних једињења са јонском решетком у јединици запремине“ изнео разлоге зашто се број честица у 1 см³ има одређивати не по обрасцу $\frac{1 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$, него по обрасцу $\frac{V_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}$, то једначина за одређивање броја честица у специфичној запремини треба да гласи:

$$n = \left(\frac{V_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right) \cdot \left(\frac{1}{d}\right) \qquad (1)$$

Служећи се обрасцем (1) можемо показати, да је код чврстих тела са јонском или металном решетком, без обзира на њихов координациони број, специфична топлота управо сразмерна броју честица у специфичној запремини, т. ј.

$$C = K \cdot n \quad \text{или} \quad C = K\left(\frac{V_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right) \cdot \left(\frac{1}{d}\right) \qquad (2)$$

где је c специфична топлота, а n број честица у специфичној запремини; k је коефициенат пропорционалности. Тачност обрасца можемо проверити на низу примера, у којима су вредности физичких константи исте као и у таблицама поменутог рада.

За тела са координационим бројем 12 константа пропорционалности израчунава се обрасцем:

$$k = \frac{c}{\left(\frac{0{,}7405 \cdot 10^{24}}{A/3\pi R^3}\right) \cdot \left(\frac{1}{d_a}\right)}$$

	Cu	Ag	Au	Mg	Ca	Sr	Zn	Cd	Hg
$k \cdot 10^{24}$	0,999	0,997	1,008	1,005	0,999	1,013	1,021	0,955	0,986

	Al	La	Ti	Zr	Th	Pb	In	Mn	Fe
$k \cdot 10^{24}$	0,974	1,00	1,00	1,008	1,00	1,01	0,992	0,982	0,998

	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Ti
$k \cdot 10^{24}$	1,015	0,996	0,978	0,984	0,99	0,954	1,007	1,042

За тела са координационим бројем 8 добијају се ове вредности за константу пропорционалности:

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cr	V	Mo	W
$k \cdot 10^{24}$	0,965	1,046	0,962	1,028	0,998	0,942	0,973	0,932	0,947

				Cs Cl	Cs Br	Cs J
$k \cdot 10^{24}$				0,948	0,941	0,947

За тела са координационим бројем 6 константа пропорционалности добија ове вредности:

	KCl	Na Cl	Li Cl	Rb Cl	Na Br	K Br
$k \cdot 10^{24}$	0,995	1,008	1,015	1,006	0,993	1,01

	Li Br	KJ	Na J	Ag Cl	Ag Br	Ni S
$k \cdot 10^{24}$	1,02	1,02	1,02	1,00	1,02	0,998

За тела са координационим бројем 4 добијају се ове вредности за константу пропорционалности:

	Sn (сиви)	HgS	AgJ
$k \cdot 10^{24}$	0,963	1,06	1,076

Техничка Велика школа у Београду
Хемиско-технички завод

Примљено новембра 1949

SUMMARY

On the Specific Heat of Chemical Elements and Binary Compounds with Ionic Lattice

by

E. N. Dobrocvetov

The specific heat of solid bodies with ionic or metallic lattices, regardeless of the coordination number, is proportional to the number of particles in treir specific volume: $c = kn$, where c = specific heat, $n = k\left(\frac{v_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right)\left(\frac{1}{d}\right)$.

For bodies with a coordination number 12, 8, 6 or 4 $v_k = 0{,}7405$, 0.6802, 0.5236 and 0.34 cm^3, respectively.

Faculty of Technology, Belgrade,
Chemical Technical Institute. Received, November, 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) Гл. Хем. друштва, *13*, 5 (1948).

Атсорпција под хидродинамички одређеним условима I

од

Слободана Кончар-Ђурђевића

Циљ овога рада је био да се проучи атсорпција при потпуно одређеним хидродинамичким условима. Да бисмо ово постигли испитивања смо вршили у флуиду одређене брзине и дефинисаног режима кретања; с друге стране, за разлику од досадашњих испитивања атсорбенса, објекат на коме се атсорпција вршила био је просто геометриско тело, што је могуће сложене хидрауличне односе чинило довољно дефинисаним и приступачним.

Наша замисао при обради овога питања била је да се при испитивању атсорпције употреби хомогено обојен течан флуид, а да се модел одређеног геометриског облика или посуда превуку атсорбенсом на коме се атсорбована материја може лако опазити. Из интензитета обојења и облика обојених површина трудили смо се да интерпретишемо појаве које су довеле до неједнакости атсорпције, односно обојења, те тако посредно и квалитативно да проучавамо и пратимо појаве дифузије и самога струјања.

Појава динамичке атсорпције зависи углавном, поред саме атсорпције, још и од ове две групе појава: од интензитета и режима струјања флуида, односно конвекције атсорптива, и од дифузије компонената које се атсорбују. Значи, да би се добила што тачнија претстава о механизму динамичке атсорпције, мора се водити рачуна и о групи поменутих појава.

Досадашње методе које проучавају наведене појаве, колико смо ми у литератури којом располажемо могли да нађемо, биле би следеће:

а) *Методе којима се проучава кретање флуида.* При проучавању кретања флуида обично се прати кретање честица његове масе, било тако што се она нехомогено обоји, раствором перманганата или неке органске боје[1,2,3], ако је флуид течан, било пак да му се додају честице скоро колоидних величина: алуминијев прах или брашно од дрвета, мехурићи ваздуха[1,4], ако је у питању тачност, а дувански дим или амонијум хлорид или пахуљице ацеталдехида[5] при раду са гасовима. Дужим експоновањем при фотографисању, од тачкастих покретних честица, на снимку постају цртице, које означавају трајекторије честица за време експоновања. Од оптичких метода познате су нам оне које почивају на оптичкој нехомогености флуида[6] (Schliermethode), која чини нарочито корисне услуге при проучавању понашања флуида при великим брзинама, гасова у првом реду. У групу ових метода улазе и оне које се служе двојном рефракцијом[7,8], односно оријентацијом золова у струјном пољу[9]. *R. Weller*[10] служи се „photoplastic stress"-методом, а *M. Pichot* хронофотографичком методом којом се служи и *Camichel*[11]. *DRP* № 706588[12] даје оптички поступак за квалитативно и квантитативно испитивање густине поља, што се може употребити и за проучавање струјања. Проучаван је и утицај струјања на рентгенско расипање,[13] а примену су нашли и радиоактивни извори за проучавање турбуленције.[14]

Hatschec[15] при проучавању струјања у капиларама примењује *Couette*-ов коаксиални цилиндрични вискозиметар, док *Lawrenec*[16] сличним поступком проучава аномално струјање колоидних система. Додавањем минералних соли течностима при проучавању њиховог кретања такође се бави цео низ радова,[17] а додавањем гасовима — других гасова који се лако доказују (CO_2 и H_2 напр.)[18]. *Frank-Kameneckij*[19] види могућност да се из дифузионих појава дође до хидродинамичких закључака.

Исто тако као и кретање саме масе флуида, потребно је често пута, нарочито у аеронаутици, навигацији, термотехници, технолошком машинству, познавати како се односи маса непокретног флуида према површини покретног тела, те тако и самога тела, или пак супротно: како покретан флуид дејствује на површину непокретног тела. Методе помоћу којих се врше оваква испитивања још су деликатније, и, колико нам је из литературе којом располажемо познато,

ово узајамно дејство испитује се или мерењем притиска по површини тела *Pitot*-овом цеви, односно хлађењем анемометарске жице,[20] или посматрањем распореда обојених пруга око објекта.[21] У последње време у аеронаутици модели се превлаче глином натопљеном бензолом,[22] односно смешом скроба и јодида,[23] и посматра сушење т. ј. дејство хлора придодатог ваздуху.

Наша замисао била је да у хомогено обојени флуид стављамо објекте превучене атсорбенсом и да из обојења на њима дођемо до закључака о струјању које се вршило око њих. Пошто ова метода одражава појаве које се на самој површини тела одигравају, то је можемо применити нарочито у оним случајевима где је проучавање струјања флуида уско везано за површине објекта.

б) *Методе за проучавање дифузије.* Пошто се атсорпција одиграва на граничним површинама фаза, то нас од дифузионих појава у вези са овим радом, у првом реду интересују појаве дифузије у близини граничних површина. Проучавање дифузије у близини чврсте фазе потиче још од *A. Noyes* и *W. Whitney*-а,[24] али су је темељно проучили *Brunner*[25] и *W. Nernst*,[26] који је 1904 год. дао своју (данас великим делом измењену) теорију о непокретном слоју флуида, који се находи уз сваку површину, било којом брзином да се флуид креће. Једино кроз тај „дифузиони Нернстов“ слој може растворена материја да доспе на површину или да се удаљи са ње. До закључка о постојању овога слоја дошло се на основу растварања објекта начињеног од неке соли, који се, ротирајући, растварао. Анализом раствора праћен је ток дифузије. И други аутори прате појаву дифузије растварањем бакарне цеви у азотној киселини,[27] у амонијачном раствору;[28] цинка и магнезијума[29] и других метала[30] у киселинама у присуству деполаризатора; а натријумамалгама у киселој и алкалној средини.[31] *Buben*, *Frank-Kamenec k.* и *Levič*[32] проучавајући „макроскопски хемиску кинетику реакције“ проучавају и појаве и законе дифузије. Исте појаве проучава и читава група научника, пратећи сагоревање честица, односно канала угља.[33] Аналогија између преношења топлоте и материје преко теорије сличности служи такође проучавању дифузионих појава;[34, 35] поменимо и читав низ других могућности предложених за проучавање дифузије при поменутим условима: радиоактивне соли[36] и радиоактивни

племенити гасови;[37] оптичка нехомогеност[38, 39] и интерференција светлости;[40, 41] хидраулични дифузиони модели;[42] проучавање дифузије (метиленског плавог)[43] у јако хидратисаном силикагелу,[43] који се при испитивању исеца;[44] атсорпција водене паре у филму раствора $CaCl_2$;[45] атсорпција за проучавање дифузионог коефицијента;[46] најзад да напоменемо као врло актуелну „Reststromelektrolyse“[47, 48] која проучава дифузију у зависности од брзине дифузије деполаризатора.

в) *Методе за проучавање атсорпције.* У вези са атсорпцијом, у савременој литератури наилази се на две групе радова: прва група проучава појаву атсорпције као такву, док се друга група служи атсорпцијом да би проучавала неке друге феномене. Методе којима се квантитативно проучава атсорпција почивају или на промени концентрације атсорптива или на промени тежине атсорбенса пре и после атсорпције. *F. Krezil*[49] наводи ове принципе метода помоћу којих се проучава атсорпција гасова и пара: примена гасних закона, промена тежине атсорбенса, директно мерење тежине кондензованих пара. При проучавању атсорпције из раствора, исти аутор наводи следеће методе: титриметриску, интерферометриску, колориметриску и за површински активне супстанце - промене површинског напона. При овим проучавањима за сваку групу атсорбенса постоје одређене методе испитивања.[49, 50]

Поред ових метода за проучавање атсорпције познате су нам и следеће: помоћу „течних хроматограма“[51] или засебним испитивањем атсорпционих слојева[52]; одређивање промене концентрације у разним слојевима топлотном спроводљивошћу[53]. Радиографским испитивањима атсорбенса по коме је атсорбовано неко оловно једињење[54, 55]; рентгеноскопска[56] и електроноскопска испитивања. При проучавању атсорпције флуоресцентних материја служи се ултраљубичастом светлошћу.[57] И одређивање индекса преламања[58] служи истом циљу.

Помоћу атсорпције пак, колико нам је познато, могу да се проучавају следећи феномени: да се мери површина атсорбенса атсорпцијом гасова[59] или радиоактивних индикатора.[60] Атсорпцијом колоидног злата по беланчевинама омогућено је њихово фотографисање.[61] Атсорпцијом боје по катализатору одређује се његова површина. *J. Gicklhorn*[62] и сарадници проучавају атсорпцију и дифузију у електричном пољу помоћу материја које се на електродама могу обојити

накнадном реакцијом, служећи се *Fürth*-овом методом.[64] Атсорпцијом се служи при анализи и препаративном добијању у хроматографској методи, као и капиларној анализи.[65]

Атсорпција се обично проучава на зрнастом материјалу неправилних облика. Од овога отступају радови *Langmuira*[66] и других који су ова испитивања вршили на равним или другим дефинисаним површинама, ради одређивања „апсолутне величине" атсорбенса.[67] *M. Dubinin* посматра резистенцију заштитног дејства активног угља у зависности од природе и геометриских димензија угља.[68] Атсорпција је у читавом низу радова проучавана у зависности од брзине протицања флуида.[69] На овоме пољу се нарочито истичу радови *E. Vicke*-а.[70] *G. Damköhler* тежи да и у пољу физичко-хемиских збивања пружи теорију која би одговарала „теорији сличности" у хидраулици.[71]

Екперименталн рад

При испитивању ове методе за проучавање атсорпције, дифузије и струјања, водоводска вода нам је служила као флуид; њу смо бојили метиленским плавим (Methylenblau alkal. n. Löffler *Dr. G. Grübler & Co*, Leipzig). За услове нашега рада показало се да је најподеснији раствор који садржи 0,00025% тежинских ове боје. Са вишим концентрацијама ове боје није подесно радити, пошто се добијају и сувише интензивна обојења атсорбенса, а према њима је, као што је познато, човеково око мање осетљиво него према блажим тоновима. С друге стране концентровани раствори врло брзо обоје објекат до нежељених интензитета због чега се мора, да би се ово избегло, скратити време излагања објекта обојеном флуиду, што неповољно утиче на тачност експерименталног рада. Уколико се ради са великим количинама воде, или уколико је време протицања дуже него што смо ми обично испитивали корисно је употребити раствор већег разблажења.

Као атсорбенс служио нам је силикагел, тиме што спрашен и осушен даје изванредно бео прах, по коме се врло лако познају и најмање атсорбоване количине ове боје, коју врло добро атсорбује. Пошто га је по датим условима релативно лако добити непромењених особина, одлучили смо се да нам као атсорбенс послужи ова материја. У овом циљу испитивали смо гелове начињене преко зола, директном

коагулацијом и из страгарског азбеста,[72] те пошто смо нашли, да у зависности од постанка нема битније разлике у понашању при нашим испитивањима, одлучили смо се за гел који се добија преко зола из соне киселине и воденог стакла.[73] Да бисмо при дефинитивном испитивању били сигурни у једноличност гела којим радимо, начинили смо у једном поступку довољну количину овога атсорбенса, тако да смо помоћу њега дошли до резултата које овде излажемо.

Као полазна сировина при препаративном добијању служили су раствори техничке соне киселине разблажене до $Sp_{15^\circ} = 1{,}051$ и техничког воденог стакла $Sp_{15^\circ} = 1{,}190$. Температура мешања 72°. Врео зол је препуштен сам себи да се стине. После 24 часа образовани гел је иситњен, додавана му је дестилисана вода ради уклањања преосталог електролита. Вода је декантирањем свака 24 часа мењана, све до престанка киселе реакције, што је износило 4 дана. Овако испран гел стављен је на нуч и испиран дестилисаном водом до нестанка хлор јона доказиваног са $AgNO_3$. Гел је затим стављен у сушницу и сушен на 120°, при чему се распадао у белу трошну порозну масу. Фино спрашен гел просејан је кроз сито од 4900 отвора/см² и стављен у ексикатор изнад разблажене сумпорне киселине[74] парцијалног притиска водене паре блиског притиску у лабораторији.

Да бисмо могли нанети силикагел на објект који смо испитивали морали смо начинити погодан лепак за ово, као и начин како би што хомогеније овакву смешу атсорбенса нанели. Као лепак најбољи се показао раствор филмске траке (нитрат целулозе) у ацетону. Чинили смо покушаје и са алкохолним раствором шелака, безбојним нитроцелулозним куповним лаковима, колодиумом (у алкохолу и етру), али при нашим могућностима рада ипак се као најприступачнији, мада не потпуно задовољавајући, показао ацетонски раствор филма. Исто тако вршени су покушаји и са смешом гипса и силикагела, али се морало од ове, мада привлачне комбинације одустати, због ерозије ове смеше и интензивног издвајања гаса из течности по њој, што је отежавало правилно испитивање. И покушај да се предмет потопи у водено стакло, а затим у разблажену киселину, и тако превуче слојем гела, није давао задовољавајући резултат.

Ацетонски нитрат-целулозни лепак справљали смо на следећи начин: филмску траку начињену на бази нитрата

целулозе, ослобођену желатинског слоја загревањем у разблаженим растворима калијумхидроксида, растварали смо у ацетону тако да добијемо 10%-ни ацетонски раствор. С друге стране, одмерену количину гела, припремљену према наведеном поступку, уносили смо у мензуру, наливали преко ње одређену количину ацетона и тек одој суспензији додавали смо 10%-ни лепак. Чист ацетон смо претходно додавали гелу због следећих разлога: ацетоном смо истискивали гас из гела; већ присутан ацетон у гелу спречавао је дубље продирање нитрата целулозе, те тиме и дезактивирање гела; отпаравањем при сушењу ацетон је остављао слободне путеве којима се атсорпција врши; ацетоном се разблажавао лепак до вискозности која је најбоље одговарала начину наношења на објекат.

Образовани филм атсорбенса са лепком морао је да задовољи следеће услове: он је морао бити активан и хомоген; морао је добро да покрива површину објекта и да се чврсто за њу држи, с тим да када се то жели може ипак релативно лако, без оштећења, да се сљушти и да при томе као слободан лист има довољну механичку отпорност. Од више проба које смо ми учинили задовољио нас је онај филм који је начињен према наведеном поступку, следећег емпириског састава: 0,40 гр гела допуњеног до 7,5 мл ацетона, чему је придодато још 2,5 мл 10%-ног лепка. Пре употребе ова суспензија је увек добро промућкана.

Наношење смеше врщили смо обичном ваздушном прскалицом. Објекат смо прскали узастопно по пет пута, тако да се по сушењу образовао филм дебео око 0,1 мм, веома сличан хартији за завијање цигарета.

У овоме раду као објекат најчешће су нам служиле алуминијске плочице 72×18×1,1 мм. Оне су по површини обрађене шмирглом средње финоће; настали зарези појачавали су механичку везу масе са металом. На алуминијум као метал пао је избор из следећих разлога: он не кородира у води, не даје обојене продукте корозије, довољно је бео да се већ по филму који се на њему налази могу лако да опазе настале нијансе боје.

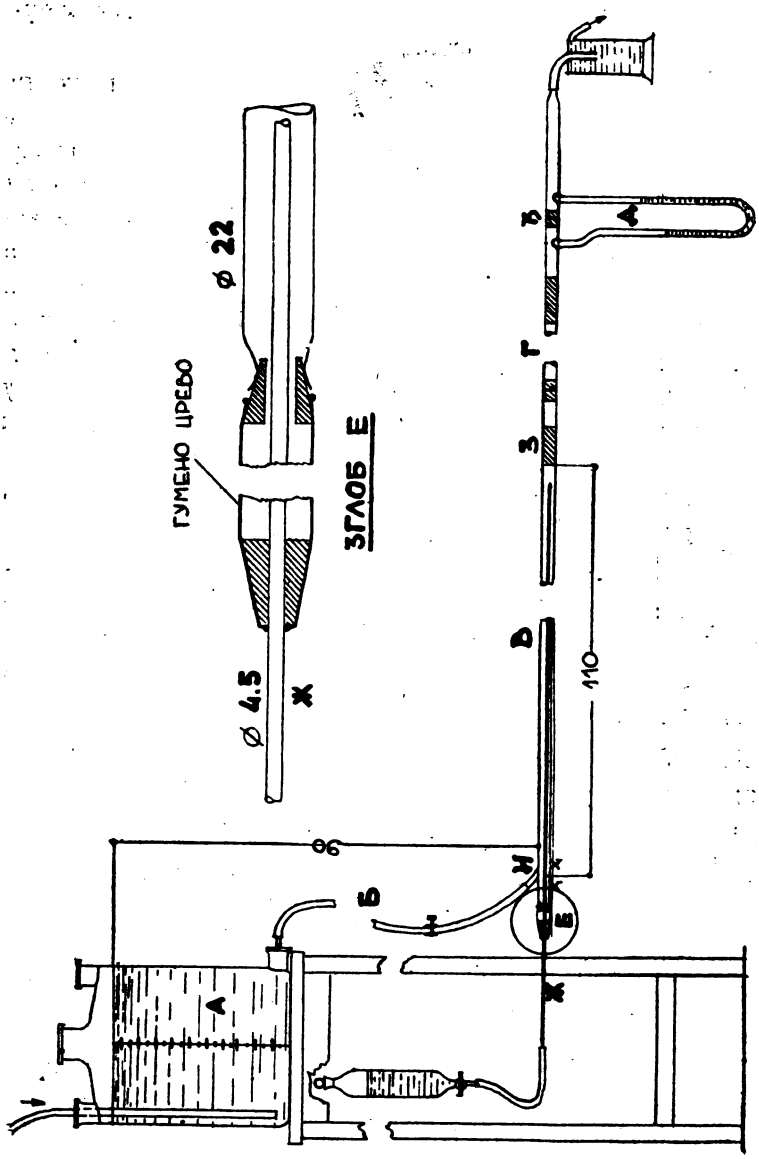
При прскању објекат је лежао хоризонтално, на столу у одаји где није било принудног кретања ваздуха. Температура у одаји око 20 до 25°. Филм се, значи, образовао при-

родним адијабатским сушењем. Да би избегли постанак већих мехурића ваздуха у маси, те тиме и нехомогености по површини, прскали смо објекат сукцесивно, не дозвољавајући да се нанети слој потпуно осуши, него смо на још влажан наносили следећи.

Атсорпција. Апаратура у којој смо испитивали атсорпцију приказана је на *сл.* бр. 1. Из посуде *А* (11 литара) раствор метиленског плавог утиче у гумену цев *Б*, а из ње у дугу хоризонталну цев *В*, у којој се налази објекат на коме смо испитивали атсорпцију. Други, гуменим цревом спојени крај *Г* везан је за манометар *Д*, с хлороформом као манометарском течности. За разлику од уобичајених манометара са капиларом, манометар којим смо се ми служили, био је тако подешен да су у просечени део цеви *Ђ* могле да се постављају пригушне кружне плочице, са отворима одређених пречника на њима. Ово је омогућавало да се са истим манометром, дакле не расклапајући апаратуру, мери проток течности у врло широким границама са истом осетљивошћу. Пречници отвора на плочицама износили су 1, 2, 4, 6, 8 и 10 мм. Плочице су начињене од алуминијумског лима и причвршћаване су на манометар гуменим цревом. Калибрисање манометра вршено је водоводском водом у границама средњих брзина од 0,33 до 56,8 см/сек.

Да бисмо могли не само рачунски него и експериментално да утврдимо карактер кретања течности, кроз почетак дуге хоризонталне цеви *Е* провукли смо танку, довољно дугу стаклену цев *Ж* спољњег пречника 4,8 мм, на крају поступно извучену у капилару. Њоме смо, преко обојеног млаза, слично класичним *Reynolds*-овим испитивањима, доказивали карактер кретања течности. Танка цев је еластичним гуменим спојем била тако узглобљена у цев *В*, да се могла покретати и аксијално и радијално, што је омогућавало да се карактер кретања флуида испитује у сваком жељеном делу проучаване површине и простора. Ова контрола математичког предвиђања била је потребна због познате чињенице да се под извесним условима критична вредност *Re*-броја колеба у широким границама, док је, с друге стране, могућа и појава аномалног флуидитета золова[75] колоидног раствора, те евентуално и боје коју смо ми употребили.

Објекат на коме смо испитивали атсорпцију, плочицу наведених димензија, стављали смо на довољном растојању



Сл. 1

од утока како би се налазио у области стационарног тока. Објекат је у цеви стајао обично усправно чиме су обема површинама дати исти услови и евентуално нанетим мехурићима гаса исте могућности.

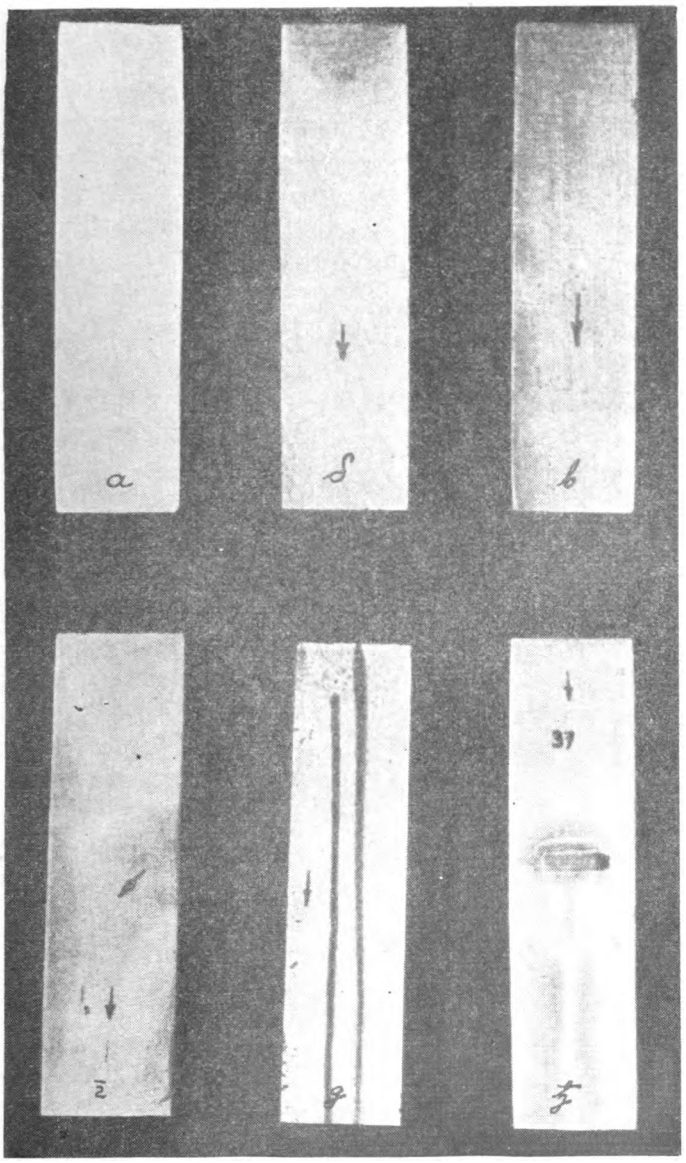
Гас који се за време атсорпције издвајао из течности по површини објекта, чинио је знатне тешкоће с обзиром на тачност испитивања, нарочито када је било у питању ламинарно кретање. Он се по површини издвајао у виду ситних мехурића, који су у неким случајевима могли бити запажени само под нарочитим осветлењем, са стране. Да бисмо ово избегли при прецизним мерењима, прокувавали смо претходно воду, и охлађену бојили до поменутог интензитета. Објекте смо пре употребе такође држали под претходно прокуваном водом. Пошто смо објекат ставили у апаратуру, пунили смо је чистом прокуваном водом, да би из ње потпуно истисли ваздух. Тек у почетку мерења од времена када смо почели да одређујемо брзину атсорпције, у апаратуру смо пуштали обојен флуид.

Време атсорпције, у зависности од сврхе мерења, кретало се између 5 – 20 минута. После атсорпције објекат је овлаш обрисан, а затим сушен на ваздуху. Слој атсорбенса је лако сљуштен са нешто затупљеним челичним ножем дебљине од 0,1 мм.

Хидродинамички услови. У овоме раду посматрали смо хидродинамичке услове у делу цеви испред објекта, дакле у течности која *наилази* на објекат. Средња брзина воде износила је од 0,33 – 56,8 цм/сек. Критична брзина износила је око 13,1 см/сек. Испитивања смо вршили према томе у широким границама вредности *Re*-броја од 53,4 до 9320, која се вредност сигурно налази како у широким границама ламинарног тако и турбулентног кретања. Температура воде при разним испитивањима кретала се између 22 – 13°C.

Као експерименталну потврду за исправност наше основне поставке, да се модел одређеног геометриског облика, превучен атсорбенсом, на коме се атсорбована материја може лако опазити, може употребити при испитивању атсорпције, дифузије и струјања навели смо неколико типичних примерака у слици бр. 2.

Атсорпционе обојене површине, које смо на изложени начин добили, називаћемо у будуће *атсорпционим спектрима*.



Сл. 2

а) $c=0$ см/сек; $Re=0$; $t=20$ мин.; *б)* $c=8.0$ см/сек; $Re=1305$; $t=20$ мин.; *в)* $c=21{,}05$ см/сек; $Re=3405$; $t=20$ мин.; *г)* $c=21{,}05$ см/сек; анизотропно турбулентно кретање; $t=7$ мин.; *д)* Необојен флуид – вода; $c=21{,}05$ см/сек и $Re=3405$; $t=5$ мин.; *ђ)* $c=8{,}44$ см сек; $Re=1380$; $t=7$ мин.

Слика бр. 2 показује неколико атсорпционих спектара добијених према описаном поступку на алуминијумској плочи као објекту димензија 72×18×1,1 мм. Прве три слике претстављају атсорпционе спектре при одређеним хидродинамичким условима кретања обојеног флуида. Углед *а* даје атсорпциони спектар на површини објекта при средњој брзини $c=0$ см/сек и $Re=0$, дакле у течности која се није кретала, и у којој се транспорт материје до атсорпционе површине вршио једино дифузијом. Углед *б* претставља атсорпциони диаграм при $c=8$ см/сек. и $Re=1305$, а углед *в* при $c=21{,}05$ см/сек. и $Re=3405$. Време излагања атсорпцији у сва три случаја износило је 20 минута. Закључимо, за сада само квалитативно, да са порастом брзине, како из приложених фотографија излази, расте и брзина атсорпције. Из изложених примерака види се и то да су делови објекта који долазе први у додир са течним флуидом интензивније обојени од оних иза њих, што је како ћемо показати такође у складу са теориским објашњењем струјања.

Атсорпциони спектар *г* добијен је тако што је усправљен објекат својом средином (означено стрелицом) стављен под центар цеви којом се приводила течност у саму хоризонталну цев за испитивање. Положај објекта у овом случају означен је на схеми са x_1-x_1. Неравномерност обојења овог атсорпционог спектра добила се због неравномерности расподеле брзина дуж објекта: слабије обојена страна налазила се у релативно мирном делу флуида, док је доња била изложена интензивном струјању принудног анизотропног турбулентног кретања.

Атсорпциони спектар *д* добили смо тако што смо уз сам објекат прислонили капилару 0,6 мм спољњег пречника кроз коју је истицао 0,05%-ни раствор метиленског плавог. У овом случају основни флуид вода није био обојадисан. И поред турбулентног режима ($c=21{,}05$ и $Re=3405$) кретања необојеног основног флуида, како у течности пред објектом тако и у течности дуж објекта, истекли фини млаз метиленског плавог оставио је обојен скоро праволиниски траг који се због дифузије плаве боје полако шири и слаби. Ово указује на постојање ламинарног подслоја и при турбулентном кретању флуида.

Углед *ђ* претставља атсорпциони спектар када се на површини налази некаква препрека која отежава свеже обо-

јеној течности да струји равномерно по целој површини. При ламинарном кретању $Re = 1200$, овај предмет као да баца „сенку“ иза себе која се на угледу опажа по слабије обојеној површини, ограничену јаче обојеним површинама, насталим због интензивнијег струјања или вртложења.

Као што се из изложеног види, предложеном атсорпционом методом добијају се као трајни документи „атсорпциони спектри“, непосредно и очигледни, као одраз збивања која се одигравају на самој површини објекта под утицајем трију фактора: брзине и режима кретања, дифузије и атсорпције. Имајући ово у виду предложена атсорпциона метода може да служи проучавању не само атсорпције као такве, него и дифузије и струјања, што се из ово неколико наведених примера може да наслути.

Извод

Проучавана је атсорпција под одређеним хидродинамичким условима. Ово је постигнуто тако што је атсорбенсу, силикагелу, дат облик геометриски простог тела и што су испитивања вршена у покретном флуиду – води — познате брзине и режима кретања. Атсорбенсу је дат одговарајући облик тако што је суспензија фино спрашеног силикагела и ацетонског раствора нитрат-целулозе, као лепка, прскањем нанета на одговарајући метални објекат. Вода је била хомогено обојена разблаженим раствором метиленског плавог, који се атсорбовао по гелу. По интензитету обојења и облику атсорбованих обојених површина на објекту, по „атсорпционом спектру“, сматрамо да се може да дође до квалитативних закључака како с обзиром на динамичку атсорпцију, тако и на феномене уско везане за њу: дифузију и струјање. Настале неравномерно обојене атсорпционе површине у хомогено обојеним течностима сматрамо да постају због нехомогености расподеле брзина око испитиваног објекта, односно због различите дебљине ламинарних слојева над атсорпционом површином, кроз које могу растворене честице једино дифузијом да прођу. Због те уске зависности између феномена динамичке атсорпције, дифузије и струјања ми видимо у изложеном испитивању нове методе за проучавање било којег од поменутих феномена.

Техничка Велика Школа, Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију

Примљено новембра 1949

SUMMARY

Adsorption Under Fixed Hydrodynamic Conditions

by

Slobodan Končar - Djurdjević

The investigations have been carried out regarding adsorption under fixed hydrodynamic conditions. This was accomplished by giving to the adsorbent (silica gel) a simple geometric shape and by carrying out the investigations in a moving fluid — water — ok known velocity and regime of fluid. The geometric shape to the atsorbent was given by spraying a suspension of finely divided silica gel on a corresponding metallic object, the acetone solution of nitrate of cellulose beeing used as joining medium. Water was homogenously coloured with dilute methylene blue solution which was adsorbed on the gel. Judging by the intensity of couloring, shape of the adsorbing surfaces on the metallic objects and the „adsorption spectra" we consider that definite qualitative conclusions can be made regarding to dynamic adsorptions as well as the phenomene closely connected with it, i. e. diffusion and flow. We consider that the obtained unequally coulored adsorption surfaces in the homogenously coloured fluids are the result of the heterogenous unequal distributions of velocities round the object under examination, i. e. the result of different thicknesses of the laminated layers above the adsorbing surface through wnich soluble particles can penetrate only by diffusion. Because of this close interdependence between phenomens of dynamic adsorption, diffusion and flow we consider that the our investigations offer new methodsf or the study of any of the mentioned phenomenon.

Faculty of Technology Belgrade,
The Institute of Physical Chemistry and Elektrochemistry

Received, november 1949

ЛИТЕРАТУРА

1) *Forschheimer:* Hydraulik S. 1930, Leipzig — Berlin, Verlag Teubner; 2) *H. S. Helle:* — Shaws: C. R. *132*, s. 1306 (1901); 3) *O. Reynolds:* Collecter Paper p. p. *51*, 105, 524; 4) *Buckingham:* Kolloid — Z *88*, 360 (1939); 5) *U. Schmischek:* C. 1934, I, 4185; 6) Handbuch der Naturwissenschaften, Zweite Auflage Bd. VIII, Jena (1933); 7) *Binnie:* Amer. Abstr. 1369[5] (1946); 8) *E. Hauser* u. *D. Dewey:* II, C. 1943, I, 1145; 9) *Ph. Ullyot:* Amer. Abstr. *41*, 3328a, (1947); 10) *R. Weller:* Amer. Abstr. 7169e, (1947);

11) *M. Pichot* et *Dupin:* C. R. 1079 (1931); C. Camichel, P. Dupin, M. Teissié-Solier, C. R. *185*, 1556 (1927); 12) D. R. P. 706 588: C. 1941, II, 1775; 13) *W. Dubs:* C. 1939, II, 3135; 14) *Juliette Roquet:* Amer. Abstr. 6449a, (1947); 15) *Hatschek:* Kolloid-Z *13*, 88 (1913); 16) *A. Lawrance:* Proc. Roy. Soc. London, Serie *A. 148*, 59 (1935); 17) Am. Abstr. 2495[9] (1943), 4295 t (1948); 18) *W. Toule* a. *T. Scherwood:* Ind. Engin. Chem. *31*, 457 (1939); 19) *Франк-Каменецкий:* Дифорузия и теплопередача в химической кинетике, (1947) Москва; 20) *H. L. Dryden:* Ind. Engin. Chem. *31*, 416, (1939);

21) loc. cit. под 2; 22) *W. Gray* and *H. Devies:* Raport A. R. C. No 10518, febr. 1947; *W. Gray:* Raport A. R. C. No 102, 33, (1947); 24) *A. Noyes* u. *W. Whitney:* Z. phys. chem. *23*, 689 (1897); 25) *Brunner:* Z. phys. Chem. *35*, 283, (1904); 26) *W. Nernst:* Z. phys. Chem. *47*, 52, (1904), *53*, 235, (1903); 27) cit. *Андаров, Бубен* и *Франк-Каменецкий:* Ж. физ. хим. *20*, 225 (1946); 28) cit. *Uchida* a. *Nakajama:* J. Soc. Chem. Ind. Japan *36*, 635; 29) *C. King* a. *M. Bravermann:* J. Am. chem. Soc. *54*, 1744, (1932); 30) cit. *Плешнев* и *Сосунов:* Ж. физ. хим. *13*, 901, (1939):

31) *A. Klesin:* Z. anorg. u. allg. Chem. *137*, 56, (1924); 32) *Г. А. Франк-Каменецкий:* Дифузия и теплопередача химической кинетике; Изд. Акад. Наук СССР. (1947 стр. 608); 33) loc. cit. под 9, стр. 62; 34) loc. cit. под 9, стр. 18; cit. *Гухман:* Физические основа теплопередачи О. Н. Г. И. 1934, *Кирпич, Михеев* и *Зигенсон:* Теплопередача О. Н. Г. И. 1940; 35) *I. Agar:* Electrode processes p. 26 Disc. of Faraday Soc. No I 1947; 36) *L. Robinson* a. *J. Drew:* J. Chem. Phys. *15*, 417, (1947); *Onsager* u. *Fuoss* (C. A. *27*, 1258); 37) *Ziemens:* Kolloid-Z. *106*, 218, (1944); 38) *F. Emich, E. Schally* u. *F. Nagl:* Kolloid-Z. *74*, 113, (1936); 39) *H. Antweiler:* Z. Elektrochem. *44*, 719, (1938); 40) *H. Rögener:* Kolloid-Z. *105*, 110, (1944);

41) cit. под 14a; 42) *A. Dobrovsky:* Kolloid-Z. *106*, 87, (1943); *105*, 149, (1944); 43) *W. H. Patrick:* Kolloid-Z. *72*, 109, (1935); *S. Veil:* C. 1932 I 1639; 44) *A. Dobrowsky:* Kolloid - Z. *105*, 56 (1944); 45) *W. Wolkowa:* Kolloid-Z. 66, 292, (1934); C. 1928, I, 2491; 46) *G. Hartley* a. *J. Crank:* Trans Faraday Soc. XLV, 801, (1949); 47) *Eucken-Jacob:* Der Chemie — Ingenieur Bd. III 1 Teil; Leipzig Ak. Verl. Ges.; 48) *A. Dobrowsky:* Kolloid-Z. *109*, 137, (1944); 49) *F. Krezil:* Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, Akad. Verl. Leipzig 1931 s. 134; 50) *C. L. Mantell:* Adsorption: Mc. Graw - Nill, New-York — London 1945;

51) *A. Tiselius:* Kolloid-Z. 105, 101 и 177, (1944); 52) *N. A. Schilow, L. Lepin* и *S. Wasnessenski:* C. 1930 I (348); 53) *E Wicke:* Kolloid-Z. *93*, 128 (1940); 54) *G. W. Land:* Ind. Engin. chem. *34*, 1078, (1942); 55) *Wo. Ostwald:* Kolloid-Z. *69*, 264, (1934); 56) *O. Ruff* u. *Luft:* C. *1928*, I, 2491; 57) *E. Hausen* u. *C. Frosch:* C. *1937*, II, 440; 58) *A. Frey Wyssling:* Helw. Chem. Acta *19*, 900, (1936); 59) *P. Emmet:* Amer. Abstr. 3989[1], 1945, *W. Harkins* a. *G. Jura:* J. Amer. chem. Soc. *66*, 1944, 1366; *S. Brunauer, P. Emmet* a. *E. Tellor:* J. Amer. chem. Soc. *60*, (1938), 309; *J. Duncan:* Trans. Faraday Soc. XLV (1949) 879; 60) *L. Imre:* Kolloid-Z. *99*, 19, 147, cit. *F. Paneth:* Z. Elektrochemie *28*, (1922) 113;

61) *A. Kousche* u. *N. Ruska:* Kolloid - Z. *89*, (1939) 21; 62) *G. M. Swab* u. *H. Schnitt:* Angew. Chem. *45* (1932) стр. 341; 63) *J. Gicklkom, R. Fürth* u. *O. Bluh:* C. 1927, I, 41; 64) *R. Fürth:* C. 1927, I, 243; 65) *H.*

Freundlich: Kapillarchemie Bd. I, Akad. Verlag, Leipzig 1930; 66) *I. Langmur:* J. Amer. chem. Soc. *40*, 1361 (1918); 67) *H. Freundlich:* Kapillarchemie, стр. 175, Bd. I; 68) *M. Dubinin:* C. *1930*, II, 1961; *L. Gurwitch:* C. 19, *12*, II, 795; 69) *R. Lorenz* u. *E. Wiechbank:* C. 1924, II, 1427; 70) *E. Weyd* u. *E. Wicke:* Kolloid-Z. *90*, 156, (1940); *E. Wiecke:* Kolloid-Z. *93*, 129, (1940); *E. Wicke* u. *R. Kallenbach:* Kolloid-Z. *97*, 135, (1941);

71) *G. Damköhler:* Z. Elektrochem. *31*, 488 (1925); *43*, 1,8 (1937); *44*, 240 (1938); *G. Damköhler* u. *Deleker:* Z. Elektrochem. *44*, 193 (1938); 72) *C. Кончар-Ђурђевић:* Гласник Хемиског друштва: *12*, 129 (1947); 73) *F. Krezil:* Herstellung von Kieselsäuregel, Kolloid-Z. Bd. 77, 146, (1936); 74) *Wil. Bachmann:* Z. anorg. allgem. Chemie, *100*, (1917), 53; 75) *Wo. Ostwald:* Kolloid-Z. *66*, 211 (1934).

О растварању гвожђа у перхлорној киселини

од

Александра Леко и Велимира Цанића

Познато је, да је перхлорна киселина у воденом раствору врло постојана. Супротно случају изоморфне перманганове киселине, на слободну перхлорну киселину у воденом раствору не реагује водониксупероксид чак ни при дужем кувању.[1])

Перхлорна киселина се у многим случајевима квантитативно одређује на тај начин, што се најпре редукује у хлороводоничну киселину. За ту редукцију предлагана су многа различита редукциона средства, што је знак, да се перхлорна киселина прилично опире редукцији.

Као добро редукционо средство показао се по *Sjollema*-и[2]) ферохидроксид, док је по *Hendrixson*-у[3]) перхлорна киселина према металном гвожђу исто тако индиферентна, као и према већини редукционих средстава. По *Rothmund*-у[4]) перхлорат-јон се чак ни после дужег кувања не даје редуковати с обичним редукционим средствима, као што су сумпораста киселина, јодид-јон, феро-јон, цинк, амалгам натријума итд. Метали који развијају водоник показали су се без дејства. По *K. Scharrer*-у[5]) на перхлорат у раствору закисељеном азотном киселином магнезијум је скоро без дејства.

С обзиром на ове чињенице нама је изгледало, да би било од интереса детаљније испитати растварање метала у перхлорној киселини. Зато смо у овом раду покушали да испитамо процес растварања гвожђа у перхлорној киселини разне концентрације, мерећи количину ослобођеног водоника и количине феро-јона и фери-јона у заосталом раствору. Апаратура с којом су вршени огледи састојала се из суда, у којем је вршено растварање, а кроз чији је запушач про-

лавила цев за довођење угљендиоксида, стаклени штапић помоћу којег је комадић гвожђа могао бити у датом тренутку урођен у киселину, цев за одвођење гасова, која је била спојена за азотометар, и термометар. Пошто се из целе апаратуре истерао ваздух, гвожђе је спуштано у киселину и ослобођен водоник хватан у азотометар, напуњен 30%-ним раствором калијумхидроксида. Феро-јон је одређиван са 1/10 *n* $KMnO_4$.

Већ са 5%-ном перхлорном киселином, после растварања гвожђа у њој, реакција на хлориде је врло јасна; знак да је настала слаба редукција перхлорне киселине. Присуство фери-јона није се могло констатовати. Са 10%-ном киселином слика се углавном не мења. Водоника је нађено 81% од теориски израчунате количине, док фери-јони се нису још стварали. И са 20%-ном киселином постају само феро-јони. Количина водоника смањује се на 70%. Хлорид-јона нађено је гравиметриским путем 18% од теориски израчунате количине. Са даљим повећањем концентрације перхлорне киселине смањује се количина водоника, а у раствору почињу да се јављају фери-јони. Тако растварајући се у 30%-ној киселини гвожђе даје позитивну реакцију на фери-јоне, а у 40%-ној киселини количина фери-јона износи већ 2,8% од употребљене количине гвожђа, док количина водоника пада на 60% од теориски израчунате. Са 50%-ном киселином количина фери-јона пење се на 7%, док водоник пада на 50%. Повишујући даље концентрацију, настаје нагла промена, тако да у 60%-ној киселини гвожђе се раствара дајући само фери-јоне, док се количина водоника креће од 21 – 30%. Ова нагла промена се дешава када се од 58%-не киселине пређе на 60%-ну. Док се у 58%-ној киселини гвожђе раствара тако, да се половина од растворене количине налази у облику феро-јона, а половина у облику фери-јона, дотле се у 60%-ној гвожђе раствара дајући само фери-јоне.

Ми нисмо овом приликом испитивали утицај температуре, већ смо радили увек на приближно 100° C, јер је под тим условима оглед трајао од 2 до 2 и по часа. На нижим температурама растварање је тако споро, да много отежава тачно одређивање водоника.

Испитивања су у току, да би се механизам реакције растварања детаљније објаснио.

Извод

При растварању гвожђа у перхлорној киселини може се већ са 5%-ном киселином констатовати стварање хлорида као знак редукције перхлорне киселине.

Количина водоника, која се ослобађа при овом растварању опада с повећавањем концентрације. Нагао пад се дешава, када се од 58%-не киселине пређе на 60%-ну.

Гвожђе се раствара у облику феро-једињења, све док концентрација киселине не пређе 40%. Са повећањем концентрације количина феро-јона опада, тако да у 58%-ној киселини однос феро-јона према фери-јонима износи 1 : 1. У 60%-ној киселини целокупна количина растворено гвожђа налази се у фери-облику.

Техничка Велика школа у Београду
Хемиско-технички завод Примљено октобра 1949 г.

SUMMARY

On the Dissolution of Iron in Perchloric Acid

by
A. M. Lecco and V. D. Canić

By dissolving iron in 5% perchloric acid one can prove the presence of chlorides as an indication of the reduction of perchloric acid.

The amount of liberated hydrogen decreases with the increase of acid concentration. The rapid drop occurs by passing from 58% to 60% of acid concentration.

Up to the concentration of 40% iron dissolves as ferrous compounds. With the increase of acid concentration ferric ions appear and at the concentration of 58% there are as many ferrous as ferric ions. In 60% perchloric acid all iron dissolves as ferric salt.

Faculty of Technology, Belgrade,
Chemical Technical Institute Received, October, 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) *Tanatar*, B. *32*, 1013 (1899);
2) *B. Sjollema*, Z. anorg. Ch., *42*, 127 (1904);
3) C *1904 II*, 1167;
4) *V. Rothmund*, Z. anorg. Ch. *62*, 108 (1909);
5) *K. Scharrer* B. *59*, 2747 (1926).

О растварању цинка у смеши азотне и сумпорне киселине

од

Александра Леко и Слободана Радосављевића

На основу резултата добијених при нашим ранијим испитивањима[1]) чинило нам се да имамо довољно разлога да претпоставимо, да се ово растварање врши на два разна начина истовремено, да постоји истискивање водоника цинком, који шаље позитивне јоне у раствор и да се врши непосредна редукција азотне киселине дејством метала. Да ли ће се једна од ових паралелних реакција вршити у већој или мањој мери од друге, зависи од неколико чињеница, као од количине узетог цинка, од облика површине метала, од концентрације киселине, од температуре и т. сл. Да бисмо добили јаснију слику о појавама при растварању метала у азотној киселини, сматрали смо да би било од интереса пореметити однос концентрације водоничних јона према концентрацији нитрат јона, односно према концентрацији азотне киселине. Зато смо извршили огледе растварања цинка у различним смешама азотне и сумпорне киселине.

У овим нашим првим ориентационим огледима радили смо са ~ 10%-ном и ~ 25%-ном сумпорном киселином, којој смо додавали разне количине азотне киселине. Смешу, коју смо на пр. добили мешањем 20 мл 10%-не азотне са 10 мл 50%-не сумпорне киселине означавали смо у овом нашем раду као ~ 5%-на азотна киселина у ~ 25%-ној сумпорној киселини, не улазећи за сада у тачније одређивање концентрације како сумпорне тако и азотне с обзиром на евентуалне хемиске реакције између ових двеју киселина. За добијање смеше коју смо означили као ~ 0,5%-ну азотну у ~ 10%-ној сумпорној узимали смо 15 мл 2%-не азотне и 45 мл 13%-не сумпорне киселине итд. Испитивања су вршена са истом

апаратуром, а анализе вршене по истим методама као и у ранијим радовима. Резултати су сложени у таблици 1.

При растварању цинка у смеши 0,5%-не азотне киселине у 10%-ној сумпорној киселини реакција истискивања водоника преовлађује, и у контакту с платином око 42% цинка дају гасовити водоник, а око 44% цинка одговарају амонијаку. Карактеристична је појава хидроксиламина, који је у огледу са платином доказан квалитативно у траговима, док се у огледу без платине створио у количинама, које одговарају 2 – 5% цинка. Појава хидроксиламина је још један доказ више померања реакције у смислу истискивања водоника, јер би азотаста киселина, која постаје у паралелној реакцији, реаговала одмах са хидроксиламином, дајући N_2O, чије присуство у овом случају није могло бити доказано. Али већ при растварању цинка у 2%-ној азотној киселини и 10%-ној сумпорној, азотаста се киселина поново појављује, што значи да се реакција редукције дешава у већој мери но у случају са 0,5%-ном азотном киселином. Може се рећи да присуство сумпорне киселине у овом случају није од великог утицаја, јер се процес растварања цинка по количинама главних продуката (водоника, амонијака и азотасте киселине) не разликује много од процеса растварања цинка у чистој 2%-ној азотној киселини.

Ни са 5%-ном азотном киселином у 10%-ној сумпорној не осећа се нарочити утицај сумпорне киселине. На први поглед велика разлика између количина N_2O нађених при растварању цинка у чистој 5%-ној азотној киселини (16%) и у смеши са сумпорном киселином (5%) објашњава се бољим контактом са платином, која изазива брзо издвајање гасовитог водоника, те према томе смањује могућност стварања хидроксиламина, који би са азотастом киселином дао N_2O. Иста слика понавља се и са 10%-ном азотном киселином у 10%-ној сумпорној, т. ј. разлике се могу објаснити бољим контактом са платином. Према томе можемо закључити, да 10%-на сумпорна киселина нема нарочитог утицаја на растварање цинка у 2%-ној, 5%-ној и 10%-ној азотној киселини. Једино у случају 0,5%-не азотне киселине у 10%-ној сумпорној осећа се утицај повећане концентрације водоничних јона.

Што се тиче испитивања процеса растварања у смешама од 25%-не сумпорне киселине и 0,5%-не одн. 2%-не

азотне киселине, то овде нису рађени упоредни огледи са платином и без контакта платине, јер нахватани сулфат цинка по површини метала није доозвољавао добар контакт с платином, тако да резултати ових огледа не би могли да нам послуже за упоређење са одговарајућим огледима растварања у 10%-ној сумпорној киселини. У случају веће концентрације азотне киселине (5%-не и 10%-не) стварање сулфатног слоја онемогућено је великом брзином реакције, па је контакт са платином био много бољи. Огледи нису рађени на ниским температурама због спорости реакције и јачег таложења сулфата цинка по површини метала.

Овде треба истаћи да се са 0,5%-ном и 2%-ном азотном киселином издваја гасовити водоник и без контакта са платином, што се објашњава великом концентрацијом водоничних јона и малом концентрацијом азотне киселине, тако да азотна киселина није у стању да утроши целокупну количину издвојеног водоника. Али са 5%-ном и 10%-ном азотном киселином имамо већ познату појаву да се у контакту са платином развија гасовити водоник, док се без платине сав водоник утроши на редукцију азотне киселине. Ако извршимо упоређење одговарајућих огледа са 10%-ном и и 25-ном сумпорном киселином онда запажамо ово: са 0,5%-ном азотном киселином констатује се повећање количине азотасте киселине, која се не доказује као таква, већ се услед реакције са хидроксиламином појављује N_2O. Количина хидроксиламина је толика, да један део остаје неразложен (око 4%), док у смеши са 10%-ном сумпорном киселином имамо свега око 3,5%, а N_2O се уопште не појављује. Из тога закључујемо, да је у овом случају реакција редукције азотне киселине у азотасту јаче испољена. Упоређивањем огледа растварања у смеши од 2%-не азотне киселине и 10%-не сумпорне киселине са огледима растварања у азотној киселини исте концентрације, али растворене у 25%-ној сумпорној киселини можемо констатовати, да у другом случају хидроксиламин преовлађује толико, да се скоро целокупна количина азотасте киселине утроши дајући N_2O, што потврђује малопре изнето мишљење: да је концентрација водоникових јона велика, а концентрација азотне киселине мала, тако да још увек преовлађује реакција истискивања водоника металом. Огледи са 5%-ном азотном киселином у 25%-ној сумпорној показују, да се стварају

мање количине хидроксиламина него азотасте киселине; са 10%-ном азотном киселином у 25%-ној сумпорној ово је још јаче изражено.

Ако упоредимо количине амонијака добијене у првој серији огледа (10%-на H_2SO_4) са количинама добијеним у другој серији (25%-на H_2SO_4), видимо да су у другом случају количине амонијака много веће, што такође говори у прилог да реакција истискивања водоника преовлађује над реакцијом директне редукције азотне киселине, да се дакле испољава утицај веће концентрације водоникових јона.

У наставку ових огледа покушано је, да се на исти начин изврше испитивања и са смешама киселина, за које би се узела сумпорна киселина јаче концентрације (50%). Међутим, већ у првим огледима приметили смо појаву мрких пара (NO_2). Досадањи ток наших анализа није предвиђао и одређивање NO_2. Потребно је због тога променити донекле начин наших досадањих метода анализирања. То ће бити предмет наших будућих испитивања. Ипак сматрамо да већ сада можемо изнети извесне претпоставке у вези појаве NO_2.

Смеше 5%-не и 10%-не азотне киселине са 50%-ном сумпорном дају при растварању цинка јасну реакцију на NO_2; суд у којем се врши растварање бива испуњен јасно видљивим мрким парама, иако је рађено у струји CO_2 и ваздух био потпуно истиснут. Констатовали смо, да се при растварању цинка обавијеног платинском жицом јавља већа количина NO_2 (судећи по интензитету боје, а и по томе што се боја већ после неколико минута растварања цинка јасно појавила), него када се ради без контакта са платином. Ова нас појава наводи на ову мисао: познато је, да се азотна киселина растворена у сумпорној киселини дисосује према једначини [2]):

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+.$$

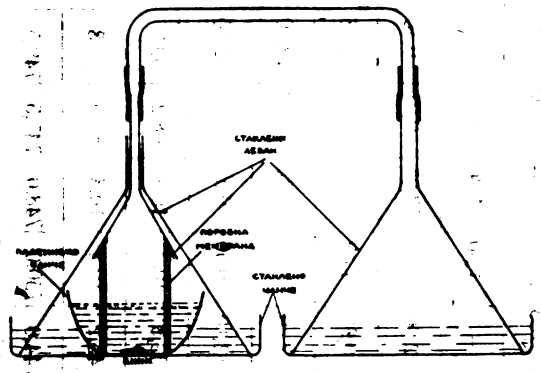
Имајући ово у виду, ми бисмо могли замислити, да се појава NO_2 може претставити једначином:

$$Zn + 2\,NO_2^+ = Zn^{++} + 2NO_2$$

Улога платине може се овде упоредити са улогом платине при издвајању гасовитог водоника, када се цинк, обавијен платинском жицом, раствара у азотној киселини. Тамо се један део водоника издваја као такав, а други део троши

на редукцију; овде се један део издваја као мрки гас, а други део даје азотну и азотасту киселину.

Да бисмо поткрепили претпоставку, да платина помаже прелаз NO_2^+ у NO_2, извели смо овај квалитативан оглед: слично огледу, који смо извели за доказивање дејства платине на издвајање гасовитог водоника,[2]) ми смо у платинску шољу, у којој је био учвршћен порозни цилиндар, сипали смешу 5%-не, одн. 10%-не азотне киселине и 50%-не сумпорне киселине. Платинска шоља налазила се у стакленом суду за кристализацију, у којем се налазила вода са нешто



Сл. 1

мало раствора *m*-фенилендиамина. Порозни цилиндар је преко два левка и гуменог црева спојен са другим стакленим кристализационим судом, у коме се такође налазила вода са нешто *m*-фенилендиамина. Да би се спречило растурање гасовитог NO_2, који би по нашој претпоставци требало да се развија у платинском суду ван порозног цилиндра, ми смо једним великим левком изоловали простор изнад овог дела платинске шоље. Овај левак замочен је у исти кристализациони суд, у којем се налазила платинска шоља (сл. 1).

По убацивању комадића цинка у порозни цилиндар овај буде херметички затворен малим левком намазаним дебелим слојем вазелина, а оба велика левка замочена у кристализационе судове. Већ после кратког времена запажено је јасно обојење раствора, који је био у вези са спољним делом платинске шоље; знак, да се на платини неутралисао NO_2^+-јон и да је NO_2, као мање растворан у овој смеши киселина, делом изишао као гас и дошао у додир са разблаженим

Таблица 2

Огледом добијени бројеви, из којих су израчунати резултати изнети у табл. 1

ОГЛЕД	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Количина *Zn* у *gr.*	0,0602	0,0615	0,0720	0,0987	0,0780	0,0765	0,0692	0,0748	0,0752	0,0743	0,0842	0,0798	0,0694	0,0732	0,0802
Утрошено 0,1 *n* $KBrO_3$ у *ml*	—	—	—	—	—	—	1,30	1,30	—	—	0,97	1,00	2,58	2,75	0,90
Утрошено 0,01 *n* *HCl* у *ml*	10,16	10,20	24,07	31,00	11,80	12,00	15,70	17,25	9,01	9,40	11,94	11,25	13,3	13,95	11,32
Утрошено 0,1 *n* $KMnO_4$ у *ml*	—	—	—	—	0,94	0,90	1,42	1,70	0,62	0,66	1,54	1,50	2,00	1,85	1,05
Добијена кол. гаса у *ml*	10,45	10,60	0,60	0,80	12,50	12,50	1,80	1,75	13,10	13,00	11,70	11,10	1,90	2,10	11,25
После апсорпције у алкохолу	10,45	10,60	0,60	0,80	12,10	12,10	0,50	0,50	12,90	12,70	10,80	10,30	0,35	0,35	10,85
Додат ваздух до у *ml*	60,6	62,4	5,2	6,5	65,0	62,3	10,2	10,8	68,2	59,2	55,4	60,2	10,3	11,2	58,4
После експлозије *ml*	45,7	47,4	5,2	6,5	48,0	45,2	10,2	10,8	50,9	41,8	40,5	45,9	10,3	11,2	43,7
Барометарско стање *mm Hg*	747,5	750	750,2	750,0	747,5	744,0	750,0	748,0	747,5	749,5	750,0	751,5	752,5	751,0	756,5
Температура ваздуха	25°C	27°C	22°C	21°C	25°C	24°C	24°C	24°C	25°C	27°C	27°C	24°C	25	24°C	22°C
Количина Cu_2O у *gr.*	Квалит. налаз	Квалит. налаз	0,0011	0,0037	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Огледом добијени бројеви, из којих су израчунати резултати изнети у табл. 1

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
0,0835	0,0756	0,0823	0,1568	0,1093	0,0735	0,0692	0,0658	0,0681	0,0969	0,0815	0,0832	0,0902	0,0703	0,0925	0,0540	0,0714	0,0960	0,0964
0,84	1,50	1,55	7,52	5,00	1,05	1,00	—	–	–	–	1,40	1,50	–	0,37	1,15	1,55	0,69	0,80
11,55	9,60	10,15	29,76	20,85	9,60	9,50	20,19	20,73	29,37	24,64	22,46	24,50	22,32	29,10	12,93	17,40	23,25	23,64
1,02	2,14	2,40	6,00	4,35	1,20	1,30	—	–	0,15	0,13	0,40	0,50	0,28	0,30	0,28	0,42	0,54	0,55
12,10	11,10	11,95	3,80	2,40	11,80	10,60	2,60	2,80	2,00	1,70	5,45	5,50	0,90	1,30	3,60	4,15	2,75	2,80
11,70	10,60	11,30	0,90	0,40	11,20	10,10	2,30	2,50	1,10	0,85	4,95	4,80	0,30	0,50	2,80	3,05	0,85	0,80
62,8	57,3	65,2	12,2	10,3	60,2	51,2	18,0	14,7	12,6	8,2	20,2	22,2	3,2	3,8	22,4	15,8	5,2	5,4
47,0	42,4	49,2	12,2	10,3	44,1	36,6	14,6	11,3	11,2	7,15	12,9	15,3	3,2	3,8	18,3	11,45	5,2	5,4
751,0	750,0	751,5	747,5	747,6	748,5	750,0	752,5	751,0	752,5	750,0	751,5	747,5	751,0	747,5	748,5	747,5	752,5	749,4
21°C	27°C	24°C	26°C	25°C	24°C	24°C	25°C	24°C	25°C	24°C	24°C	25°C	26°C	27,5°C	23°C	26°C	26,2°C	26,8°C
—	–	—	—	–	–	–	0,0026	0,0015	0,0045	0,0030	–	—	–	–	–	–	–	–

Табли

Смеша HNO_3+

Оглед	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрација	0,5% са Pt		0,5% без Pt		2% са Pt		2% без Pt		2% са Pt	
Температура	24 – 26°C		24 – 26°C		24 – 26°C		24 – 26°C		– 4,5°C	
Zn (H_2)	42,52	41,61	–	–	37,30	38,36	–	–	39,55	40,00
Zn (HNO_2)	траг	траг	траг	траг	3,94	3,84	6,70	7,43	2,68	2,90
Zn (NO)	траг	траг	траг	траг	траг	траг	5,11	4,73	траг	траг
Zn (N_2O)	–	–	–	–	5,28	5,38	19,5	17,30	3,42	4,13
Zn (N_2)	10,91	12,48	10,91	10,66	13,20	11,78	9,37	8,65	22,26	18,96
Zn (NH_2OH)	траг	траг	2,09	5,23	–	–	–	–	–	–
Zn (NH_3)	44,13	43,47	87,42	82,13	39,56	41,02	59,33	60,30	31,33	33,08
Збир	97,56	97,56	100,42	98,02	99,28	100,38	100,01	98,41	99,24	99,07

Смеша HNO_3+ ~

Оглед			23	24			25	26		
Конц. и темп.			0,5% без Pt				2% без Pt			
Zn (H_2)			8,90	8,58			2,54	2,22		
Zn (HNO_2)			траг	траг			0,50	0,51		
Zn (NO)			–	–			–	траг		
Zn (N_2O)			4,72	4,58			9,63	10,82		
Zn (N_2)			траг	4,58			2,00	2,38		
Zn (NH_2OH)			5,62	3,01			6,36	5,04		
Zn (NH_3)			80,23	79,60			79,26	79,06		
Збир			99,47	100,35			100,29	100,03		

ч а 1

~ 10% H_2SO_4

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
5% ca Pt		5% без Pt		5% ca Pt		10% ca Pt		10% без Pt		10% ca Pt	
24 – 26°C		24 – 26°C		+ 7,5°C		24 – 26°C		24 – 26°C		– 10°C	
30,24	31,12	–	–	32,18	33,16	33,68	34,07	–	–	37,70	36,19
5,98	6,14	9,42	8,26	4,28	4,0	9,25	9,65	12,51	13,01	5,33	6,14
3,14	3,41	10,12	10,23	3,05	2,74	5,40	5,19	13,06	12,45	3,89	3.93
10,94	10,19	23,15	24,85	5,25	5,02	6,77	8,31	18,87	18,85	8,45	7,50
12,91	12,22	6,53	6,21	17,24	18,08	11,00	10,39	5,23	4,71	8,81	8,46
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
37,08	36,87	50,11	49,84	36,91	36,17	33,21	32,65	49,63	49,88	34,11	35,90
100,29	99,95	99,33	99,39	98,91	99,17	99,31	100,26	99,30	98,90	98,33	98,12

25% H_2SO_4 (24 – 26°C)

27	28	29	30			31	32	33	34		
5% ca Pt		5% без Pt				10% ca Pt		10% без Pt			
15,19	13,13	–	–			13,25	10,36	–	–		
1,57	1,81	1,30	1,06			1,69	1,92	1,84	1,89		
4.58	4,52	трат	1,09			5,80	5,91	1,95	2,26		
6,25	7,99	8,79	8,80			15,42	15,72	20,32	21,25		
1,56	2,85	5,49	6,81			1,20	2,68	11,39	10,63		
–	–	–	–			–	–	–	–		
70,59	71,03	83,03	82,27			62,62	63,73	63,33	64,13		
99,74	101,33	98,61	100,03			99,98	100,32	98,83	100,16		

раствором *m*-фенилендиамина. Раствор у другом кристализационом суду обојио се слабо тек после неколико дана.

Овај оглед показује да би било од великог интереса, да се одреди електродни потенцијал NO_2^+-јона; можда би се на тај начин могло објаснити, зашто се сребро раствара у азотној киселини, а злато не.

Извод

Да би се потврдила претпоставка о паралелним реакцијама при растварању цинка у азотној киселини (истискивање водоника и непосредна редукција киселине металом) покушано је да се поремети однос концентрације водоничних јона према концентрацији NO_3^--јона и азотне киселине. У овом раду ово је учињено додатком сумпорне киселине разне концентрације. Испитиване су смеше ~ 0,5%-не, одн. ~ 2%-не, одн. ~ 5%-не, одн. ~ 10%-не азотне киселине са ~ 10%-ном, одн. ~ 25%-ном сумпорном киселином и квалитативно смеше 5%-не одн. 10%-не азотне киселине са ~ 50%-ном сумпорном киселином.

Смеше из 2%-не, одн. 5%-не, одн. 10%-не азотне киселине са 10%-ном сумпорном киселином нису показале неку упадљивију разлику у односима продуката редукције азотне киселине од односа продуката редукције посталих при растварању цинка у чистој азотној киселини. Само у случају 0,5%-не азотне киселине у 10%-ној сумпорној киселини показао се утицај повећане концентрације водоничних јона на тај начин што се међу продуктима редукције налазио и хидроксиламин.

Смеше поменутих концентрација азотне киселине са 25%-ном сумпорном киселином показују утицај повећане концентрације водоничних јона, што се испољава великом количином амонијака.

Извршен је квалитативан оглед доказивања NO_2^+-јона и његовог лакшег разелектрисавања на платини.

Ови огледи потврђују, по нашем мишљењу, претпоставку, да се растварање цинка у азотној киселини врши по двема паралелним реакцијама:

1) $Zn + 2H^+ = Zn^{++} + H_2$ и

2) $Zn + 2NO_2^+ = Zn^{++} + 2NO_2$ (или код разблажене киселине други начин непосредне редукције азотне киселине).

Техничка велика школа у Београду

Хемиско-технички завод

Примљено новембра 1949

SUMMARY

On the Dissolution of Zinc in Nitric-Sulphuric Acid Mixtures

by

Alexander Lecco and S. Radosavljević

In our earlier papers we have concluded that zinc dissolves in diluted nitric acid with the liberation of hydrogen:

$$Zn + 2H^+ = Zn^{++} + H_2$$

and simultaneous by reducing nitric acid

$$Zn + HNO_3 = ZnO + HNO_2.$$

We have now attempted to alter the rate of concentration of H^+ to the concentration of HNO_3 in order to prove the parallelism of the two reactions above. We therefore dissolved zinc in nitric-sulphuric acid mixtures (0,5%, 2%, 5% and 10% HNO_3 respectively in 10% H_2SO_4; and 0,5%, 2%, 5% and 10% HNO_3 respectively in 25% H_2SO_4) and found that only with 0,5% HNO_3 in 10% H_2SO_4 the influence of the increased concentration of H^+ can be noticed while the other mixtures in 10% H_2SO_4 do not show whatever noteworthy influence. In the mixtures with 25% H_2SO_4 zinc dissolves greatly by liberating hydrogen and the amount of the produced nitrous acid is small.

If the concentration of H_2SO_4 is much larger (50%), the brown gas NO_2 appears. In contact with platinum the amount of NO_2 is larger and we presume that platinum accelerates the reaction

$$Zn + 2\,NO_2^{+} = Zn^{++} + 2\,NO_2 .$$

Faculty of Technology, Belgrade,
Chemical Technical Institute

Received, November, 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) Гл. Хем. друштва, *12*, 32 (1947); *13*, 90 (1948); *14*, 47 (1949);
2) J. chem. Soc. *1946*, 869; J. chem. Soc. Ind. *66*, 288 (1947); Chim. & Ind. *61*, juin 1949;
3) Гл. Хем. друштва *14*, 47 (1949).

Редукција глицерида помоћу литијум-алуминијум-хидрида

од

В. М. Мићовића и М. Љ. Михаиловића

Глицериди су раније редуковани у алкохоле по методи *Bouveault*-а и *Blanc*-а.

Тако је *S. Kawai*[1]) помоћу натријума, толуола и амилалкохола редуковао неке природне глицериде (уље танг, ланено уље и уље од сардине) у смесу одговарајућих незасићених алкохола с просечним приносом од 45%.

В. М. Мићовић и Ђ. Стефановић[2]) су помоћу натријума и апсолутног алкохола редуковали како синтетичке (трипалмитин и триолеин) тако и природне триглицериде (маслиново уље, свињску маст, рибље, чаулмугрово и рицинусово уље) у одговарајуће алкохоле с приносом који се кретао од 60 – 90%. Двогубе везе код триглицерида са незасићеним киселинама остајале су непромењене.

G. Jacini и *P. Chiesa*[3]) су с успехом применили за редукцију неких природних триглицерида (маслиново, ланено и рицинусово уље) било један *(S. Kawai)* било други начин рада *(Мићовић-Стефановић)*.

G. Darzens[4]) је редуковао помоћу амилалкохола и натријума ароматичне триглицериде (триглицериде фенил-сирћетне, фенил-пропионске и циметне киселине). При редукцији триглицерида фенил-сирћетне киселине добио је фенил-етилалкохол с приносом од 70 – 75% у чистом производу. Триглицерид циметне киселине дао је фенил-*n*-пропилалкохол. Дакле, у овом случају *хидрогенизована је двогуба веза.*

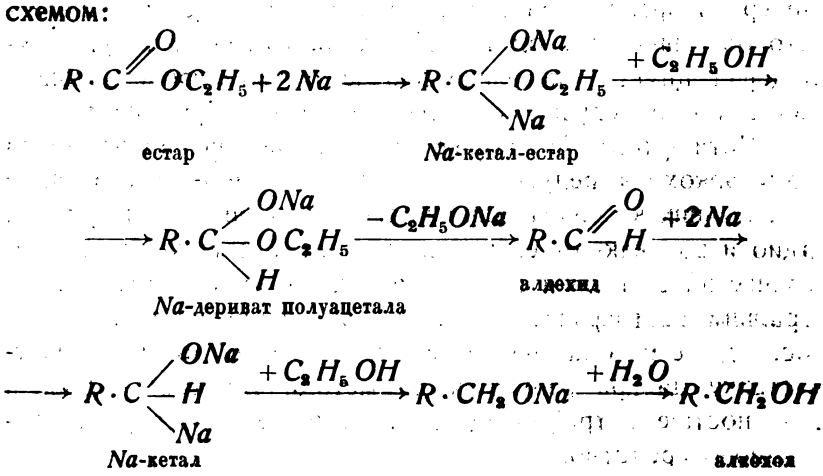
Исти аутор[5]) је у новије време помоћу натријум-хидрида и амилалкохола редуковао, поред других естара, глицериде алифатичних киселина, али не наводи са којим је глицеридима радио и под каквим експерименталним условима, једино напомиње да се велики део амилалкохола може заменити неутралним растварачем као толуолом, ксилолом итд. Аутор мисли да је на овај начин експериментално потврдио претпоставку да при редукцији по методи *Bouveault – Blanc*-а прво постаје натријум-хидрид, који затим дејствује као редукционо средство.

V. L. Hansley[6]) је проучавао редукцију естара по методи *Bouveault – Blanc*-а и нашао да се естри виших масних киселина могу, практично узев, квантитативно редуковати у одговарајуће алкохоле. При ранијем начину редукције употребљаван је вишак алкохола и натријума, а аутор употребљава теориску количину алкохола и натријума (незнатан вишак од 5%) и ради у неком индиферентном растварачу. Као алкохоле узима: апсолутни етилалкохол, бутилалкохоле (*n*-, изо- и терц.-), амилалкохоле (терц. и метил-изобутилкарбинол), цетил-алкохол и метил-хексалин (смеса *o*-, *m*- и *p*-хексахидрокрезола), а као растваваче: ксилол, толуол, диметил-гликол-етар, диетил-гликол-етар, апсолутни алкохол. На овај начин он је редуковао естре (метил-, етил-, изобутил-) виших засићених и незасићених киселина, као и разноврсне природне глицериде (ланено, репичино, памуково, рицинусово, рибље и палмово уље, уље од кокосова ораха, од палмова семена, menhaden и tung [„кинеско дрвено уље"], говеђи лој, китову маст [spermaceti], какаово масло и др.). Приноси су 85 – 95%. Двогубе везе при овим редукцијама се не хидрогенизују, сем код tung-уља: једна од три коњуговане двогубе везе елеостеаринске киселине се хидрогенизује.

Глобална реакција ове рудукције могла би се, на пр. за етил-палмитат, изразити овако:

$$C_{15}H_{31}\cdot CO_2C_2H_5 + 4\,Na + 2\,C_2H_5OH =$$
$$= C_{15}H_{31}CH_2ONa + 3\,C_2H_5ONa,$$

Сам механизам реакције је сложен и може се претставити схемом:



Насупрот, даклe, *Darzens*-у, по коме прво постаје натријум-хидрид који затим врши редукцију, *Hansley* мисли да се натријум прво адира на естар, па затим наизменичним дејством алкохола и натријума постају интермедијарна једињења, а као крајњи производ добива се натријум-алкохолат који с водом даје алкохол.

Откада су *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.* и *H. I. Schlesinger* први добили литијум-алуминијум-хидрид и указали на његове значајне редукционе особине, овај реагенс је примењен за редукције читавог низа органских супстанци.[7])

Преимућства литијум-алуминијум-хидрида над осталим редукционим средствима углавном су ова:

1) што је стабилан на обичној температури;
2) што се лако раствара у етру;
3) што му је молекулска тежина релативно мала (38), а грам-молекул ослобађа 2 грам-молекула водоника;
4) што се редукције врше брво и глатко на обичној температури;
5) што се може применити за најразноврсније редукције;
6) што даје врло добре приносе;
7) што се двогубе везе обично не редукују (в. даље);
8) што за редукцију није потребна никаква нарочита апаратура.

При редукцији естара незасићених киселина по *Bouveault-Blanc*-овој методи двогубе се везе обично не хидрогенизују кад се не налазе у α, β – положају према карбоксилној групи. То су још констатовали сами аутори ове методе. Као што је поменуто, двогуба веза се код циметне киселине хидрогенизује, као и једна од три коњуговане двогубе везе код елеостеаринске киселине при редукцији одговарајућих глицерида.

При редукцији литијум-алуминијум-хидридом двогубе везе се обично не хидрогенизују: кротон-алдехид, даје кротон-алкохол, метилолеат – олеинол, сорбинска киселина – сорбил-алкохол *(R. F. Nystrom* и *W. G. Brown)*, етилестар β-јонилиден-сирћетне киселине при редукцији на 0° даје одговарајући алкохол *(N. A. Milas)*, етилестар киселине која одговара витамину А, редукован на – 60°, даје сам витамин А *(Schwarzkopf*, *Cahnmann*, *Lewis*, *Swidinsky* и *Wüest)*, а алдехид који одговара витамину А, при редукцији на обичној температури, даје витамин А (*J. F. Arens* и *A. D. van Dorp*). У свим овим случајевима постоји

двогуба веза у α, β-положају према функционалној групи што се редукује, а у три последња још и систем од више двогубих веза, па ни у једном случају двогубе везе нису хидрогенизоване. Овом методом могу се дакле добити незасићени алкохоли сличнога типа.

Једини досада познати изузетак је амид α-етил-кротонске киселине, код кога се двогуба веза истовремено редукује те се добива α-етил-бутиламин (*A. Uffer* и *E. Schlittler*).

Када је за угљеникове атоме с двогубом везом с једне стране везана фенил-група, а с друге стране група која се може редуковати (карбоксилна, карбонилна, нитро- итд.), онда се заједно с том групом редукује и двогуба веза. Тако цимет-алдехид и циметна киселина дају засићени хидро-цимет (фенил-пропил)-алкохол (*R. F. Nystrom* и *W. G. Brown*). Међутим, ако се цимет-алдехид редукује тако што се етарски раствор литијум-алуминијум-хидрида додаје у раствор цимет-алдехида (а не обрнуто како се обично ради) од -10^0 до 10^0, онда се добива цимет-алкохол (*F. A. Hochstein* и *W. G. Brown*). Код две врло блиске супстанце, етил-кумарата и кумарина, у првом случају се редукује двогуба веза, а у другом не (*P. Karrer* и *P. Banerjea*), али и кумарин редукован под другим условима дао је засићен алкохол, 3-о-окси-фенил-пропанол, с приносом од 50% (*F. A. Hochstein*). Ово правило, дакле, нема општу важност и како ће се супстанце горњег типа понашати изгледа да зависи од њихове природе и од експерименталних услова.

Ми смо проучавали редукцију помоћу литијум-алуминијум-хидрида неких чистих триглицерида (трипалмитин и триолеин) и неких природних (масти и уља) и нашли да и у овом случају овај реактив показује сва своја преимућства: редукција триглицерида се врши лако и глатко у одговарајуће алкохоле, приноси су, практично узев, квантитативни (94—98%), двогубе везе се при редукцији не хидрогенизују.

Експериментални део

У балон са три грлића, од којих се у једном налази механичка мешалица са живиним затварачем, у другом усправни кондензатор са $CaCl_2$-цеви, у трећем левак за додавање етарског раствора супстанце и доводна цев за азот, стави се ситно спрашени литијум-алуминијум-хидрид, дода апсолутног етра да се раствори, мешалица одмах пусти у рад и стално

уводи лагана струја азота до краја реакције. Затим се супстанца, растворена у анхидрованом етру, додаје из левка тако да етар у балону благо кључа. Кад је сва супстанца додата меша се још 15 – 20 минута, затим се реакциони производ изручи на иситњен лед који се налази у води, разложи 2 × *n* сумпорном киселином, етарски слој одвоји, екстрахује још 1 – 2 пута етром, етарски екстракт пропере 4% раствором натријум-хидроксида, па затим водом до неутралне реакције, суши анхидрованим натријум-сулфатом, етар отера на воденом купатилу и остатак дестилује у вакуму.

На један мол супстанце теоретски долази 1.5 мол литијум-алуминијум-хидрида. Ми смо узимали вишак од 30 – 50%.

Анхидровани етар је узиман као обично, сем у оним случајевима кад се супстанца или реакциони производ мало растварају у етру. Тако су код трипалмитина, олеинске киселине и чаулмугрова уља употребљене веће количине етра, у првом случају због мале растворљивости глицерида, а у друга два због тенденције реакционог производа да постане прво врло вискозан, а затим и чврст.

Трипалмитин. — За редукцију је узето 24 г супстанце (сапон. број 207.5) у 240 ccm апсолутног етра и 2.5 г литијум-алуминијум-хидрида у 100 ccm етра. Добивено је 20.6 г (96%) *цетил-алкохола* тачке топљења 50.1°.

Триолеин. — Узето је 44.2 г трговачког (Merck) триолеина (јодни број* 82.6, сапонификациони број 192.9) у 120 ccm анхидрованог етра и 3.7 г $LiAlH_4$ у 120 ccm етра. Добивено је 37.8 г (94% рачунато на чисте супстанце) *олеинола* (јодни број 89.2) који кључа на 159 – 167° под притиском од 0.1 mm.

Овако добивени алкохол садржавао је *цетил-алкохола* који се издвајао на обичној температури у чврстом стању. Одвојен цеђењем, идентификован је тачком топљења. Ово значи да је трговачки триолеин садржавао трипалмитина. Стога је направљен триолеин полазећи од олеинске киселине (садржавала је најмање 98% чисте киселине), која је прво и сама редукована.

Од *олеинске киселине* (јодни број 86.3) узето је 22.5 г у 120 ccm анхидрованог етра и 3.8 г $LiAlH_4$ у 150 ccm етра Добивено је 18.5 г (87%) *олеинола* (јодни број 94.6) који кључа на 155 – 158° под притиском од 0.04 mm.

*) Јодни бројеви у овоме раду одређивани су по *Hübl*-у.

Из ове киселине добивен је по *Bellucci*-у[8]) *триолеин* (јодни број 82.6, сапониф. број 194.6). За редукцију је употребљено 35.4 г супстанце у 100 ccm. анс. етра и 3 г $LiAlH_4$ у 100 ccm. етра. Добивено је 30.9 г (96%) *олеинола* (јодни број 93.9) који кључа на 155 – 159° под притиском од 0.05 mm.

Олеинол се лако хидрогенизује у етарском раствору у присуству црне платине и даје чист *стеарин-алкохол* тачке топљења 59°.

Маслиново уље. — Узето је 21 г уља (јодни број 86.9, сапониф. број 194.5) у 80 ccm апсолутног етра и 1.8 г литијум-алуминијум-хидрида у 80 ccm етра. Добивено је 18.7 г (98%) смесе алкохола (јодни број 93.8) која кључа од 150—160° на 0.06 mm.

Свињска маст. — За редукцију је употребљено 21 г масти (јодни број 62.3, сапониф. број 198.3) у 60 ccm анхидрованог етра и 1.8 г $LiAlH_4$ у 60 ccm анх. етра. Добивено је 18 г (95%) смесе алкохола (јодни број 67.9) која кључа од 140 – 153° на 0.014 mm.

Чаулмугрово уље. — Редуковано је 21 г уља (јодни број 95.1, сапониф. број 198.2) у 120 ccm анх. етра помоћу 1.8 г литијум алуминијум-хидрида у 120 ccm етра. Добивено је 18 г (95%) смесе алкохола (јодни број 107.1) која кључа на 160 – 175° под притиском од 0.17 mm.

Извод

Помоћу литијум-алуминијум-хидрида редуковани су синтетички триглицериди (*тripалмитин* и *триолеин*) као и сама *олеинска киселина* и неки природни триглицериди (*маслиново уље, свињска маст* и *чаулмугрово уља*) у одговарајуће алкохоле. Приноси су практично квантитативни (94 – 98%). Двогуба веза се при томе не хидрогенизује.

Београд, Природно-математички факултет
Хемиски институт

Примљено 25 новембра 1949

RÉSUMÉ

Réduction des glycérides par l'hydrure double de lithium et d'aluminium

par
V. M. Mitchovitch (Mićović) et M. Lj. Mihailović

Par l'hydrure double de lithium et d'aluminium on a réduit quelques glycérides synthétiques (la tripalmitine et l'oléine),

l'acide oléique et quelques glycérides naturels (l'huile d'olive, le saindoux [graisse de porc], l'huile [le beurre] de chaulmoogra) en alcools correspondants. Le rendement est pratiquement quantitatif (94—98%) et les doubles liaisons ne s'hydrogènent pas.

Institut de Chimie
Faculté des Sciences de l'Université de Belgrade

Manuscrit reçu le 25 novembre 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) *S. Kawai, Scient. Papers Inst. phys. chem. Res., 13,* 254 (1930).
2) *V. M. Mitchovitch* и *G. Stefanovitch, Comptes rendus, 205,* 386, (1937).
3) *G. Jacini* и *P. Chiesa, Chimica e Industria, 29,* 172 (1947), цит. по *Chem. Abst., 42,* 5689 (1948).
4) *G. Darzens, Comptes rendus, 205,* 682 (1937).
5) *G. Darzens, ibid., 224,* 570 (1947).
6) *V. L. Hansley, Ind. Eng. Chem., 39,* 55 (1947).
7) Cf. *B. M. Мићовић, Гласник Хемиског друштва, 14,* 181 (1949), где је наведена досадашња литература.
8) *I. Bellucci, Gazz. chim. ital., 42,* II, 290 (1912).

Галваноелектрично одређивање кадмијума

од

Душана Живановића

Као што је познато, галваноелектрично одређивање заснива се на искоришћавању електромоторне силе спрегнутих метала. Као једна електрода служи мрежица по Фишеру од платине или одговарајућег метала, док се за другу електроду узима метал неплеменитији по напону од метала, који треба квантитативно да се одреди.

Разрађене су галваноелектричне методе за многе метале, између осталог за бакар и сребро,[1]) олово,[2]) бизмут, кадмијум, антимон, калај, живу и др.[3]). Дата је и нова варијанта [4]) галваноелектричне методе са електродом заштићеном семипермеабилном дијафрагмом (од колодијума), која се може применити и код великих концентрација метала у раствору, без опасности да ће настати цементација метала на аноди.

Галваноелектрична метода нарочито је погодна и практична за одређивање кадмијума у концентратима цинкове руде, јер се избегава непријатан и дуготрајан рад фракционог таложења кадмијума помоћу водониксулфида, како је то до сада углавном извођено по фабричким лабораторијама. Ређе се употребљава метода одређивања са β-нафтохинолином,[5]) јер овај реактив није специфичан, док се метода са паранитродиазоаминобензолом[6]) („кадионом") примењује обично за колориметриско одређивање микро-количина кадмијума.

Галваноелектричне методе нису још довољно разрађене, да би се могле применити на различит материјал, у којем се одговарајући метал налази (случај са бизмутом[7])); оне у појединим случајевима не дају довољно тачне резултате, као што се показало у току наших испитивања приликом одређивања кадмијума. Стога смо покушали, да галвано-

електрично одређивање кадмијума адаптирамо како за цинков концентрат (добијен приликом флотације комплексне полиметалне руде) тако и на прашину „baghouse-a“ и Котреловог електрофилтра у топионицама олова и цинка, јер се приликом наших испитивања показало, да се постојећи прописи за галваноелектрично одређивање кадмијума морају унеколико модификовати.[8])

По досадањем начину најпре се олово одваја као сулфат, бакар, после редукције сумпордиоксидом, као роданид, манган, после оксидације персулфатом као $MnO(OH)_2$; најзад се амонијаком таложи гвожђе заједно са арсеном, антимоном и бизмутом. Према томе, пре но што се дође до одређивања кадмијума, имају се извршити четири цеђења.

У току наших испитивања нисмо могли да осетимо неко преимућство у таложењу бакра роданидом; редукција сумпордиоксидом није једноставна, а купророданид се таложи квантитативно само из тачно пуфероване средине. Ми сматрамо да је подесније издвојити бакар помоћу тиосулфата, при чему кадмијум остаје у раствору. Бакар се тиосулфатом квантитативно таложи из средине слабо закисељене сумпорном киселином, из средине какву баш имамо при таложењу олова. Као што смо утврдили[9]) бакар се квантитативно таложи онда, када нису присутни хлорид-јони. Примењујући натријум-тиосулфат ми можемо одмах после таложења олова сумпорном киселином издвојити бакар тиосулфатом и оба талога уједно цедити. У филтрату се главна количина мангана таложи вишком персулфата, а затим, не цедећи, гвожђе и остатак мангана таложе се заједно с арсеном, антимоном и бизмутом и нешто олова амонијаком и водониксупероксидом. На тај начин, уместо четири цеђења, овде смо добили раствор за одређивање кадмијума само са два цеђења.

При анализи прашине из Котреловог филтра или из „baghouse-a“ мора се имати на уму, да је однос гвожђа према арсену промењен у корист арсена и да зато треба додати раствор соли гвожђа, да би се однос $Fe:As$ попео на 5:1, па и на више.

Што се тиче самог галваноелектричног одређивања кадмијума, то се по досадањем начину оно изводило у раствору слабо закисељеном сирћетном киселином ($p_H=5,2$), јер се под тим условима евентуално промакли арсен и антимон не

издвајају. Издвајање кадмијума из оваквог електролита потпуно је после 30 минута, ако се ради на вишој температури (80°C), што се може доказати додавањем неколико капи конц. раствора натријумсулфида. Издвојени цинксулфид потпуно је беле боје.

Међутим при прању електроде водом, која је такође слабо закисељена сирћетном киселином и загрејана, како то прописују досадање методе, приметили смо, да се издвојени кадмијум невероватно лако скида, тако да вода од прања скоро увек даје јако позитивну реакцију на кадмијум; покаткад нам се догађало, да се издвојени кадмијум приликом прања електроде скоро квантитативно врати у раствор. Ми смо најпре посумњали на присуство малих количина неког метала у електролиту, тако да би могло доћи до стварања локалног елемента, па услед тога и до растварања издвојеног кадмијума. Зато смо извели оглед и са раствором најчистијег металног кадмијума (*Fa Riedel & Haen*). Дошли смо до закључка, да је сама природа електролита таква, да се добијен електролитички кадмијум на мрежастој платинској електроди лако с ње скида приликом прања, ма да је електролиза ишла глатко и завршавала потпуним издвајањем кадмијума. Али било да смо потапали само катоду или куплован пар (катода + анода) увек смо констатовали већу или мању количину растворено кадмијума у води за прање (као и у 95%-ном алкохолу). Поред промене у саставу електролита постојале су могућноста да се поменуте незгодне појаве уклоне још и на тај начин, што би се мењао материјал електрода. Покушали смо најпре да променимо аноду: место цилиндричног штапа (димензија 6 × 130 мм) од хемиски чистог цинка узели смо алуминијску плочицу, али смо добили рђаве резултате; скоро упола мање, вероватно због веће неплеменитости метала или пренапетости водоника. Онда смо покушали да катоду од платине претходно побакримо и да је кадмирамо. Жарење чисте „бланк“ платине није донело никакве промене. Али са побакреном електродом добили смо већ боље резултате, нарочито ако се катода превуче танким слојем бакра, добијеног из сумпорном киселином закисељеног раствора бакра галваноелектричним путем. Овако обрађена платинска мрежица, која претставља сад електроду од бакра, прилично је добро држала издвојени кадмијум, јер је после прања електродног пара у води могло да се докаже још

само 1 до 2 мгр растворeног кадмијума. Како нисмо били задовољни ни са овим резултатом, решили смо да делимично мењамо и електролит. Било нам је познато, да обична електролиза, на пр. при хидрометалуршком добијању кадмијума, иде најбоље, ако концентрација сумпорне киселине не падне испод 20 гр/л слободне H_2SO_4 (при чему се као оптимум сматра 30—50 гр/л), пошто се тада кадмијум таложи у дебелом и чврстом слоју, што се још потпомаже додавањем туткала (0,35 гр уз мало тврдог сапуна или само 1 гр туткала на 100 гр издвојеног кадмијума). Због опасности издвајања делимично промаклог арсена и антимона остали смо при слабо киселом и пуферованом медијуму, али смо додали минималне количине најчистијег желатина (1 мгр) и доста борне киселине (3—5 гр) за коју је познато да даје најбоље превлаке у погледу чврстине и сјаја приликом никловања. Резултати, које смо тако коначно добили, били су одлични: чак ни после прања саме електроде и то у топлој води, нисмо могли доказати кадмијум ни у траговима. Резултати опита дати су у таблици.

	Метода таложења са H_2S % Cd	Средња вредност	Метода таложења са β-нафтохинолином % Cd	Средња вредност	Галваноелектричне методе			
					По Лурье-у % Cd	Средња вред.	По нашој модификацији % Cd	Средња вред.
Цинков концентрат	0,18; 0,18	0,18	0,20; 0,21; 0,21	0,21	0,11; 0,10; 0,11	0,11	0,17; 0,17; 0,18	0,18
Оловна прашина	0,43; 0,44; 0,44	0,44	—	—	0,27; 0,31	0,29	0,45; 0,45; 0,44	0,45
Раствор чистог Cd 10 мгр	мгр 10; 10; 10	10 мгр	мгр 11,2; 11,5; 10,8	11	мгр 6, 5, 5	5	мгр 10; 9; 9	9

Ток анализе

3 гр цинковог концентрата растворе се у ерленмајеру у 12 мл разблажене соне киселине (1 : 1) и 15 мл концентроване азотне киселине. Концентрише се на малу запремину и дода 15 мл разблажене сумпорне киселине (1 : 1), па се даље загрева до појаве белих пара. Од тог тренутка загревање се продужује још 3 – 4 минута. (Непотребно је испаравати до сува.) По охлађењу дода се 100 мл воде и загреје,

да се соли растворе. Одмах се додаје око 15 мл 15%-ног раствора $Na_2S_2O_3$ и остави да течност кључа неколико минута, да би се Cu_2S потпуно издвојио. После извесног времена процеди се од сулфата олова и сулфида бакра, и талог испере 6 – 7 пута млаком водом закисељеном сумпорном киселином. Филтрат се загреје, па се вишак тиосулфата и гвожђе оксидишу додавањем нешто перхидрола (око 1 мл). Затим се дода око 12 мл концентрованог амонијака, да би се пригушио јак ацидитет, па се манган таложи са 5 гр персулфата ($K_2S_2O_8$ или $(NH_4)_2S_2O_8$). После неколико минута кључања балон се скине с ватре, мало охлади и дода још мало перхидрола. Да би се избегла атсорпција кадмијума од стране хидроксида гвожђа и оксихидрата мангана течност са талогом сипа се у амонијак, а не обратно. Амонијака мора бити у вишку; овде је потребно око 10 мл. После неколико минута стајања на топло цеди се и то, због велике количине талога, на два левка. Талози се испирају 4 – 5 пута 4%-ним раствором амонијумсулфата, којем је додато мало амонијака. Цеђење се изводи на топло, а и течност за прање мора бити врела. Филтрат се концентрише у боци, у којој се налазе стаклене ђинђуве, при чему се отстрањује амонијак и вишак оксидационог средства. Пошто се мало охлади течност се преручи у пехар од 400 мл, разблажи водом до 250 мл, неутралише разблаженом сумпорном киселином према метилцрвеном; затим се дода још једна кап сумпорне киселине (1 : 1).

Овако добијеном електролиту дода се сад 0,5 до 1 мл 0,1% раствора најчистијег желатина и око 5 гр борне киселине. У претходно на 70° C загрејан електролит урони се електродни пар, платинска мрежица и округао штапић од цинка (6 × 130 мм), и електролизира се око пола часа на температури од око 80° C. Треба пазити да контакт електрода буде што бољи. По завршеној електролизи електродни пар се извади и још онако спојен потопи у млаку чисту воду, којој је додато неколико зрнаца борне киселине. После тога прекине се контакт, катода опере чистим 95%-ним алкохолом, затим осуши и измери. Рађено је исправно, ако ни заостали електролит ни вода за прање не покажу позитивну реакцију на кадмијум, када се дода неколико капи концентрованог раствора Na_2S; издвојени цинксулфид мора бити потпуно бео.

Напомене:

а) Када цинков концентрат садржи веће количине кадмијума онда је због апсорпције боље радити методом компензације. У том случају таложење гвожђа и мангана изводи се у градуисаном балону (250 мл), дода 30 мл концентрованог амонијака и по охлађењу допуни до 250 мл. Добро се промеша и цеди кроз суво цедило у сув пехар. Узима се аликвотни део (200 мл = 2,4 гр) и ради даље као што је описано. Паралелно се изводи анализа са стандардним раствором кадмијума, којем се ради оцењивања апсорпције дода приближно онолико гвожђа колико га садржи анализирани продукт. На тај начин могу се кориговати добијени резултати.

б) При анализирању прашине из baghouse-а (не из Котреловог филтра!) потребно је током анализе извести три цеђења; због велике количине олова потребно је најпре квантитативно издвојити олово, што се постиже тиме, што ће се раствор, који је био концентрисан у ерленмајеру, охладити под чесмом, па на хладно процедити и талог опрати с разблаженом сумпорном киселином (1:20). После тога се тек у филтрату бакар таложи тиосулфатом.

в) При анализи концентрата кадмијума (цементног праха) треба за анализу узимати само 0,1 до 0,2 гр због опасности од анодне цементације (кад је количина кадмијума већа од 15 мгр). За анализу се могу узети и веће количине само ако се ради са анодом обложеном слојем колодијума, или уз примену друге дијафрагме.

г) При анализи кадмијумовог концентрата, као и при анализи прашина, где је количина гвожђа обично мања од присутног арсена, потребно је додати плавог камена (10 пута више од количине арсена) одмах после испаравања сумпорне киселине, при чему се заједно са сталоженим сулфатом олова издваја и арсен (вероватно као $5\,CuO \cdot 2\,As_2O_5$). Због тога треба нешто повећати количину додатог тиосулфата, при накнадном таложењу бакра. Одвајање арсена може се извести и тако да се приликом таложења с амонијаком дода претходно потребна количина соли гвожђа, тако да однос $Fe:As$ буде најмање 5:1 или и више.

Извод

1) Примењујући галваноелектричну методу за одређивање кадмијума у продуктима металургије цинка и олова

констатовали смо у току рада да се резултати добијени методом таложења кадмијума водониксулфидом не слажу са резултатима добијеним галваноелектричним путем. Радили смо по пропису, који је дао Лурье.

3) Главни недостатак неведене методе, а стим у вези каткад и добијање скоро неупотребљивих резултата (било код анализе концентрата цинкове руде или код анализа прашине Котрелових филтра или из „baghouse-a") састојао се у слабој вези добијеног кадмијума са површином платинске мрежице. Ма да сама електролиза иде квантитативно и у прерађеном електролиту не може се доказати кадмијум, ипак код самог прања електродног пара настају велики губици у кадмијуму.

3) Због поменуте незгоде ми смо модификовали поменуту методу од Лувреа и добили талог, који добро прилања за електроду и који се не скида по завршеној електролизи приликом прања у води или алкохолу. Ово смо постигли додатком борне киселине и минималних количина најчистијег желатина. Ова модификација омогућује добијање потпуно тачних резултата, а у течности за прање не може се више констатовати присуство кадмијума ни у траговима. По овој модификованој методи слагање са резултатима добијеним методом с водониксулфидом потпуно је.

4) Разрађена је метода галваноелектричног одређивања кадмијума при анализи прашине из Котрелових филтера и из „baghouse-a", као и за анализирање кадмијумовог концентрата добијеног у облику цементног праха.

5) Најзад је предложен нешто скраћен поступак за претходно припремање електролита, подесног за галваноелектрично одређивање кадмијума, по којем (поступку) су потребна само два цеђења.

Хемиска лабораторија рудника и топионице
олова и цинка „Трепча" — Звечан

Примљено септембра 1949

SUMMARY

Galvanometric Determination of Cadmium

by
Dušan Živanović

1) Applying the galvanometric method for the analysis of different metallurgical products of zinc and lead we have

stated differences in results for cadmium comparing to those obtained by the H_2S-method.

2) The main reason of the unfitting of the galvanometric method with its sometimes useless results (bott by the analysis bath of concentrates of zinc ore and of the dust from the Cotrel filter or cooler) was in obtaining such an electrolytical cadmium that has too weak an adhesion to the platin net. Allthough the galvanometric separation as such can be applied quantitatively and in the electrolyte (solution) we cannot find any trace of cadmium after the electrolysis however by washing the elektrode pair with water enormous losses occur in the allready precipitated cadmium.

3) We have therefore altered somewhat the galvanometric method and obtained a well adhering cadmium precipitate by adding boric acid and a small quantity of very pure gelatine. In the washing liquids we cannot detect any trace of cadmium.

The Chemical Laboratory of the Trepča Mines, Zvečan.

Received, September, 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1) P. S. Tutundžić, Z. anorg. allg. Chem. *190*, 59 (1930, Гласник Хем. друштва *1*, 47 (1930); 2) Z. anorg, allgem. Chem. *237*, 38 (1938); П. С. Тутунцић, Гласник Хем. друштва *9*, 97 (1938); 3) Разни радови објављени у часопису Заводская лабораторія за 1936—1938 (Ю. Ю. Лурье, Л. Б. Гинцбург, Н. И. Троицкая и Е. И. Дядичева); 4) Ю. А. Чернихов и Г. А. Большакова, Метод внутреного электролиза с применением анодов покытих защитной пленкой, Отчет Гинцветмета, 1943; 5) Berg u. Wurm, B. *60*, 1664 (1927); Н. И. Червяков и В. М. Сендерова, Определение малых количеств кадмия в присуствии больших количеств цинка, Отчет ВИМС; A. Pass and A. M. Word, The Analyst *58*, 667 (1938); 6) C. Miller, J. chem. Soc., London, *1941*, 786; 7. С. Ю. Файнберг, Технический анализ руд цветных металлов, стр. 184. Металлургиздат М 1946; 8) Ю. Ю. Лурье и М. И. Троицкая, Определение кадмия в цинкових концентратах и металическом цинке, Зав. лаб. V, 1425 (193); 9) Наш, још необјављен рад.

Петнаеста конференција међународне уније за хемију

од

В. М. Мићовића

Петнаеста конференција међународне уније за хемију одржана је од 5 – 10 септембра о. г. у Амстердаму у згради Универзитета.

Прва конференција после рата одржана је у Лондону 1947 (последња је била у Риму 1938 г.). На тој конференцији наша земља није била заступљена, јер тада нисмо били још чланови Уније.

Од последњег састанка у Лондону примљено је привремено још осам земаља које су се обратиле Унији и то: Аустралија, Колумбија, Финска, Мађарска, Индија, Венецуела, Аустрија и Израиљ, тако да је сада у Унији учлањена 31 држава. Даље, у току су разговори за приступање и других држава (Чили, Египат, Гватемала, Хондурас, Мексико и Куба). Све је ово саопштио у свом президентиалном говору о општем стању Уније професор *H. R. Kruyt.*

На овој конференцији биле су заступљене својим делегатима следеће државе:

Аргентина, Аустралија, Аустрија, Белгија, Бразилија, Велика Британија, Данска, Израиљ, Италија, Канада, Норвешка, Сједињене Америчке Државе, наша земља (ФНРЈ), Финска, Француска, Холандска, Чехословачка (присуствовао је свега 1 делегат место 4), Швајцарска, Шведска и Шпанија.

Поред делегата на конференцију су дошли још и посматрачи и чланови породица појединих делегата, тако да је број лица из ових 20 земаља износио око 275.

Одлуком Академијског савета ФНРЈ од стране наше земље, која има права на два делегата, Конференцији су присуствовали д-р инж. Рихард Подхорски, професор Неор-

ганске хемијске технологије техничког факултета Универзитета у Загребу и д-р Вукић М. Мићовић, професор Органске хемије Природно-Математичког факултета Универзитета у Београду.

Рад Уније је двојак: рад у *Комисијама* и рад *Савета*.

Комисија сада има 21 и ми ћемо укратко навести чиме се оне баве, шта се имало да дискутује у њима и какве су одлуке препоручене при заседању ове Конференције.

1) — *Комисија за финансије Уније.*

2) — *Комисија за атомске тежине*, која се бави утврђивањем атомских тежина за сваку годину према новим научним испитивањима. Она даје извештаје за дотичну годину под именом: „Интернационалне таблице атомских тежина". У 13-ом извештају ове Комисије ушле су атомске тежине за 1947 г.

Комисија је извршила само једну промену у таблици атомских тежина: атомска тежина берилијума је сада 9.013 место раније 9.02. Даље је одлучено да се атомске тежине вештачких радиоактивних елемената не уносе у таблицу. Ипак, масени бројеви једне или више изотопа наводиће се у заградама да би се разликовале од атомских тежина.

Ова Комисија у заједници с *Комисијом за номенклатуру Неорганске хемије* утврдила је имена:

a) за четири трансуранска елемента,

b) за четири друга елемента који су дошли на раније празна места у периодном систему,

c) за три друга елемента који су имали по два имена изабран је само један званични назив,

d) за два елемента учињене су извесне измене у писању.

a) — *Званични називи трансуранских елемената:*

редни број 93..... нептунијум (neptunium)
„ „ 94..... плутонијум (plutonium),
„ „ 95..... америцијум (americium),
„ „ 96..... киријум (curium).

b) — *Званична имена за елементе чија су места била празна у периодном систему:*

редни број 43..... технецијум (technetium),
„ „ 61..... прометијум (promethium),
„ „ 85..... астатин (astatine)
„ „ 87..... францијум (francium).

c) — *Званични назив за елементе са по два имена:*
редни број 4..... берилијум (beryllyum), а не глуцинијум (glucinium),
„ „ 41..... ниобијум (niobium), а не колумбијум (columbium),
„ „ 74..... волфрам (wolfram), а не тунгстен (tungsten).

d) — *Измене у писању:*
редни број 91..... протактинијум (protactinium), а не протоактинијум (protoactinium)
„ „ 71..... лутецијум (lutetium а не lutecium).

У нашем језику оба имена за овај елеменат (р. бр. 71) једнако се пишу и изговарају, а у другим језицима такође се једнако изговарају, али различно пишу, ако немају фонетички правопис као ми.

3) — *Комисија за прамере* (*etalons, standards*), *јединице и константе радиоактивности* требало је да дискутује закључке Уније за физику о радиоактивним јединицама. Како су неки чланови Уније за физику били заузети на другој страни, то се нису могла расправљати ова питања у потпуности.

4) — *Комисија за термохемију.* Дискутовано је више извештаја који су обухватили опште принципе, одређивање енергетских еквивалената, одређивање топлоте сагоревања органских једињења која садрже различне елементе, одређивање основних термохемиских константи и др.

5) — *Комисија за Weston-ов елеменат* има за предмет стабилизацију Weston-ова елемента (зависност константности електромоторне силе за дуже време), као и предлог E. R. Smith-а о новим кварцним судовима за нормалне елементе, који се судови употребљавају у National Bureau of Standards.

6) — *Комисија за физичко-хемиске симболе и координацију научних терминологија* бави се усвајањем симбола и конвенција за њихову употребу у читавој овој области (општа физика и хемија, топлота и термодинамика, електрицитет, електрохемија, магнетизам, оптика итд.). Да би се избегле једностране одлуке позвати су били и претставници комисије SUN (Symboles-Unités-Nomenclature) Уније за физику.

7) — *Комисија за таблице константи* прикупља и класира константе свију познатих физичких особина супстанци помоћу цедуљица (картона). Одлучено је да француски чла-

нови ове комисије (европски центар) почну рад из ограничене области да би се видела његова практичност као и трошкови. Тај предложени индекс садржавао би само податке о *x*-зрацима и нуклеарној физици. Амерички чланови (амерички центар) спремили би приручник критичних таблица основних података о најважнијим елементима и њиховим једињењима.

8) — *Комисија за интернационални биро физичко-хемиских прамера* (etalons, standards) и

9) — *Комисија за физичко-хемиске податке* одлучиле су на једном заједничком састанку да се споје у једну Комисију под називом *Комисија физичко-хемиских прамера* (etalons, standards). Ова нова Комисија интересоваће се радом о физичко-хемиским стандардима ма где он био извршен. Она се сагласила са акцијом Интернационалног комитета за тежине и мере да се усвоји џаул (joule) као основна јединица топлоте а калорија као јединица за топлотни капацитет воде. Понова је дефинисан литар: он је једнак запремини од једног кубног дециметра место запремини једног кг воде на 4° C, али овом новом дефиницијом практично се не мења величина литра, већ се само своди на основну јединицу дужине.

10) — *Комисија за нове аналитичке реакције и реактиве* дискутовала је о IV извештају ове Комисије, о стварању посебне секције за аналитичну хемију у оквиру Уније (в. доцније) као и о другим предлозима.

11) — *Комисија за номенклатуру неорганске хемије.* Ова је Комисија у заједници с Комисијом за атомске тежине утврдила имена за нове трансуранске и неке друге елементе, као што је већ наведено (в. стр. 282 – 283). С друге стране, с Комисијом за номенклатуру органске хемије дискутовала је и номенклатуру координационих комплексних једињења.

За обележавање изотопа, Комисија је препоручила „квадратну форму“ т. ј. симбол би се писао у центру квадрата, атомска тежина у горњем левом углу, атомски број у доњем левом углу, шаржа у горњем десном а број јонова у доњем десном углу. Ако се са симболом (хемиским знаком) пишу само атомска тежина и атомски број препоручено је да се они такође пишу с леве стране, као што је речено, у квадратној форми.

Комисија је поново разматрала правила из 1940 г. за називе неорганских једињења и предлагане су измене, али никакве одлуке нису донесене.

12) *Комисија за номенклатуру органске хемије* дискутовала је правила за имена органских радикала и номенклатуру органских једињења која садрже „екстра водоник", затим номенклатуру органосилицијумових једињења.

13) — *Комисија за номенклатуру биолошке хемије.* Ова је комисија на ранијем састанку у Лондону (1947) дала правила за нумерисање и назив каротиноида, као и номенклатуру аминокиселина. Та је дискусија сада настављена. Одлучено је да Комисија на састанку за 1951 год. узме у дискусију имена за витамине D_8, K_2 и B_{12} као и номенклатуру стероида.

14) — *Комисија за макромолекуларну хемију.* Ова је комисија, као нова, формирана на састанку у Лондону 1947 г. Пре конференције Уније организован је *колоквијум о макромолекулима* који је почео 2 септембра и на коме је присуствовало око 200 научника из 25 земаља, а трајао је два и по дана. На том колоквијуму одржана су 3 главна предавања која су послужила као база за дискусију о садашњем стању нашег схватања полимеризационих процеса. Предавања су одржали: 1) *H. Mark* (Brooklyn, САД), претседник Комисије за макромолекуларну хемију, *о емулзионој полимеризацији*, 2) *H. W. Melvill* (В. Британија), *о кополимеризацији*, 3) *M. Magat* (Француска), *о полимеризацији изазваној неутронима.*

На састанцима ове Комисије за време Конференције уније дискутовано је о номенклатури макромолекула као и о другим питањима у вези с овом необично важном граном хемије како у научном тако и у индустриском погледу.

15) — *Комисија за токсикологију.* Комисија је 1947 г. одлучила да се састане 1948 г. да би саставила листу главних отровних гасова и пара и утврдила најмању концентрацију која се може анализом одредити као и да би дала методе за узимање пробе.

Комисија је усвојила методе за одређивање читавог низа отровних супстанци у индустрији: хлор, фозген, водоник-сулфид, амонијак, угљен-моноксид, угљендисулфид, бензол, толуол, метанол, етанол, формалдехид, нитробензол

и хлороване угљоводонике. За оне методе које су усвојене привремено проучаваће се даља усавршавања или друге методе и то за одређивање: ацетона, цијановодоничне киселине и анилина, а тако исто и угљенмоноксида, сумпордиоксида, бензола, толуола, формалдехида, нитробензола и хлорованих угљоводоника.

Одложено је проучавање о азотним оксидима, живи, као и проучавање методе за одређивање атмосферске прашине.

16) — *Комисија за нормализацију чистоће хемиских производа.* Ова се Комисија конституисала тек 1947 г. у Лондону, а имала је први састанак на Конференцији уније у Амстердаму. Израђен је програм према коме ће се упоређивати методе за одређивање физичких особина и доказивања обичних примеса у различним земљама. Први корак ка стандардизацији биће методе а не конвенције о нумеричким условима за особине и границе примеса.

17) — *Комисија за нормализацију лабораториског материјала.* Још од 1930 г. постоји интернационална организација за нормализацију али досада није дата никаква норма за стакло и апарате. На конференцији у Лондону 1947 г. донета је одлука да се проучи питање нормализације лабораториских апарата као и друга питања у вези с тим: димензије наставака различних апарата, границе тачности апарата за мерење, толеранције, захтеви у погледу материјала итд. Ова Комисија треба да сарађује с интернационалном комисијом за стандаризацију или ISO (International Standarizing Organisation) која је образована у Лондону и чије је седиште у Женеви. Циљ је ове организације, која претставља званична удружења за нормализацију 25 земаља, да, на предлог ових удружења и њихових техничких одбора, утврди интернационалне норме које ће затим бити примљене од свих чланова ове организације.

На овом састанку поднет је извештај секретара о раду Комисије од састанка у Лондону као и резиме добивених одговора на питања која су постављена у Лондону и упућена свим члановима, најзад испитиван је програм у вези с ISO.

18) — *Комисија за хемиске енциклопедије и документацију.* На састанку у Лондону 1947 г. препоручено је да се у сарадњи с интернационалним консултативним саветом (Advisory Council) проучи издавање нових свезака Gmelin-а,

који ће и даље водити *Dr. Pietsch* у Clausthal-Zellerfeld-у (Британска зона) и Beilstein-а који ће и даље водити *Dr. Riechter* у Höchst-у (Америчка зона). Трећа допуна Beilstein-а треба да буде готова до краја 1951 г. За то време размотриће се начин на који ће се омогућити у што краћем размаку излажење даљих допуна (период 1930—1950).

Комисија је исто тако препоручила да се продужи издавање Landolt-Börnstein-а и Friedländer-а у споразуму с Унијом и дискутовала питање Chemisches Zentralblatt-а.

На овом састанку *A. R. Todd* (В. Британија), који је заступао отсутног претседника, поднео је извештај да питање Beilstein-а добро стоји. Очекује се да ће сваке године бити публиковано по две свеске док се друга допунска серија, која обухвата литературу до 1930 г., не комплетира са 1955 г.

Што се тиче Gmelin-а, већ је изишла једна свеска, а више њих су готове и биће публиковане у најкраћем времену; даље је изнесено да се Gmelin налази у озбиљним финансиским тешкоћама, али да ће се питање администрације и издавања поново проучити пре него што се приступи даљој финансиској помоћи.

19 — *Комисија за кодификацију, нумерисање и одабирање органских једињења.* Чланови Комисије испитивали су велики број докумената о овом питању. Комисија је поставила листу захтева које би требало да испуни систем за нумерисање структурних формула органских једињења позивајући сва лица која би саставила такав систем да га поднесу Комисији. Систем би требало да испуни ова дезидерата:

1) да је прост при употреби,

2) да је лак за штампање и писање на машини,

3) да је концизан,

4) да се лако распознаје,

5) да пружа могућност за јединствену органску номенклатуру,

6) да је компатибилан са усвојеном праксом неорганске хемиске нотације,

7) да даје недвосмислен и користан узорак нумерисања,

8) да је лак за манипулацију машинским методама,

9) да се може лако описати,

10) да се може одвојити оно што је делимично неодређено.

Поред ових дезидерата Комисије, лице које предлаже такав систем може додати и друга. Да ништа не би било пропуштено при испитивању ваљаности система за нумерисање, тражи се од лица која их подносе да илуструју примену система читавом листом супстанци. Листа ће бити састављена узимајући прва четири основна једињења са сваке стоте стране Beilstein-a. За сада, Комисија има у виду четири таква система, али ниједан од њих није у потпуно развијеном облику.

20) — *Комисија за проучавање масних материја.* Ова Комисија има за циљ да изради интернационалне аналитичне методе за масти. уља и индустрију сапуна. Комисија је публиковала прво издање „Méthodes unifiées pour analyse des matières grasses“ у 1948 г., али у недовољној количини да подмири ефективну потрошњу у свету.

На својим састанцима дискутовала је о овим питањима:

1) Одређивање алкалног хидроксида и карбоната у сапунима,

2) Квантитативно доказивање смоле у сапунима,

3) Број (индекс) испарљивих растворних и нерастворних киселина (место Reichert-овог броја и броја Polenskog),

4) Сулфоцијански број,

5) Карактеризација стерина (стерола),

6) Пероксидни број,

7) Одређивање неутралне масне материје у смеси с масним киселинама.

Затим је претресано и евентуално усвајање „јединствених метода“ (Méthodes unifiées) о овим предметима.

21) — *Припремна комисија за аналитичну хемију* дискутовала је функције и састав сталне комисије и евентуално подкомисија.

Председници и чланови ових Комисија изабрани су на конференцији у Лондону 1947 г. а за период до 1951 г.

Савет је на својој завршној седници учинио низ промена како у статуту тако и у правилнику Уније. Тако је и само име Уније промењено и враћено на раније: Интернационална унија за чисту и примењену хемију (Union internationale de Chimie pure et appliquée). Затим је основано шест секција које обухватају главне гране хемије: неорганску, органску, физичку, аналитичну, биохемију и примењену хемију. Свакој од ових секција могу бити придодате неке од Ко-

мисија што постоје, а остале комисије су директно одговорне претседнику Уније.

Секције су аутономне и имају свога претседника и свој начин организације. Потпретседници Уније бираће се између претседника секција. До избора на састанку који ће се одржати 1951 г., садашњи потпретседници Уније биће привремено на челу секција да би их организовали и припремили за следећи састанак, а то су:

1) *P. Jolibois* (Француска) за неорганску хемију,
2) *P. Karrer* (Швајцарска) за органску хемију,
3) *Dr. Noyes* (САД) за физичку хемију,
4) *J. Heilbron* (В. Британија) за аналитичну хемију,
5) *A. Tiselius* (Шведска) за биохемију,
6) *L. H. Lampitt* (В. Британија) за примењену хемију.

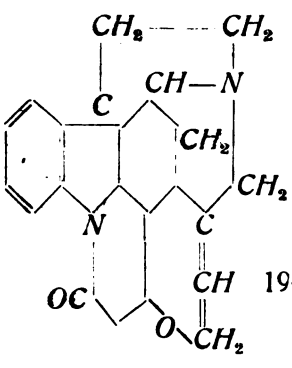
Измене су такође извршене и у начину бирања чланова Комисија као и у трајању времена за које се бирају.

Поред два састанка Савета, у почетку и на завршетку рада Конференције и рада у комисијама, одржане су још две пленарне седнице на којима су дали реферате о својим научним истраживањима:

J. M. Bijvoet, професор физичке хемије Универзитета у Утрехту, *о директној анализи структуре помоћу X-зракова*, и

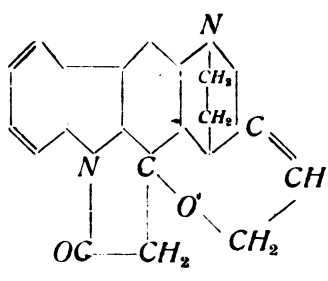
J. P. Wibaut, професор органске хемије Универзитета у Амстердаму, *о примени озонолизе на студију фине структуре ароматичних једињења.*

У свом предавању професор *J. M. Bijvoet* је изнео, између осталога, да је, на основу његових радова помоћу *X*-зракова, тачна Robinson-ова формула за стрихнин из 1946 г., а не она из 1947 г.:



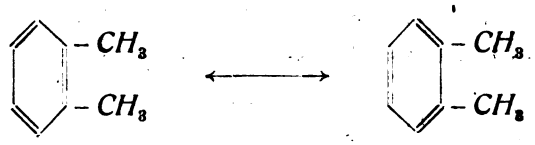
1946

стрихнин



1947

У свом предавању професор *J. P. Wibaut* је саопштио своје резултате о озонолизи читавог низа једињења. После радова *Levine*-а и *Cole*-а (1932) који су на основу озонилизе доказали да ксилол одговара обема *Kekulé*-овим формулама



Wibaut истом методом утврђује да слични односи постоје не само код бензола и његових деривата, већ и код нафталина, пирола, пиридина и др.

Идућа, XVI Конференција одржаће се, у исто време с XII интернационалним конгресом за чисту и примењену хемију, у септембру 1951 г. у Њујорку и Вашингтону.

Најзад, поменућемо да је за делегате у току Конференције било приређено неколико пријема, нарочити концерат, званична вечера, шетња бродом и екскурзија на насипе.

У понедељак увече, 5-ог септ., био је пријем у знак добродошлице у Интернационалном културном центру у Vondelpark-у. У уторак, 6-тог септ., Холандско хемиско друштво приредило је специјалан концерат који је извео „Concertgebouw-orkest". У среду, 7-ог септ., био је пријем дат од стране Амстердамске општине у Градском музеју. У четвртак, 8-ог септ., пријем од стране Холандске владе у Националном музеју („Rijksmuseum"). У петак, 9-ог септ., после подне шетња бродом и посета Пристаништу, а увече званична вечера у хотелу „Krasnapolsky". Обоје ово приредио је Одбор за организацију. У суботу, 10-ог септ., заједничка екскурзија на Велики насип [IJsselmeer dyke (Zuyderzee)] и на „освојене" терене. Посета Volendam-у.

Посебни програм био је организован за жене делегата и чланове њихових породица.

Одбор за организацију, у коме су били хемичари са универзитета, техничких великих школа и других научних и индустриских лабораторија и установа, учинио је све да се чланови Конференције што пријатније осећају за време свога боравка у Амстердаму.

(Седница Хемиског друштва од 3 октобра 1949 г.).

НЕКРОЛОГ

Инж. Милојко П. Пауновић

Рођен је 1893 год. у Београду. Основну и средњу школу учио је у Зајечару. По завршеном шестом разреду гимназије ступио је у Војну академију и као наредник одлази у Балкански рат. У Првом светском рату, као командир чете, рањен је на Мачковом камену. За показану храброст одликован је сребрном и златном медаљом.

После краћег боловања и пошто су ране унеколико зарасле, отишао је поново у рат, учествовао у борбама, прешао Албанију и дошао на Солунски фронт. Затим је као тежи ратни инвалид упућен на лечење у Француску 1916 г. (у Тулон и Марсељ). За време боловања и лечења положио је матуру у српској гимназији у Ници.

По оздрављењу, као реконвалесцент, упућен је на рад у Бордо, где је вршио дужност команданта Српског пролазног депоа. Затим је као ратни војни инвалид ослобођен војне обавезе, те се уписао 1919 год. на Универзитет у Лиону, где је дипломирао на Техничком институту за индустриску хемију 1921 г. за инжењера-хемичара.

По завршеним студијама ступа на рад у хемиску лабораторију Министарства Војске и морнарице, где је радио као аналитичар. Једно кратко време био је и руководилац ове лабораторије. После извесног времена прелази у лабораторију Општине београдске, затим напушта ову службу и одлази у Загреб, где се уписује на Фармацеутски факултет. Из материјалних разлога напушта Загреб и враћа се у Београд, где полаже професорски испит. По положеном испиту постављен је за професора хемије у III мушкој гимназији.

Год. 1931 Пауновић поново ступа у војну службу, као инжењер хемичар завода „Обилићево“ код Крушевца. Затим

бива постављен за управника одељења за израду експлозива тротила. За свој успешан рад добија чин инжењера потпуковника артиљериско-техничке струке. Био је најстарији официр инжењер у тој струци. Год. 1934 одлази у барутану „Камник“ (Словенија) за шефа погона барутане. У току службовања у овој барутани унапређен је у чин инжењера-пуковника. После тога био је једно краће време са службом у Министарству у Београду, а затим је постављен за управника барутане „Камник“, где је остао до почетка Другог светског рата. После капитулације одведен је у заробљеништво, где је остао до краја рата. После ослобођења вратио се у отаџбину и одмах је ступио у Југословенску армију као инжењер пуковник. Добио је задатак да организује прикупљање трофејне муниције, коју је непријатељ оставио при повлачењу из наше земље. Због слабог здравља одлази у пензију. Као пензионер био је хонорарни наставник у Бродарској школи у Београду, коју је дужност вршио до смрти.

Инж. М. Кановић

СПИСАК ЧЛАНОВА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

1) Алмажан Владимир, инж., Техничка велика школа, Београд;
2) Аљанчић Јернеј, инж., Центр. научно-истраж. институт Мин. рударства ФНРЈ, Београд;
3) Антић Михајло, дипл. хем., Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
4) Арсенијевић Миро, инж., Техничка велика школа, Београд;
5) Арсенијевић Станимир, дипл. хем., Јеврем ова 4 в., Ниш;
6) Аћимовић Сима, канд. инж., Булевар Црвене Армије 125, Београд;
7) Бајаловић Иван, инж., Фармацеутски факултет, Београд;
8) Бајић Наталија, инж., Хаџи Мелентијева 78, Београд;
9) Бакарић Ђорђе, дипл. хем., Мин. просвете НРС, Београд;
10) Бастић Боривоје, инж., Техничка велика школа, Београд;
11) Бесарић д-р Риста, Интернационалне бригаде 27, Београд;
12) Бешлин Стеван, инж., Подгоричка 3, Београд;
13) Бијелић Жарко, инж., Техничка велика школа, Београд;
14) Бијелић Душан, инж., Савезна планска комисија, Београд;
15) Бингулац Радомир, канд. инж., Техничка велика школа, Београд;
16) Бискупски Валерије, дипл. хем., Јована Ристића 37, Београд;
17) Борели Мирко, инж., Ген. дир. савезне хемиске индустрије, Београд;
18) Бошковић Бранка, канд. инж., Светозара Марковића 41, Београд;
19) Бутозан Марија, дипл. хем., Вука Караџића 8, Панчево;
20) Вајагић Богдан, инж., Тиват;
21) Васиљевић Коста, инж., Голсвортијева 35, Београд;
22) Васиљевић Станка, дипл. хем., Иве Лоле Рибара 27, Сремски Карловци;
23) Велицки Јован, инж., Фабрика стакла, Параћин;
24) Вељковић Радомир, инж., Фабрика скроба, Јабука;
25) Викторовић Јован, инж., Комбинат шећера и врења, Београд;
26) Витковић Миливоје, инж., Глав. дирекц. ватросталног матер., Београд;
27) Влајчић Јован, инж., Страхињића Бана 52, Београд;
28) Влатковић Миливоје, инж., Јована Ристића 26, Београд;
29) Војводић Милан, лабор., Тршћанска 1, Београд;
30) Вучетић Милорад, технолог, Алексе Ненадовића 2, Београд;
31) Гајић Слободанка, дипл. хем., Дечанска 33, Београд;
32) Гриво Александар, инж., Техничка велика школа, Београд;
33) Дамански д-р Александар, Фармацеутски факултет, Београд;
34) Дамјановић Блажка, инж., Научно истражив. институт, Београд;

35) Дедијер Александар, инж., Балтазара Богишића 8, Београд;
36) Делић д-р Дејан, Генерал. дирекц. савез. хем. инд., Београд;
37) Диздар Зденко, инж., Научно истраж. институт Мин. индустрије Србије, Београд;
38) Димитријевић Ђорђе, инж., Техничка велика школа, Београд;
39) Доброцветов Ексакустодијан, дипл. хем. Техничка велика школа, Београд;
40) Дорословачки Иван, лабор., Техничка велика школа, Београд;
41) Драгићевић Јованка, инж., Далматинска 23, Београд;
42) Дреновац Светолик, дипл. хем, Врњачка 7, Београд;
43) Ђермановић Милан, проф., Цара Уроша 43, Београд;
44) Ђорђевић Спасоје, инж., Техничка велика школа, Београд;
45) Ђорић д-р Јелена, Научно истраживачки институт, Београд;
46) Ђукин Зора, Душанова 65, Београд;
47) Ђурковић Олга, инж., Техничка велика школа, Београд;
48) Ерски Станко, Лабораторијум, Прчањ;
49) Живадиновић д-р Радивоје, Андре Николића 30, Београд;
50) Живановић Душан, инж.. Звечан;
51) Живановић Светислав, инж., Гундулићев Венац 27, Београд;
52) Жупанец Рада, инж., Хигијенски завод, Цетиње;
53) Златоверховников Владимир, инж., Косовска Митровица, ул. бр. 6, кбр. 10;
54) Ивановић Радмила, Фабрика гуме „Рекорд", Београд;
55) Ивковић Властимир, инж., Техничка велика школа, Београд;
56) Јегер Алфред, инж., Стевана Високог 19, Београд;
57) Јелавић Иван, инж., Глав. дирекција хем. индустрије, Београд;
58) Јеник Чедомир, инж., Ген. дирекц. савезне хем. индустрије, Београд;
59) Јовановић Милутин, инж., Јевремова 57, Београд;
60) Јовановић Радојка, инж., Курсулина 31, Београд;
61) Јовановић Стаменко, инж., Ђуре Ђаковића 26, Београд;
62) Јовановић д-р Светозар, Природно математички факултет, Београд;
63) Јовић Александар, инж., Цара Уроша 7, Београд;
64) Јовичић Бранко, инж., Влаха Буковца 6, Београд;
65) Јузбашић Кајица, апсолв. тех., Ген. дир. савез. хемиске индустр., Београд;
66) Кановић Миодраг, инж., Јована Ристића 6, Београд;
67) Каршулин д-р Милан, Марулићев трг 20, Загреб;
68) Карапанџић Добрила, дипл. хем., Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
69) Кешељевић Станислав, инж., Дубљанска 63, Београд;
70) Клинц д-р Ладислав, Институт за исх. нар. Срп. академ. наука, Београд;
71) Кнежевић Милош, апсолв., Кајмакчаланска 40, Београд;
72) Кнежић Влајко, инж., Ранкеова 16, Београд;
73) Кожухар Нетар, инж., Техничка велика школа, Београд;
74) Којић Слободан, инж., Комбинат шећера и врења, Београд;
75) Кончар-Ђурђевић Слободан, инж., Техничка велика школа, Београд;
76) Кораћ Драгица, настав. гимн., Вука Караџића 8, Смед. Паланка;
77) Косицки Александар, Техничка велика школа, Београд.

78) Костић Иванка, инж., Фармацеутски факултет, Београд;
79) Костић Косовка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд;
80) Лазаревић Александар, инж., „Гумпро" Кн. Михајлова 42, Београд
81) Лазаревић Ђорђе, лабор., Колашинска 1, Београд;
82) Лазовић Димитрије, Космајска 22, Београд;
83) Лазовић Живка, Лабораторијум ИОНО-а, Београд;
84) Лаковић Богдан, инж., Ген. дир. медицинске производње, Београд;
85) Лалић Милорад, инж., Техничка велика школа, Београд;
86) Лебедев д-р Сергије, Српска академија наука, Београд;
87) Леко д-р Александар, Техничка велика школа, Београд;
88) Лукић Емилија, дипл. хем., Хемиски лабораторијум ИОНО-а, Београд;
89) Луковић Петар, Охридска 10, Београд,
90) Лозанић д-р Миливоје, Природно математички факултет, Београд;
91) Љубичић Љубиша, инж., ул. „27 Марта" 87, Београд;
92) Макаров Владимир, дипл. хем., Грачаничка 4, Београд;
93) Максимовић Тома, инж., Ген. дир. савезне хемиске индустрије, Београд;
94) Максимовић Петар, инж., Научно истраж. институт ГУМПРО-а, Београд;
95) Марковић Зора, инж., Ивана Милутиновића 49, Београд;
96) Марковић Нада, инж., Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
97) Марјановић Божидар, инж., Гаврила Принципа 20, Београд;
98) Матејић Милорад, Булевар Црвене Армије 201 д., Београд;
99) Маширевић Ђорђе, дипл. хем., Вевче 121, Љубљана-Поље;
100) Матић Вера, дипл. хем., II Мешовита гимназија, Београд;
101) Микијељ Ђуро, дипл. хем., Влајковићева 28, Београд;
102) Миглевски Владимир, инж., Саве Ковачевића 18, Лесковац;
103) Милић Миленко, дипл. хем. Ветеринарски факултет, Београд;
104) Милићевић Душан, инж., Институт Мин. грађевина ФНРЈ, Београд
105) Миловановић Радмила, дипл. хем., Комитет за науч. ус. НРС, Београд;
106) Миловановић Миленко, дипл. хем., Светозара Марковића 25, Београд;
107) Милутиновић Никола, инж., Вишњићева 11, Београд;
108) Мирков Корнелије, инж., Карађорђева 48, Београд;
109) Мирковић Миодраг, канд. инж., Поп Лукина 21, Београд;
110) Мирковић Љубомир, инж., Љубићска 26, Београд;
111) Мисаљевић Вера, настав. гимн., Трг братства и јединства 3, Сомбор;
112) Митрашиновић Миодраг, инж., Космајска 45, Београд;
113) Мићић Јован, инж., Техничка велика школа, Београд;
114) Мићовић д-р Вукић, Природно математички факултет, Београд;
115) Михолић д-р Станко, Ђорђићева 31, Загреб;
116) Младеновић д-р Милош, Фармацеутски факултет, Београд;
117) Млакар Иван, инж., Електробосна, Јајце;
118) Мокрањац д-р Момчило, Фармацеутски факултет, Београд;
119) Мошић Александар, инж., Фабрика соде, Лукавац;
120) Мундарић д-р Григорије, инж., Саве Ковачевића 49, Београд;
121) Мушицки Душан, инж., Бранкова 23, Београд;
122) Небригић Љубица, Косанчићев Венац 1а, Београд;
123) Нешић Драгомир, инж., Ген. дир. индустрије стакла, Београд;
124) Никодијевић Ђура, Обилићев Венац 25 (Хемисни производи), Ниш;

125) Николић Данило, инж., Ђуре Даничића 13, Београд;
126) Николић Даринка, инж., Хемиски лабораторијум ИОНО-а, Београд;
127) Николић д-р Радомир, инж., Техничка велика школа, Београд;
128) Николић д-р Стеван, инж., Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
129) Никчевић Владимир, инж., Сталинградска 24, Београд;
130) Облат д-р Андрија, Петрова 26, Загреб;
131) Окрајнов Божица, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
132) Осим Војко, инж., Творница соде, Лукавац;
133) Павлов Павле, инж., Московска 79, Београд;
134) Павловић Васа, лабор., Техничка велика школа, Београд;
135) Павловић Градимир, Проте Матеје 21, Београд;
136) Павловић Олга, инж., ул. „27 Марта" 68, Београд;
137) Пајевић Милан, инж., Страхињића Бана 69, Београд;
138) Пејчић Належда, инж., Нови Београд 123 (Инспек. рада, Булевар ЦА 1);
139) Петровић д-р Вожидар, Војислава Илића 74, Београд;
140) Петровић Милан, Гружанска 9, Београд;
141) Подбрежник Фран, инж., Ђуре Даничића 5, Београд;
142) Поповић Атанасије, инж., Страхињића Бана 75, Београд;
143) Поповић Миодраг, инж., Голсвортијева 35, Београд;
144) Поповић Тадија, инж., Чика Љубина 16, Београд;
145) Радовановић Радмила, дипл. хем., Комитет за науч. установе, Универзитет и вел. школе НРС, Београд;
146) Радовановић Даница, Кајмакчаланска 70, Београд;
147) Радовић д-р Милка, инж., Техничка велика школа, Београд;
148) Радосављевић Слободан, инж., Техничка велика школа, Београд;
149) Радуловић Миладин, дипл. хем., Таковска 39а, Београд;
150) Ранчић Душан; инж., Техничка велика школа, Београд;
151) Рашајски Славко, инж., Институт прехранбене индустрије, Земун;
152) Рехницер Антон, инж., Бор;
153) Ристовски д-р Илија, Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
154) Ристић д-р Воја, фармацеутски факултет, Београд;
155) Ристић Михајло, Београд;
156) Ристић Слободан, дипл. хем., Хем. лабораторијум Филозоф. факул., Београд;
157) Ристић Софија, инж., Фармацеутски факултет, Београд;
158) Рудски Олга, дипл. хем., Гушићева 21, Крагујевац;
159) Савић д-р Павле, Природно математички факултет, Београд;
160) Самец д-р Макс, Академија знаности и уметности, Љубљана;
161) Симић Милица, дипл. хем., IV Мушка гимназија, Београд;
162) Сиротановић Ксенија, дипл. хем., Ген. дир. хемиске индустрије, Београд;
163) Соколовић Војин, апсолв., Кр. Милутина 13, Београд;
164) Станковић Даница, Чарли Чаплина 2, Београд;
165) Станковић Синиша, инж., Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
166) Станковић Георгије, инж., Трепча, Звечан;
167) Станојевић Аца, проф., Капетана Завишића 6, Београд;
168) Стефановић д-р Борђе, Природно математички факултет, Београд;
169) Стојановић Живка, инж., Немањог Јунака 15, Београд;

170) Стојановић Мирјана, дипл. хем., Држ. реална гимназија, Велико Градиште;
171) Стојшић Светислав, инж., Фабрика шећера, Ћуприја;
172) Сутулов Александар, студ. тех., Средачка 10, Београд;
173) Тагасин Анка, дипл. хем., Војводе Саватија 31, Београд;
174) Тодоровић Милан, дипл. хем., Ген. дир. хемиске индустрије, Београд;
175) Тодоровић Мирољуб, дипл. хем., Врњачка 2, Београд;
176) Томић Љубица, дипл. хем., Цара Душана 38, Београд;
177) Тот Фрања, инж., Сарајевска 44, Врбас;
178) Тотић Миодраг, инж., Војводе Бране 17, Београд;
179) Трпинац д-р Павле, Медицински факултет, Београд;
180) Трпковић Антоније, инж., Скадарска 43, Београд;
181) Тутунџић д-р Панта, инж., Техничка велика школа, Београд;
182) Туцаков д-р Јован, Фармацеутски факултет, Београд;
183) Ћосић Рашка, дипл. хем., Теодора Драјзера 5а, Београд;
184) Угљешић Радмила, канд. инж., Борђа Вашингтона 9, Београд;
185) Урошевић Драгутин, инж., Јанка Вукотића 18, Београд;
186) Урошевић Радмила, дипл. хем., Природно математички факултет Београд;
187) Филиповић Загорка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд;
188) Хасанагић Омер, дипл. хем., Хем. индустрија „Зорка", Шабац;
189) Хаџовић Хилмија, инж., Фабрика соде, Лукавац;
190) Хојман д-р Јоланда, Фармацеутски факултет, Београд;
191) Хоровиц д-р Александар, Теразије 31—33, Београд;
192) Христић Бисенија, Глав. дир. медицин. производње, Београд;
193) Христић Павле, инж., Научно истраживачки институт, Кр. Милутина 25, Београд;
194) Хрустановић Касим, инж., Државна кожар. школа, Високо;
195) Цанић Велимир, инж., Техничка велика школа, Београд;
196) Цветковић Василије,
197) Цветковић Живојин, Обилићева 52, Крушевац;
198) Чонкић Војин,
199) Чупић Марија, дипл. хем., Медицински факултет, Београд;
200) Шевић Зора, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд;
201) Шилов Александер, инж., Лабораторијум, Рудник Мајдан Пек;
202) Шонда Коста, инж., Косовска 5, Београд;
203) Шолаја д-р Богдан, Пољопривредно шумарски факултет, Земун;
204) Шуковић Матеја, дипл. хем., Природно математички факултет Београд;
205) Шпарер Мирко, Министарство инд. НР. Србије, Београд.

ПОДРУЖНИЦА НОВИ САД

1) Алагић Стојанка, Текелијина 1, Нови Сад;
2) Ваго Јулио, инж., Творница „Албус“ ул. Пасионаријe 3, Нови Сад;
3) Вујков Стеван, Његушева 16, Нови Сад;
4) Грба Невенка, Мешовита гимназија, Нови Сад;
5) Грујић Ђорђе, дипл. хем., Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад;
6) Дошин Иван, инж., Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад;
7) Јовановић Љубица, Санитарно епидемиолошки завод, Нови Сад;
8) Каролић Игњат, Мешовита гимназија, Нови Сад;
9) Кацијан Маријан, инж., Фабрика „Електропорцелан“, Нови Сад;
10) Келемен Армин, инж., Творница сирћета „Бачка“, Нови Сад;
11) Ковач Мирослав, ул. М. Димитријевића 3, Нови Сад;
12) Кунц Виктор, дипл. хем., Николе Тесле 7, Нови Сад;
13) Лесковац Смиља, Женска гимназија, Нови Сад;
14) Максимовић Војислав, Станојевићева ул. 9, Нови Сад;
15) Малчић Степан, Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад
16) Маринковић Радислав, ул. Марка Миљанова 1, Нови Сад;
17) Марић Тамара, инж., Санитарно епидемиолошки завод, Нови Сад;
18) Матицки Милица, Средња машинска техничка школа, Нови Сад;
19) Милованов Славинка, Илије Огњановића 27, Нови Сад;
20) Неатница Милица, Максима Горког 27, Нови Сад;
21) Нејгебауер д-р Виктор, Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад;
22) Павловић Ранко, Творница „Соња Маринковић“ Косовска 25, Нови Сад;
23) Погранични Јурије, инж., Трг Царице Милице 1, Нови Сад;
24) Ритер Фрања, инж., Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад,
25) Саркотић Фрања, Творница „Соња Маринковић“ Косовска 25; Нови Сад;
26) Симић Иван, инж., Санитарно епидемиолошки завод, Нови Сад;
27) Симоновић Христина, инж., ул. Соње Маринковић 2, Нови Сад;
28) Слани Људевит, инж., Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад;
29) Стевин Нада, инж., Пећска 12, Нови Сад;
30) Ферко Павел, инж., Војвођанска индустрија свиле, Нови Сад;
31) Хинић Душан, дипл. хем., Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад;
32) Чонкаш Емил, Средња медицинска школа, Нови Сад;
33) Шовљански Сава, Војвођанска индустрија свиле, Нови Сад;

ИЗ РЕДАКЦИЈЕ ГЛАСНИКА ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Редакција Гласника Хемиског друштва моли чланове Српског Хемиског друштва који су променили место боравка, досадашње запослење у установи или предузећу, да у најкраћем року доставе своје тачне и потпуне адресе,

како би им се у будуће часописи и остала обавештења слали на одговарајућу адресу.

Исто тако, Редакција моли чланове да јој скрену пажњу на евентуалне непотпуности у отштампаном списку чланова Српског Хемиског друштва у овом броју Гласника.

ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Обавештење члановима

Управа Српског Хемиског друштва извештава своје чланове, да ће се редовна Годишња скупштина Српског Хемиског друштва одржати 16 јануара 1950 године у просторијама Технолошког факултета Техничке велике школе у Београду, Булевар Црвене Армије 73.

Дневни ред и почетак рада објавиће се накнадно у дневним листовима.

Моле се чланови друштва да присуствују Годишњој скупштини и узму учешћа у њеном раду.

Управа Српског Хемиског друштва

Sommaire Vol. 14

№ 4

Page

E. N. Dobrocvetov: On the Determination of the Number of Atoms of Elements and of the Number of Ions of Binary Compounds in a Unit of Volume 225

E. N. Dobrocvetov: On the Specific Heat of Chemical Elements and Binary Compounds with Ionic Lattice 229

Slobodan Končar-Djurdjević: Adsorption Under Fixed Hydrodynamic Conditions 233

A. M. Lecco and *V. D. Canić:* On the Dissolution of Iron in Perchloric Acid 249

Alexander Lecco and *S. Radosavljević:* On the Dissolution of Zinc in Nitric-Sulphuric Acid Mixtures 253

V. M. Mitchovitch (Mićović) et *M. Lj. Mihailović:* Réduction des glycérides par l'hydrure double de lithium et d'aluminium 265

Dušan Živanović: Galvanometric Determination of Cadmium 273

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 102-906081

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско Хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, 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,
Технолошки Факул., Београд

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око ½ 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 ½ табака — 60 дин. до 1 табака — 100 дин., до 1½ табака — 160 дин., до 2 табака — 200 дин.

Штампарија „НАУЧНА КЊИГА" — Београд, Народног Фронта 12