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

Google™ books

<http://books.google.com>



**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE**

Књига 17

Vol. 17

**БЕОГРАД
1952**

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

„Гласник“ излази тромесечно

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l'Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique, Belgrade

Редакциони одбор:

проф. А. М. Леко, проф. д-р инж. П. С. Тутунџић, проф.
д-р В. М. Мићовић, проф. д-р Ђ. Стефановић,
проф. инж. Ђ. Димитријевић, дипл. хем. М. Милић,
д-р А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски

Comité de Rédaction:

Prof. Dr. A. M. Lecco, Prof. Dr. ing. P. S. Tutundžić, Prof.
Dr. V. M. Mitchovitch (Mićović), Prof. Dr. Đ. Stefanović,
Prof. ing. Đ. Dimitrijević, Chim. dipl. M. Milić,
Dr. A. Horovic, Pharm. dipl. B. Rašajski

САДРЖАЈ

	Страна
В. М. Мишовић: О животу и раду поч. проф. д-р Светозара Јовановића	1
Н. А. Пушин, И. И. Риковски и М. Смиљанић: Индекс преламања неких органских једињења на температурама и његов температурни коефицијент	11
П. С. Тутунџић и Г. В. Павловић: Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда. — V. Бакроносни пропилитисани андезити Источне Србије	39
Боривоје Бастић: О 3, 4-bis-[бензимидазил-(2)]-пиридину	67
Из Српског хемиског друштва: Годишњи извештај	71
Јованка М. Живојинов: Зависност притиска од температуре кључања и одређивање топлоте испаравања етанола	81
Ексакустодијан Доброцветов: Један нов начин одређивања титра раствора хромата и бихромата помоћу металног сребра	89
Бојан Залетел: Поларографско одређивање кадмијума у концентратима цинка и осталим продуктима производње цинка са великим садржајем твожђа	93
Бојан Залетел: Поларографско одређивање Ni и Co у рудама	101
Божидар Симић: Брзина разлагања I-аскорбинске киселине крвне плазме in vitro	109
Матеја Шуговић: О дејству хлора на уранова једињења у рудама	113
Душан Живановић: Колориметриско одређивање никла помоћу Klett-Summerson-овог фотоелектричног колориметра	119
Слободан Кончар-Бурђевић: Могућност примене адсорпције у колориметрији разблажених раствора. — Претходно саопштење	127
Некролог поч. д-р Павлу Јовановићу	131
Библиографија	133
Х. Ербринг (Келн): Хроматографска анализа на хартији у служби хемиског испитивања	137
Н. А. Пушин: Дијаграми топлења бинарних система састављених из калај-тетрабромида и неких органских једињења са	145
Н. А. Пушин и М. Смиљанић: О молекулској тежини бензоеве киселине	153
Ђорђе Димитријевић и Јован Мићић: Добијање бензалдехида каталитичком хидролизом и оксидацијом бензилхлорида у парној фази I	155
Боривоје Бастић: О отварању лакматског прстена лактама 4-бензимидазил-(2)-пиридин-карбонске киселине-(3)	165
В. М. Мишовић: Прослава седамдесетпетогодишњице Америчког хемиског друштва, XII-ти Међународни конгрес за чисту и примењену хемију и XVI-та Међународна конференција за чисту и примењену хемију	171

	Страна
<i>Библиографија</i>	192
<i>Александар М. Леко и Велимир Цанић: О растварању калаја у перхлорној киселини</i>	193
<i>Б. Бастић и В. Голубовић: О реакцијама деривата фталне и хинолинске киселине са о-фенилендиамином</i>	201
<i>Д. Живановић: Колориметриско одређивање кобалта</i>	209
<i>Ђорђе Маширевић: Неке карактеристике у особинама сулфатне целулозе од босанске смрче и јеле</i>	215
<i>С. Љ. Јовановић и В. С. Јовановић: О једном проблему из Егерт-овог Уџбеника физичке хемије</i>	243
<i>В. М. Мићковић: О животу и раду поч. д-р инж. Мг. рh. Младена Крајчиновића</i>	247
<i>Библиографија</i>	253
<i>Велимир Д. Цанић: Испитивање амфотерности никотинске киселине потенциометриском методом</i>	257
<i>С. К. Шушић: Прилог квантитативно-таложним методама уз помоћ једињења живе</i>	265
<i>Александар Мошић: Номограми за техничку анализу алкалија</i>	273
<i>Тамара Марић: Физичко-хемијска испитивања вода Дунава и Тисе</i>	281
<i>Татјана Марић: Физичко-хемијска испитивања вода Дунава и Тисе</i>	281
<i>С. Кончар-Ђурђевић и Анита Дмитровић: Једна проста адаптација Lange-овог универзалног колориметра за колориметрисање чврстих површина у дифузно одбијеној светлости</i>	297
<i>Јерко З. Аљанчић: Добијање кадмијума из муља који отпада при пречишћавању лужина за производњу литопона</i>	303
<i>Љ. С. Јовановић и В. С. Јовановић: Термичка дисоцијација јодоводоника на вишим температурама</i>	309
<i>Из Српског хемиског друштва</i>	317
<i>Библиографија</i>	319
<i>С. К. Шушић: О квантитативном одређивању мангана уз живу. Саопштење III</i>	321
<i>Јелена Ђорић: Анализе минералних вода. — I Минералне воде Пећке и Сијаринске бање</i>	333
<i>С. Љ. Јовановић и Д. К. Виторовић: Прилог испитивању алексиначких парафинских шкриљаца. Одређивање органске материје. Одређивање фиксног угљеника и испарљивих материја у полукоксу</i>	347
<i>Јерко З. Аљанчић: Лужење бакроносног мајданпечког лимонита разблаженом сумпорном киселином</i>	361
<i>С. Кончар-Ђурђевић и С. Јоксимовићева-Тјанкин: Један фотоелектрични колориметар за колориметрисање малих површина</i>	369
<i>Библиографија</i>	373
<i>Списак чланова Српског хемиског друштва</i>	375

S O M M A I R E

	Page
<i>N. A. Pushin, I. I. Rikovski and M. Smiljanić</i> : Refractive indices of certain organic compounds at different temperatures and their temperature coefficients	11
<i>P. S. Tutundžić et G. V. Pavlović</i> : Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays. — V. Les andésites propylitisés cuprifères de la Serbie orientale	39
<i>Borivoyé Bastić</i> : 3, 4-bis-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine	67
<i>Jovanka M. Živojinov</i> : La liaison entre la pression et la température d'ébullition correspondante et la détermination de la chaleur de vaporisation pour l'alcool éthylique	81
<i>Eksakustodian Dobrocvetov</i> : A Neww Method of Standardisation of Potassium Dichromate Solution	89
<i>Bojan Zaletel</i> : Determination of Cadmium by Polarography in Zinc Concentrates with a High Amount of Iron	93
<i>Bojan Zaletel</i> : Polarographic determination of Ni and Co in ores	101
<i>Božidar Simić</i> : Vitesse de la diminuation de l'acide ascorbique du sang in vitro	109
<i>Mateja Šugović</i> : Über die Chloreinwirkung auf Uranerzen	113
<i>Dušan Živanović</i> : The Colorimetric Determination of Nickel using Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter	119
<i>Slobodan Končar-Djurdjević</i> : The Possibility of Applying Adsorption or Ion Exshange in the Colorimetry of Dilute Solutions. — Preliminary Report	127
<i>H. Erbring (Köln)</i> : Die Papierchromatographische Analyse im Dienst der chemischen Forschung	137
<i>N. A. Pushin</i> : Diagrams of Melting Points of Binary Systems of Stannic Bromide with Some Organic Compounds	145
<i>N. A. Pushin and M. Smiljanić</i> : On the Molecular Weight of Benzoic acid	153
<i>Djordje Dimitrijević and Jovan Mičić</i> : Preparation of Benzaldehyde by Vapor-Phase Catalytic Hydrolysis and Oxidation of Benzyl Chloride	155
<i>Borivoyé Bastić</i> : On the Opening of the Lactam Ring of 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid	165
<i>A. M. Lecco and V. D. Canić</i> : On the Dissolution of Tin in Perchloric Acid	193
<i>B. Bastić and V. Golubović</i> : On the reactions of derivates of phtalic and quinolinic acid with o-phenylendiamine	201
<i>Dušan Živanović</i> : The Colorimetric Determination of Cobalt	209
<i>Djordje Maširević</i> : Some Characteristics of the Qualities of the Sulphate Pulp of Spruce and Fir from Bosnia	215
<i>S. Lj. Jovanović und V. S. Jovanović</i> : Ein Problem aus J. Eggert's Lehrbuch der physikalischen Chemie	243

	Page
<i>Velimir Canić</i> : Etude de la dissotiation de l'acide nicotinique par la methode potentiometrique	257
<i>S. K. Šušić</i> : La détermination quantitative d'aluminium par les combinaisons de mercure	265
<i>Aleksandar Mošić</i> : Nomogramme zur technischen Analyse von Alkaliengemischen und Laugen	273
<i>Tamara Marić</i> : Les analyses physico-chimiques des eaux du Danube et de la Tissa	281
<i>S. Končar-Djurdjević</i> und <i>Anita Dmitrović</i> : Ein einfaches Zusatzgerät zu Lange's Universalkolorimeter für das Kolorimetrieren fester Flächen in difusem reflektiertem Licht	297
<i>Jerko Z. Aljančić</i> : Cadmiumgewinnung aus dem Schlamm der bei der Reinigung der Laugen der Litoponerzeugung abfällt	303
<i>S. Lj. Jovanović</i> und <i>V. S. Jovanović</i> : Thermische dissotiation des Jodwasserstoffes auf höheren Temperaturen	309
<i>S. K. Šušić</i> : La détermination quantitative du manganèse en présence de mercure	321
<i>Jelena Djorić</i> : Les analyses des eaux minérales. Les eaux minérales de Pećska Banya et de Siarinska Banya	333
<i>S. Lj. Jovanović</i> and <i>D. K. Vitorović</i> : Contribution to the study of oil shales from Aleksinac	347
<i>Jerko Z. Aljančić</i> : Auslaugen des kupferhaltigen Limonits aus Majdanpek mittels verd. Schwefelsäure	361
<i>S. Končar-Djurdjević</i> und <i>S. Joksimović-Tjapkin</i> : Ein photoelektrisches Kolorimeter zum Kolorimetrieren kleiner Flächen	369

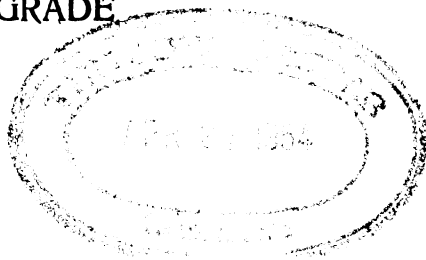
Књига 17

1952

Свеска 1

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE**



**Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО**

**Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO**

**Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд**

**Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique, Belgrade**

1952

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

„Гласник“ излази тромесечно

САДРЖАЈ

	Страна
<i>В. М. Мишовић:</i> О животу и раду поч. проф. д-р Светозара Јовановића	1
<i>Н. А. Пушкин, И. И. Риковски и М. Смиљанић:</i> Индекс преламања неких органских једињења на температурама и његов температурни коефицијент	11
<i>П. С. Тутунџић и Г. В. Павловић:</i> Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда.—V. Бакропосни пропицитисани андезити Источне Србије;	39
<i>Воривоје Басић:</i> О 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридину	67
<i>Из Српског хемиског друштва:</i> Годишњи извештај	71

Редакциони одбор:

Проф. д-р А. М. Лeko, проф. д-р инж. П. С. Тутунџић,
проф. д-р В. М. Мишовић, проф. д-р Ђ. Стефановић,
проф: инж. Ђ. Димитријевић, дипл. хем. М. Милић, д-р
А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

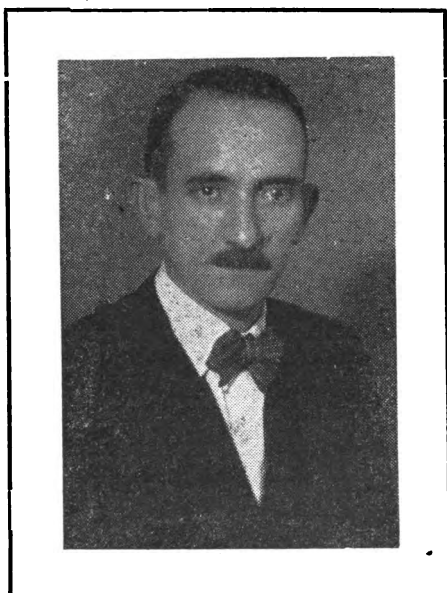
Књига 17

1952

Свеска 1

Д-р Светозар Љ. Јовановић

На дан 6 децембра 1951, у 57-ој години живота, смрт је отргла с овог света д-ра Светозара Љ. Јовановића, професора Универзитета. Још до пре кратког времена у пуној творачкој снази и моћи, он неочекивано оставља заувек нашу школу и науку, своју породицу, своје ђаке, своје другове и пријатеље.



Светозар Јовановић родио се 14 септембра 1895 г. у Уљми у Банату од оца Љубомира Јовановића, учитеља и мајке Љубице, рођене Риго, учитељице, па је ту учио и основну школу. Средњу школу, реалку, завршио је у Вршцу и положио испит зрелости у јуну 1914 године. После Сарајевског атентата отпочело је прого-

њење Срба у целој Аустро-Угарској монархији, а кад је Аустро-Угарска објавила рат Србији и напала је, онда је то достигло врхунац. Срби су хапшени у масама, нарочито у Босни и Херцеговини, Срему и Банату, и одвођени у тврђаве као што је Петроварадин, Арад, Цекењеш, Вараждин итд., па су тако ухапсили и Св. Љ. Јовановића 28 јула 1914 г. и одвели га у казамате Арадске тврђаве. Ту, у затвору, остаје до 18 марта 1915 г. када је интерниран у Јазберењ (Jászbereny) код Пеште. Када је класа рођених 1895 г. позвана у војску, њега враћају (15 маја 1915 г.) у Вршац на лекарски преглед и регрутовање, али га лекарска комисија оглашава за неспособна због левог ока које је као дете у игри повредио и на коме је само донекле видео. После тога понова је враћен у Јазберењ, одакле му је по молби допуштено да буде интерниран у Пешту где се уписује на Техничку велику школу (хемиски отсек) у јесен 1915 и остаје до 1917 г., када је, пошто је свршио курс интендантске официрске школе, послат као ђак наредник („заставник“) у Албанију (Скадар) где остаје до слома Аустро-Угарске.

По завршетку Првог светског рата, Јовановић долази у Београд и уписује се на ондашњи Филозофски факултет (III група наука са хемијом као главним предметом). У исто време са студирањем хемије он спрема и полаже припремни испит на машинском отсеку Техничког факултета (1921 г.). Дипломски испит на Филозофском факултету положио је у јануару 1923 г. Следеће године, 10 октобра 1924, постављен је за суплента III Београдске гимназије, а годину дана доцније изабран је за асистента при катедри хемије на Филозофском факултету и постављен септембра 1925 г. Од то доба он остаје стално на Универзитету. Докторат је положио 1936 г. и он је први доктор хемије на нашем Универзитету.

После оснивања фармацеутског отсека при Медицинском факултету, он је изабран за доцента и постављен 6 маја 1940 г. Месеца марта 1941 г. позват је на вежбу као резервни капетан I класе, па га је тако и рат затекао, а већ 20 априла одведен је у ропство у Немачку.

Вреди овде истаћи један интересантан детаљ из тога доба, детаљ који јасно даје слику о карактеру С. Љ. Јовановића.

Када су га проводили кроз Београд, његова јединица је имала мали одмор. Он је затражио да га пусте, било у пратњи било сама, да се види са својом породицом. Немачки официр га је упитао да ли даје часну реч да ће се вратити. Јовановић је одговорио без предо-

мишљања: Да! И официр га је пустио. Јовановић је, и према тако суровом непријатељу као што су били Немци, одржао задату реч и вратио се.

Из ропства је пуштен 16 јуна 1942 г. на тражење Београдске општине која је имала намеру да подигне фабрику за израду лекова. Како се С. Љ. Јовановић једини у Београду пре Другог светског рата бавио израдом синтетичких лекова, то су њега тражили за тај посао. Немци нису дозволили подизање ове фабрике, тако да он даље није ни звао ради сличног рада, већ је као доцент Филозофског факултета, на који је био премештен, дочекао свршетак рата и ослобођење наше земље. По ослобођењу понова се вратио као доцент (26 јуна 1945 г.) на Медицински факултет (фармацевтски отсек); ускоро после тога изабран је за ванредног професора Филозофског факултета, а за предмет хемиска технологија, и постављен 28 јуна 1946 г. На том положају затекла га је и смрт.

Јовановић се оженио још пре завршетка својих студија (20-VIII-1920) са Јованком, рођеном Feigl, са којом је имао три сина. Њихов први син умро је рано, у четвртој години живота (1922—1926). Смрт овога сина, тада јединца (други се родио тек после смрти првога), био је тежак ударац за Јовановића који је то дете необично волео. И доцније, Јовановић је имао врло много нежности и љубави према својој деци. Он је био готов на све жртве и напоре не само да задовољи њихове потребе него и њихове жеље.

Сем стручног и научног рада, Јовановић је волео веслање и лов. Пре II Светског рата имао је свој чамац и у слободним часовима било рано ујутру или увече ишао би на веслање, а недељом или празником одлазио је радо у лов уколико би му то допуштале прилике или обавезе на другој страни. Иначе је скоро све остало време проводио у раду. Док је још био студент у Београду његов школски друг који је заједно с њим становао затицао га је често ујутру за столом где седи и ради. На питање зашто је тако рано устао, он би одговарао с чуђењем: „Па, зар је свануло, а ја још нисам ни легао?!“. И доцније, када је имао да се бори и са тешкоћама материјалне природе, он би проводио читаве недеље и месеце спавајући ноћу само 3—4 сата.

У затвору у Араду дошла му је била до руку нека немачка књига од неколико стотина страна. У то доба Јовановић је знао мало немачки, али је ту књигу прочитао више од тридесет пута,

тако да ју је скоро научио напамет и, како је сам говорио, то му је много помогло што је доцније потпуно савладао немачки језик.

Полазећи рано од куће или кад би се сувише журио, Јовановић је некипут носио доручак са собом, и кад је у подне ишао на ручак често је и понесени доручак враћао натраг. Кад је имао нешто да уради или доврши, Јовановић је заборављао и на одмор и на сан и на храну.

Рад С. Љ. Јовановића кретао се у три правца: рад у области чисте хемије, рад у области примењене хемије и рад на настави.

Први његови научни радови су његова докторска теза која носи наслов: *Нова електроаналитичка метода за квантитативно одређивање антимона* (1) и још две публикације у вези с истим предметом. Једна од њих објављена је у Извештајима Француске академије наука под насловом: *»Une nouvelle méthode électroanalytique pour le dosage de l'antimone«*, а друга у познатом немачком часопису *Zeitschrift für analytische Chemie* под насловом: *»Schnellelektroanalytische Antimon-Bestimmung«* (брзо електроаналитичко одређивање антимона).

Теза Љ. С. Јовановића је плод дугог и истрајаног рада и она чини част нашој науци, нашем факултету и нашем универзитету.

У својој тези и у ова своја два рада, Јовановић је потпуно решио питање електроаналитичког одређивања антимона. Антимон се под извесним одређеним потенцијалом таложу квантитативно из јако хидролизованог антимоно-сулфата. Овде треба нарочито истаћи да се пре Јовановићева рада за електролизу нису употребљавали мутни раствори, а још мање раствори с талозима, већ су они обично цеђени пре електролизе. Јовановић је прво показао да се олово у галениту може квантитативно одредити електролитички при чему нерастворни остатак не смета. Исто тако се и раствори антимоно-сулфата, који се при разблажењу толико хидролизују да граде скоро кашу, могу квантитативно електролитички сталожити.

Друга тешкоћа на коју је наишао при овоме своме раду била је у томе што су аналитичке методе за одређивање антимона биле несигурне, па стога ни његова атомска тежина није била довољно тачно одређена. Стога Јовановић за своја проучавања није могао употребити неко од познатих једињења антимона, већ је за то узео најчистији метални антимон.

Метода С. Јовановића је колико проста и брза толико и тачна. Њоме се могу одређивати мале и велике количине антимона било да се он налази у металном стању, било у облику соли или у облику сулфида, најзад у сулфидним и мало оксидованим рудама. Упоређена с најтачнијом волуметриском методом помоћу калијум-бромата, Јовановићева метода даје боље резултате, јер се волуметриском методом добивају вредности за 0,2% ниже него његовом електроаналитичком.

Рат је прекинуо његов рад у овом домену, али га он после рата наставља са својим сарадницима. Ту спадају: *Одвајање бакра од цинка брзом електролизом (4)*, *квантитативно одређивање мангана (5)* и још два друга рада која још нису завршена и која ће бити публикована доцније.

У првом раду је утврдио како се бакар може квантитативно одвојити од цинка брзом електролизом из раствора њихових сулфата. На основу знатне разлике нормалних потенцијала ова два елемента може се бакар, и без контроле катодног потенцијала, квантитативно сталожити а да цинк при томе остане у раствору. Кад је таложење бакра потпуно завршено, онда се на електроди превученој бакром врши издвајање цинка. Цинк се при томе таложи у сунђерастом облику и тежина талог је већа, вероватно услед оклузије електролита. Добри резултати се добивају кад се главна количина цинка сталожити при нижем потенцијалу, па се пред крај електролизе напон повећава да би таложење било квантитативно.

У другом раду критички је проучавао квантитативно одређивање мангана и утврђено је да се манган може квантитативно одређивати:

а) као сулфат, жарењем $MnSO_4$ без контроле температуре придржавајући се услова који су описани;

б) као $NH_4MnPO_4 \cdot N_2O$, при чему се талог испира алкохолом и суши на 110° за два часа;

в) као $Mn_2P_2O_7$, при чему је тачно утврђено време за које се NH_4MnPO_4 квантитативно претвара у пиродифосфат према температури на којој се жари.

Најзад је нађено да се терцијарни мангано-фосфат, $Mn_3(PO_4)_2$, претвара у NH_4MnRO_4 за 5 до 10 минута са упола мањом количином амон-хлорида него што је дато у литератури.

С. Љ. Јовановић се увек интересовао питањем *примењене хемије*.

Он је пре рата проучио *ректификацију уља за храну* и једна од наших фабрика искоришћавала је практички тај Јовановићев рад. Он је разрадио методу за добивање *калајтетрахлорида* који служи за отежавање свиле, што је употребљено од стране наших свилара у Новом Саду. Он је увео добивање *натријум-хипохлорита* који је трошила наша текстилна индустрија. Једном приликом за хитне потребе, он је произвео велику количину *цинксулфата* простим средствима и апаратуром коју је сам конструисао. По његовом упутству израђена је *сребрна легура* за пломбирање зуба коју је трошио један наш познати дентиста. Он је израдио методу за добивање *куприсулфата* из бакра, али није стигао да то реализује услед избијања рата. По његовом нацрту и директивама једна браварска радионица израђивала је пре рата мале гасне апарате типа *бенонд*. После II Светског рата разрадио је методу за израду *амонмолибдата* из концентрованог молибденита. Најзад, он је разрадио процес за лабораториско добивање *феросулфида* у већим количинама (7): из гвожђа и сумпора жарењем; из пирита и гвожђа жарењем и помоћу струје.

Јовановић се бавио и добивањем *синтетичких лекова*. Први такав препарат била је *алиларсинска киселина* коју је једна наша велика апотека употребљавала за справљање домаћег тоникума. Други такав препарат био је *пентаметилентетразол* иначе познат под именом *кардиазола*. Добивање овог производа је скопчано са извесним тешкоћама и опасностима.

Одмах после ослобођења, он је израдио и дао, као свој скроман прилог, нашој ослободилачкој војсци неколико килограма у оно доба тога тешко приступачног лека.

С. Љ. Јовановићу, који је већ био познат као солидан и темељит радник не само у решавању научних већ и практичних проблема, Управа државних монопола поверава испитивање *парафинских шкриљца* и ставља му на расположење још три механичара с којима је он скоро пуне две године радио на том проблему, па је и та његова истраживања прекинуо Други светски рат.

Он је тај проблем прво до танчина проучио као и начин рада и радове у том правцу у оним земљама које су прерађивале шкриљце, а у које у првом реду спадају Естонија и Шкотска, па се може без претеривања рећи да је то први систематски и зналачки изведен рад о нашим шкриљцима.

Као што се могло очекивати, Јовановић је у овоме своме раду наилазио на много тешкоћа, а у првом реду на тешкоће апара-

тивне природе. Он је најпре употребио за дестилацију парафинских шкриљаца реторту по Вајделу, али је одмах увидео њене недостатке: кондензација није била потпуна, гас који је одилазио носио је са собом катран у облику магле што је претстављало губитак у катрану, гасни бензин није могао кондензовати и др. Стога је конструисао нарочиту *апаратуру за пирогену дестилацију шкриљаца (7)* у којој су избегнуте све ове незгоде: катран је већ при дестилацији одвајан у фракције као што се то врши у индустрији, магла је потпуно отстрањена, а гасни бензин је хватан у течном парафину. Дестилација је вршена помоћу прегрејане водене паре као и без ње. Поједине фракције детаљно су проучаване и подвргаване рафинацији (помоћу алуминијумхлорида, сумпордиоксида и др.) или краковане.

Испитивања су вршена с распаднутим (оксидованим) и нераспаднутим (неоксидованим) парафинским шкриљцима.

У овој апаратури добива се принос у катрану од преко 90% у односу на Фишекову реторту.

На основу својих резултата, Јовановић закључује да наши нераспаднути парафински шкриљци (свежи шкриљци из дубљих слојева) садрже око 50% уља рачунато на органску супстанцу. Упоређујући их с естонским парафинским шкриљцима, — код којих је загревање до 500°C довољно да се добије полукокс без испарљивих делова, а наши парафински шкриљци загревани до те температуре дају полукокс који садржи око 10% испарљивих материја, — Јовановић изводи закључак да би наше шкриљце требало загревати на знатно вишу температуру као што се то ради у Шкотској. Дестилацијом на вишој температури повећао би се не само принос катрана, већ и амониака, а вероватно и ароматичних једињења (бензол, толуол...), који на вишој температури постају у знатно већој количини.

Ослањајући се на запажање да је полукокс из наших парафинских шкриљаца местимично био стопљен, Јовановић чини важну напомену да се за његову прераду не могу употребити високе, вертикалне реторте.

Детаљи ових истраживања саопштени су делом у раду наведеном под (7), делом у Извештају Управи државних монопола, а лична искуства ауторова као и један део резултата остали су необјављени.

У ову групу радова спада и његов рад: *Адиција засићених угљоводоника на двогубу везу незасићених угљоводоника у прису-*

ству *алуминијум-хлорида* (8). Уље добивено из највише фракције катрана од наших парафинских шкриљаца има мали вискозитет и велики јодни број (55), те не долази у обзир као мазиво. Али када се на његов раствор у нормалном бензину дејствује алуминијум-хлоридом и гасовитом хлороводоничном киселином добива се производ који је садржавао много мање незасићених једињења (јодни број 3.74), имао већу молекулску тежину и већи вискозитет. Тако добивено уље је стабилно (није се променило после једанаест месеци). При овој реакцији олефини велике молекулске тежине адирани би парафине и прелазили у стабилне засићене угљоводонике.

После ослобођења, иако заузет наставом и радом у Хемиском институту, он је, чинећи крајње напоре и са жељом да нашој привреди што више помогне, радио на скидању *калаја* са конзерви помоћу хлора, као и на испитивању парафинских шкриљаца и других питања која су блиска томе проблему. Он је био руководиоца у одељењу за шкриљце Лабораторије за горива и мазива која је сада саставни део Хемиског института Природно-математичког факултета. Његова мишљења и његови реферати увек су бацали пуну светлост на поједина питања из ове области.

Професор Јовановић био је дуго година асистент хемије па је био прво изабран за доцента аналитичне хемије на фармацеутском отсеку Медицинског факултета, али, као што смо видели, он се бавио и примењеном хемијом, отуда је после ослобођења био изабран за ванредног професора *хемиске технологије* при Катедри хемије Природно-математичког факултета. Услед потребе наставе и оскудице у наставном особљу, он узима и предавања из *аналитичне хемије*. Из истих разлога он прима наставу *термохемије и електрохемије*, предмета који улазе у састав физичке хемије.

Може и стручњацима изгледати необично како се један човек могао прихтатити тако разноврсних предавања и како је то све могао савладати. Светозар Јовановић је спадао у ред оних старијих хемичара, сада све ређих, који су познавали више области своје шире струке и који су све те области могли да савладају.

Он је написао и штампао предавања из Термохемије, Електрохемије и Теориске основе Аналитичне хемије, а штампао је кратак уџбеник Аналитичне хемије чије је друго издање баш сада изашло из штампе. Он га је до краја кориговао, али није дочекао да га готовог види.

Његова штампана предавања одликују се тиме што су кратка и сажета и што је он увек главну пажњу обраћао на солидно савла-

ђивање основа једне науке или научне дисциплине. Он је био највећи противник површности и расплнутости као и оне честе појаве ка такозваној „манији за обавештавањем”.

Његов кратак штампани уџбеник јединствен је у својој врсти и он је верна слика ових његових схватања.

Колико је то био критичан дух нека послужи овај пример. Читајући познати Egerl-ов уџбеник физичке хемије који је преведен скоро на све језике као и на наш, он је наишао на један податак о реакционој топлоти енантиоморфне трансформације белог у сиви калај. Овај податак је Egerl не проверавајући оригиналне експерименталне и израчунате вредности погрешно навео. Сви који су читали тај уџбеник узимали су овај податак као тачан и прелазили преко тога. Проверавајући то математички и на основу експерименталних података у литератури, Јовановић утврђује да су ранији Egerl-ови наводи погрешни (9).

Покојни Јовановић био је не само солидан и савестан научни радник, критична духа, веште руке и сигурна суда, не само човек који је био одан школи и науци, већ и наставник који је желео и хтео да та своја знања и искуства пренесе на друге. За њега није постојало време када не би примио студенте, једног или више њих, да им објасни шта желе, да им изађе у сусрет за оно што траже. Није он био само такав према студентима него према свакоме ономе који му се обраћао или тражио његову помоћ.

Светозар Љ. Јовановић је дао нашој школи, нашој науци и нашем народу много више него што се може закључити на основу његових радова које после своје смрти под својим именом оставља.

В. М. Мићовић

РАДОВИ

I

- 1) Докторска теза: Нова електроаналитичка метода за квантитивно одређивање антимоно од Светозара Љ. Јовановића, Београд, 1937.
- 2) *S. Lj. Jovanovitch*, *Comptes Rendus*, **204**, 686 (1937).
- 3) *S. Lj. Jovanovitch*, *Z. f. anal. Chemie*, **114**, 415 (1938).
- 4) *С. Љ. Јовановић и М. С. Јовановић*, Глас. Хем. друштва, **14**, 51 (1949).
- 5) *С. Љ. Јовановић и Б. М. Јовановић*, Глас. Хем. друштва, **15**, 107 (1950).

- 6) *С. Љ. Јовановић* и *М. С. Јовановић*, Глас. Хем. друштва, **15**, 183 (1950).
- 7) *С. Љ. Јовановић* и сарадници, Глас. Хем. друштва, **12**, 143 (1950).
- 8) *С. Љ. Јовановић* и *А. М. Пујић*, Глас. Хем. друштва, **10**, 159 (1939).
- 9) *С. Љ. Јовановић*, Глас. Хем. друштва, **12**, 51 (1947).

СПИСИ

II

- 1) Основи квалитативне хемиске анализе, Београд, 1948 г. I издање 1951 г. II издање
 - 2) Аналитичка хемија I (по предавањима проф. д-ра *С. Љ. Јовановића*, 1948 г.).
 - 3) Термохемија и електрохемија (по предавањима проф. д-ра *С. Љ. Јовановића*).
-

Индекс преламања неких органских једињења на температурама и његов температурни коэффициент

од

Н. А. Пушина, И. И. Риковског и М. Смиљанића

У литератури постоје многобројни подаци о величини индекса преламања разних органских једињења, а за поједина једињења наводи се и температурни коэффициент њиховог индекса преламања. Разни аутори наводе за многе супстанце величину индекса преламања само за једну одређену температуру. Величине индекса преламања за једну исту супстанцу, прерачунате на исту температуру, у многим случајевима међусобно се знатно разликују. За поједина органска једињења наводе се у литератури такође и величине индекса преламања на разним температурама.

Наш је задатак био да систематски одредимо величине индекса преламања разних органских једињења на разним температурама и да за свако једињење одредимо и температурни коэффициент његовог индекса преламања и, најзад, да упоредимо наше вредности са вредностима других аутора према расположивим литературним подацима.

Супстанце, чији смо индекс преламања одређивали, узимали смо најчистије које су се могле добити у трговини. Осим тога, сваку супстанцу пре испитивања најпажљивије смо пречишћавали или вишеструком дестилацијом под обичним или под смањеним притиском, или вишеструким прекристалисавањем. Такво пречишћавање вршило се све дотле док дотична супстанца није показивала константан индекс преламања на једној одређеној температури.

Мерење индекса преламања извршено је помоћу *Abbe*-овог рефрактометра. Температуре на којима су се вршила поједина мерења одржаване су константне са тачношћу до $0,1^{\circ}\text{C}$.

У тексту и у табели означавају:

n_D^t — индекс преламања на одговарајућој температури
 dn/dt — температурни коефицијент индекса преламања
 MR — молекуларну рефракцију.

У овом саопштењу дајемо индексе преламања на разним температурама и температурне коефицијенте индекса преламања за 30 разних органских једињења и то: угљендисулфид, бензол, толуол, *p*-цимол, *n*-пропилалкохол, триметилкарбинол, глицерин, циклохексанол, фенол, *o*-крезол, *m*-крезол, тимол, диетилетар, анизол, циметалдехид, ацетон, ацетофенон, диетиламин, триетиламин, фенилхидразин, анилин, метиланилин, диметиланилин, *o*-толуидин, бензиламин, пиридин, α -пиколин, пиперидин, хинолин.

*

* *

1) Угљендисулфид

Препарат Е. Marcq-а »pro analysi« очишћен вишеструком дестилацијом са дефлегматором дао је следеће величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°
$n_D =$	1,6359	1,6278	1,6196	1,6114

Температурни коефицијент индекса преламања угљендисулфида у интервалу 10°—40° је $dn/dt = -0,000816$ ($dn/dt \times 10^6 = 816$).

Од многобројних података о величини индекса преламања угљендисулфида, који се наводе у литератури, дајемо следеће (прерачунате за 20°):

	Brühl ¹⁾	Zawidzki ²⁾	Flatov ³⁾	Schwers ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,62788	1,6276	1,62762	1,6278	1,62799	1,6278

За температурни коефицијент индекса преламања угљендисулфида налазе се ови подаци у литератури:

	Flatov ³⁾	Schwers ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,000801	-0,00080	-0,00078	-0,000816
	(0°—20°)	(7°—20°)		(10°—40°)
$dn/dt =$	-0,000824			
	(20°—40°)			

Из овог прегледа видимо, да је наша величина индекса преламања угљендисулфида, као и његов температурни коефицијент, прилично блиска величинама које дају горе наведени аутори.

Са повишењем температуре расте и температурни коефицијент индекса преламања угљендисулфида. Према томе, сам индекс преламања угљендисулфида несумњиво није линеарна функција температуре.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Ch. **22**, 409 (1897); — 2) *J. V. Zawidzki*, Z. ph. Ch. **35**, 146 (1900); — 3) *E. Flatow*, Ann. d. Phys. (4) **12,85** (1903); 4) *F. Schwes*, Jour. Chem. Soc. Lond. **101**, 1898 (1912); — 5) *J. Timmermans et F. Martin*, Jour. chim. phys. **25**, 85 (1928).

2) Бензол

Бензол »pro analysi« био је пречишћен вишеструким прекристалисавањем и вишеструком дестилацијом, после чега је показивао ове вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	16,5°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5032	1,5010	1,4943	1,4877	1,4810	1,4744

У интервалу 16,5°—60° температурни коефицијент индекса преламања бензола износи $dn/dt = -0,000662$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -662$).

Од многобројних података о величини индекса преламања бензола, који се наводе у литератури, дајемо следеће (величине индекса преламања су прерачунате на температуру од 20°):

	Brühl ¹⁾	Weegmann ²⁾	Perkin ³⁾	Zawidzki ⁴⁾	Hubbard ⁵⁾
$n_D^{20} =$	1,50137	1,50144	1,50110	1,50123	1,50125
	Anwers ⁶⁾	Williams ⁷⁾	Timmermans ⁸⁾	Аносов ⁹⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5022	1,50096	1,50124	1,50237	1,5010

Наша величина индекса преламања бензола блиска је бројевима Perkin-a, Williams-a, Timmermans-a, Zawidzskog и Hubbard-a.

За температурни коефицијент индекса преламања бензола налазимо у литератури ове податке:

	Gladstone ¹⁰⁾	Knops ¹¹⁾	Weegmann ¹²⁾	Timmermans ⁸⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,000642	-0,000645	-0,000650	-0,00063	-0,000.62

Литература

1) *J. W. Brühl*, Lieb. Ann. **203**, 363 (1880); — 2) *R. Weegmann*, Z. ph. Ch. **2**, 229 (1888); — 3) *H. Perkin*, Trans. **77**, 273 (1900); — 4) *J. Zawidzki*, Z. ph. Ch. **35**, 145 (1900); — 5) *J. C. Hubbard*, Z. ph. Ch. **74**, 226 (1910);

6) *K. v. Anwers*, Lieb. Ann. 419, 92 (1919); — 7) *J. W. Williams* a. *F. Daniels*, J. Am. Ch. Soc. 47, 1490 (1925); — 8) *J. Timmermans* et M-me *Hennaut-Roland*, Jour. Chim. Phys. 23, 753 (1926); — 9) *B. И. Аносов*, Извест. Сект. Phys. Chim. Anal. 9, 255 (1936); — 10) *J. H. Gladstone*, J. Chem. Soc. Lond. 59, 290 (1891); — 11) *C. Knops*, Liey. Ann. 248, 205, (1889); — 12) *R. Weegmann*, Z. ph. Ch. 2, 218 (1888).

3) Тoluол

Препарат толуола „*pro analysi*“ „schwefelfrei“ после вишеструке дестилације дао је на различитим температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	16,5°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4990	1,4970	1,4913	1,4855	1,4 98	1,4740

Температурни коефицијент индекса преламања толуола у интервалу 16,5°—60° износи $dn/dt = -0,000575$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -575$).

Од литературних података наводимо следеће величине за индекс преламања толуола (прерачунате на температуру од 20°);

	Brühl ¹⁾	Landolt ²⁾	Perkin ³⁾	Anwers ⁴⁾	Mathews ⁵⁾
$n_D^{20} =$	1,49552	1,4962	1,49688	1,4962	1,49675
	Williams ⁶⁾	Timmermans ⁷⁾	Аносов ⁸⁾	Пушин	
$n_D^{20} =$	1,50013	1,49697	1,49381	1,4970	

Као што из наведених бројева видимо, наша вредност индекса преламања толуола је близу бројевима Perkin-а, Timmermans-а и Mathews-а.

За температурни коефицијент индекса преламања толуола налазимо у литератури ове величине:

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

Наш број практички се поклапа са бројем Perkin-а.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Lieb. Ann. 203, 363 (1880); — 2) *H. Landolt* u. *H. Jahn*, Z. ph. Ch. 10, 289 (1892); — 3) *H. Perkin*, Trans. 77, 273 (1900); — 4) *K. v. Anwers*, Lieb. Ann. 419, 92 (1919); — 5) *J. H. Mathews*, J. Am. Ch. Soc. 48, 562 (1926); — 6) *J. W. Williams* a. *F. Daniels*, J. Am. Chem. Soc. 47, 1490 (1925); — 7) *J. Timmermans* et M-me *Hennaut-Roland*, Jour. Chim. Phys. 23, 733 (1926); — 8) *B. J. Аносов*, Извест. Сект. phys. chim. Anal. 9, 255 (1936).

4) *p*-Цимол

пара-цимол, препарат „е Camphora“ више пута преде-стилисан, док није показао константан индекс преламања, дао је следеће величине индекса преламања на различитим температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4952	1,4903	1,4854	1,4805	1,4757	1,4709

У интервалу 10° – 60° температурни коефицијент индекса преламања *p*-цимола износи $dn/dt = -0,000486$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 486$).

У литератури налазе се следећи подаци за величину индекса преламања *p*-цимола (прерачунате на 20°):

	Landolt ¹⁾	Brühl ²⁾	Krollpfeffer ³⁾	Handbook ⁴⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,4895	1,4899	1,49081	1,4923	1,4903

Наш број приметно се разликује од горе наведених вредности.

Литература

1) *H. Landolt u. H. Jahn, Z. ph. Ch. 10, 303* (1892); — 2) *J. Brühl, Chem. Kal. 1932*; — 3) *F. Krollpfeffer, Lieb. Ann. 430, 161* (1923); — 4) *Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman* (1944).

5) *n*-Пропилалкохол

Нормални пропилалкохол „purissimus“, пречишћен најпре фракционом дестилацијом, затим дестилацијом изнад печеног креча и најзад дестилацијом изнад металног натријума, дао је на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,3854	1,3812	1,3770	1,3727	1,3683

У интервалу 20° – 60° температурни коефицијент индекса преламања *n*-пропилалкохола износи $dn/dt = -0,000427$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 427$).

У литератури налазе се следеће вредности индекса преламања *n*-пропилалкохола (прерачунате на 20°):

	Brühl ¹⁾	Landolt ²⁾	Pars ³⁾	Handbook ⁴⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,3854	1,3852	1,3854	1,38543	1,3854

Као што из овога упоређивања видимо, наш се број поклапа са бројевима наведених аутора.

За температурни коефицијент индекса преламања n -пропилалкохола Кортен⁵) даје вредност $dn/dt = -0,000386$, која се знатно разликује од нашег броја ($dn/dt = -0,000427$).

Литература

1) *J. Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 139 (1880); — 2) *H. Landolt* u. *H. Jahn*, Z. ph. Ch. **10**, 317 (1892); — 3) *Pars* u. *Schwenk*, Jour. phys. Chem. **28**, 720 (1924); — 4) Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944); — 5) *Korten*, Dissert. Bonn (1890)

6) Триметилкарбинол

Препарат пречишћен вишеструком дестилацијом у вакууму дао је на разним температурама следеће вредности индекса преламања:

$t =$	30°	40°	50°
$n_D =$	1,3828	1,3778	1,3727

У интервалу 30°—50° температурни коефицијент индекса преламања триметилкарбинола је $dn/dt = -0,000505$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 505$).

Brühl даје за индекс преламања триметилкарбинола на 20° вредност $n_D^{20} = 1,38779$, а Eukmann на 27,1° $n_D^{27,1} = 1,38420$. Прерачунавање за температуру од 30° даје:

	Brühl ¹⁾	Eukmann ²⁾	Пушин
$n_D^{30} =$	1,3828	1,3827	1,3828

Из овог упоређивања видимо, да се све три вредности готово поклапају.

Специфична тежина триметилкарбинола на 20° је $d_{20} = 0,7864^1$). Екстраполирањем наших вредности индекса преламања триметилкарбинола добијамо за 20° $n_D^{20} = 1,3878$. Одавде молекулска рефракција MR износи:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\hat{M}}{d} = 22,25$$

Рачун на основу атомских рефракција даје вредност $MR = 22,20$. Разлика износи 0,05 или 0,2%.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Lieb. Ann. **203**, 363 (1880); — 2) *Eukmann*, Verhandlungen Haarlem (3), **8**, 441 (1919).

7) Глицерин

У добро пречишћеном глицерину као примеса углавном долази вода. Глицерин је тешко очувати од воде јер је он хигроскопан. Међутим можемо га ослободити воде дестилацијом у вакууму. Индекс преламања глицерина повећава се са смањењем количине воде у њему.

Наш препарат глицерина „Glycerinum purissimum bidestillatum pro analysi“ четири пута предестилисан у вакууму дао је на разним температурама следеће вредности индекса преламања:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4762	1,4738	1,4714	1,4690	1,4666	1,4643

Температурни коефицијент индекса преламања глицерина у интервалу 10° – 60° износи $dn/dt = -0,000238$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 238$).

Према подацима из литературе имамо следећи преглед вредности индекса преламања глицерина (вредности су прерачунате на 20°):

	Gladstone ¹⁾	Landolt ²⁾	Stohmer ³⁾	Lenz ⁴⁾	Schey ⁵⁾	Schoori ⁶⁾
$n_D^{20} =$	1,4235	1,47302	1,47215	1,4740	1,47290	1,4747
	Mac Ewen ⁷⁾	Jyer ⁸⁾	Hoyt ⁹⁾	Timmermans ¹⁰⁾	Пушин	
$n_D^{20} =$	1,4669	1,4752	1,47402	1,47437	1,4738	

Као што видимо, наша вредност индекса преламања глицерина највише се приближава вредностима Lenz-a, Hoyt-a и Timmermans-a.

За температурни коефицијент индекса преламања глицерина имамо у литератури ове вредности:

	Hoyt ⁹⁾	Timmermans ¹⁰⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,000225	-0,00022	-0,000238

Литература

1) J. H. Gladstone a. T. P. Dale, Ph. Tr. 153, 339 (1863); — 2) H. Landolt, Chem. Kal. III, 402 (1932); — 3) F. Strohmer u. G. Th. Gerlach, Z. anal. Chem. 106, 24 (1885); — 4) Lenz, Gewinnung des Glycerins, Monograph. 143; — 5) L. T. C. Schey, Rec. Trav. Chim. P. B. 18, 181 (1899); — 6) N. Schoorl, Rec. Trav. Chim. P. B. 41, 296 (1922); — 7) B. C. Mac Ewen, J. Chem. Soc. Lond. 123, 2283 (1923); — 8) M. P. J. J. Jyer a. F. L. Usher, J. Chem. Soc. Lond. 127, 844 (1925); — 9) L. F. Hoyt, Jour. ind. eng. Chem. 26, 329 (1934); — 10) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Jour. Chim. phys. 32, 510 (1935).

8) Циклохексанол

Циклохексанол „Kahlbaum gereinigt“ очишћен много-струком дестилацијом до константне вредности индекса преламања дао је на разним температурама ове вредности:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D^{20} =$	1,4691	1,4650	1,4608	1,4566	1,4523	1,4480

У интервалу 10°—60° температурни коефицијент индекса преламања циклохексанола износи $dn/dt = -0,000422$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 422$).

У литератури налазе се следећи подаци за индекс преламања циклохексанола (прерачувано на 20°):

	Anwers ¹⁾	Handbook ²⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,4678	1,4656	1,4650

Наш број знатно се разликује од наведених вредности, нарочито од вредности коју даје Anwers.

Литература

- 1) Anwers, *Hinterseber* u. *Treppmann*, Lieb. Ann. 410, 274 (1915); —
- 2) Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

9) Ф е н о л

Препарат фенола „für wissenschaftliche Zwecke“ после вишеструке кристализације и дестилације у вакууму показао је ове вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	25°	27°	30°	40°	45°	50°	60°
$n_D^{20} =$	1,5492	1,5482	1,5469	1,5424	1,5402	1,5378	15332

(у прехлађеном (интерполирано) стању)

Одређивања индекса преламања фенола на 25° и 27° извршена су у прехлађеном стању. Вредности индекса преламања на 30° и 40° добијене су интерполирањем. У интервалу 25°—60° температурни коефицијент индекса преламања фенола је $dn/dt = -0,000457$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 457$).

Упоређењем величина индекса преламања фенола, према подацима из литературе, добијамо овај преглед (вредности n_D прерачунате су на 45°):

	Eisenlohr ¹⁾	Holleman ²⁾	Buehler ³⁾	Timmermans ⁴⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,54046	1,5386	1,54018	1,54027	1,5402

За температурни коефицијент индекса преламања фенола Timmermans⁴⁾ даје $dn/dt = -0,00050$, док наша вредност износи $dn/dt = -0,000457$.

Из овог прегледа видимо, да се наша вредност индекса преламања готово поклапа са вредностима које дају Buehler и Timmermans.

Специфична тежина фенола на 20° равна је $d_{20/4} = 1,0702^5)$ а на 50° равна је $d_{30/4} = 1,489^6)$. Екстраполирање наших вредности индекса преламања фенола за 20° даје $n_D^{20} = 1,5506$ (I). На 50° индекс преламања фенола је $n_D^{50} = 1,0489$ (II). Одавде је молекулска рефракција фенола равна:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 28,03 \quad (I)$$

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 28,00 \quad (II)$$

Рачун на основу атомских рефракција даје $MR = 27,83$. Разлика је $+0,20$ (I) и $+0,17$ (II). Ова последња сачињава $0,6\%$. Eisenlohr¹ за молекулску рефракцију фенола даје вредност $MR = 27,95$, број који је врло близу нашем.

Литература

1) F. Eisenlohr, Ber. 44, 3207 (1911); — 2) A. F. Holleman, Rec. Trav. Ch. P. B. 33, 5 (1914); — 3) C. A. Buehler, J. H. Wood, D. C. Hull a. E. C. Erwin, J. Am. Ch. Soc. 54, 2403 (1932); — 4) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Jour. chim phys. 34, 693, (1937); — 5) Chem. Kal. 273 (1929); — 6) L. B. Phys.-chem. Tab. Beilst. II. 648 (353) 3. Aufl.

10) о-К р е з о л

„ortho-Kresolum purissimum“ пречишћен вишеструком дестилацијом дао је следеће вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5509	1,5461	1,5413	1,5364	1,5315	1,5265
	у прехлађеном стању					

о-Крезол се топи на 30° и зато је његов индекс преламања у интервалу $10^\circ - 30^\circ$ одређен у прехлађеном стању.

Температурни коефицијент индекса преламања о-крезола у интервалу $10^\circ - 60^\circ$ износи $dn/dt = -0,000490$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 490$).

У литератури налазимо следеће податке за величину индекса преламања *o*-крезола (прерачунате на 20°):

	Gladstone ¹⁾	Taschenbuch ²⁾	Handbook ³⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5434	1,5470	1,5453	1,5461

У таблицама Landolt-Bornstein налазимо за специфичну тежину *o*-крезола вредност $d_{23,2/4} = 1,0427$. За 23,2° интерполирање наших вредности индекса преламања *o*-крезола даје $n_D^{23,2} = 1,5446$. Одавде за молекулску рефракцију помоћу напред поменуте једначине израчунавамо $MR = 32,85$. Збир атомских рефракција за *o*-крезол даје вредност $MR = 32,45$. Разлика износи +0,40 или 1,2‰.

Литература

1) J. H. Gladstone, Jour. Chem. Soc. Lond. 45, 241 (1884); — 2) Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, J. D. Ans u. H. Lax (1943); — 3) Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hojgman (1944).

11) *m*-К р е з о л

Препатат *m*-крезола „purissimum“ пречишћен је више-струком кристализацијом и дестилацијом до константног индекса преламања, после чега је дао на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5452	1,5411	1,5392	1,5370	1,5327	1,5283	1,5240
$t =$	65°						
$n_D =$	1,5218						

У интервалу 10°—65° температурни коефицијент индекса преламања *m*-крезола је $dn/dt = -0,000424$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 424$).

Упоређењем вредности индекса преламања *m*-крезола, према подацима из литературе прерачунатим на 20°, добијамо овај преглед:

	Gladstone ¹⁾	Fox ²⁾	Schoorl ³⁾	Carter ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5360	1,54277	1,5398	1,54112	1,54098	1,5411

Наш број се поклапа са бројем Carter-а. За температурни коефицијент индекса преламања *m*-крезола Timmermans⁵⁾ даје вредност $dn/dt = -0,00044$, која је близу нашем броју ($dn/dt = -0,000424$),

За специфичну тежину *m*-крезола налазимо у таблицама Landolt-Börnstein вредност $d_{13,6/4} = 1,0350$ (Eukman). Интерпо-

лирање наших вредности индекса преламања *m*-крезола даје за $13,6^\circ n_D^{13,6} = 1,5431$. Из ових величина израчунава се молекулска рефракција *m*-крезола, која износи $MR = 32,91$. Збир атомских рефракција даје за *m*-крезол величину $MR = 32,45$. Разлика је $+0,46$ или $1,4\%$.

Литература

1) *J. H. Gladstone*, Jour. Chem. Soc. Lond. **45**, 245 (1884); — 2) *J. Fox* а. *M. F. Barker*, Jour. Chem. Soc. Lond. **37**, 271 T (1918); — 3) *N. Schoorl*, Rec. Trav. Chim. P. B. 935 (1929); — 4) *E. G. Carter* а. *D. C. Jones*, Trans. Farad. Soc. **30**, 1027 (1934); — 5) *J. Timmermans* et *M-me Hennaut-Roland*, Jour. Chim. Phys. **34**, 693 (1937);

12) Тимол

Препарат тимола „pro analysi“ био је претходно пажљиво пречишћен кристализацијом и дестилацијом док није показао константан индекс преламања. На разним температурама дао је ове величине индекса преламања;

<i>t</i> =	20°	30°	35,5°	40°	45°	50°	60°
n_D =	1,5222	1,5176	1,5151	1,5131	1,5109	1,5086	1,5041

у прехлађеном стању

Тимол се топи на 51° и зато је у интервалу 20° — 50° његов индекс преламања одређен у прехлађеном стању.

Температурни коефицијент индекса преламања је $dn/dt = -0,000452$ у интервалу 20° — 60° .

У литератури налазимо ове податке за величину индекса преламања тимола (прерачунате на 20°):

n_D^{20} =	Nasini ¹⁾	Cotton ²⁾	Perkin ³⁾	Handbook ⁴⁾	Пушин
	1,52092	1,5209	1,5209	1,5209	1,5222

Као што видимо наш број се знатро разликује од бројева горе поменутих аутора, који се међусобно поклапају.

За температурни коефицијент индекса преламања тимола *Perkin*³⁾ даје вредност $dn/dt = -0,000433$, која се знатно разликује од нашег броја ($dn/dt = -0,000452$).

За специфичну тежину тимола налазимо у таблицама *Landolt-Börnstein* вредност $d_{9,6/4} = 0,9816$. Екстраполирање наших вредности индекса преламања тимола за $9,6^\circ$ даје $n_D^{9,6} = 1,5270$, Одавде за молекулску рефракцију тимола добијамо вредност $MR = 46,93$, Збир атомских рефракција даје за тимол $MR = 46,93$. Разлика је $+0,63$ или $1,3\%$.

Литература

1) *Nasini u. Bernheimer*, Gazz. Chim Ital. 15, 59 (1885); 2) *A. Cotton et. H. Mouton*, Ann. Chim. phys. (8) 22, 216 (1913); 3) *W. H. Perkin*, Jour. Chem. Soc. Lond. Trans 61, 308 (1892); 4) Handbook of chemistry and physics, 28 edition Hodgman (1944).

13) Диетилетар

Е. Мерск-ов препарат етра „pro analysi“ после вишеструке дестилације дао је следеће величине индекса преламања на наведеним температурама:

$t =$	5°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,3605	1,3580	1,3555	1,3529	1,3508	1,3478

У интервалу 5°—30° температурни коефицијент индекса преламања диетилетра је $dn/dt = -0,000508$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 508$).

Код других аутора налазимо н. пр. следеће величине индекса преламања диетилетра, прерачунате на 20°:

	Oudemans ¹⁾	Timmermans ²⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,3526	1,35277	1,3529

За температурни коефицијент индекса преламања етра други аутори дају величине, које се знатно разликују од наше:

	Lorenz ³⁾	Oudemans ¹⁾	Timmermans ²⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,000586	-0,000591	-0,000560	-0,000508

Литература

1) *Oudemans*, RecTr. Chim. 4, 569 (1885); 2) *J. Timmermans et F. Martin*, Jour. Chim. phys. 25, 411 (1928); 3) *L. Lorenz*, Wiedem. Ann. 11, 70 (1880).

14) Анивол

Препарат анивола пречишћен вишеструком дестилацијом до константног индекса преламања показао је ове вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5219	1,5170	1,5120	1,5069	1,5016	1,4962

У интервалу 10°—60° температурни коефицијент индекса преламања анивола је $dn/dt = -0,000514$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 514$).

Ако прерачунамо на 20° величине индекса преламања анивола, које се налазе у литературним подацима, добијамо овај преглед:

n_D^{20}	Cotton ¹⁾ 1,51734	Krollpfeiffer ²⁾ 1,51770	Mac Ewen ³⁾ 1,5156	Eisele ⁴⁾ 1,51685
n_D^{20}	Timmermans ⁵⁾ 1,51711	Pušin 1,5170		

Из овог прегледа видимо, да је наш број врло близу броју кога даје Timmermans.

За температурни коефицијент индекса преламања анизола Timmermans⁵⁾ даје вредност $dn/dt = -0,00050$, док је наша $dn/dt = -0,000514$.

Литература

1) A. Cotton et H. Mouton, Ann. Chim phys. (8) 28, 214 (1913) 2) F. Krollpfeiffer, Lieb. Ann. 430, 161 (1923); 3) B. C. Mac Ewen, Jour. Chem. Soc. Lond. 123, 2283 (1923); 4) J. Eisele, Ann. d. Physik, 76, 400 (1925); 5) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Jour. Chim. phys. 32, 522 (1935)

15) Циметалдеhid

Препарат циметалдехида пречишћен многоструком дестилацијом показао је ове величине индекса преламања на наведеним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,6271	1,6217	1,6164	1,61112	1,6061	1,6010

Температурни коефицијент индекса преламања циметалдехида у интервалу 10°—60° износи $dn/dt = -0,000522(dn/dt \cdot 10^6 = 522)$.

У литератури имамо следеће податке за индекс преламања циметалдехида (прерачунато на 20°):

n_D^{20}	Brühl ¹⁾ 1,6195	Auwers ²⁾ 1,62172	Handbook ³⁾ 1,61949	Пушин 1,6217
------------	-------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------

Из овог прегледа видимо, да се наш број поклапа са бројем Auwers-а, док се од броја Brühl-а и броја који се наводи у Handbook-у знатно равликује.

Литература

1) J. Brühl, Lieb. Ann. 235, 1 (1886); 2) Auwers u. Eisenlohr, J. prak. Chem. (2) 82, 65 (1910); 84, 37 (1910); 3) Handbook of chemistry and physics. 28 edition, Hodgman (1944).

16) Ацетон

Е. Мерск-ов препарат ацетона „pro analysi“ био је подвргнут вишеструкој дестилацији, после чега је показао следеће

величине индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°
$n_D =$	1,3645	1,3591	1,3537	1,3482	1,3427

Температурни коефицијент индекса преламања ацетона у интервалу 10°—50° износи $dn/dt = -0,000545$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -545$).

Од многобројних литературних података за величину индекса преламања ацетона наводимо следеће (прерачунате на 20°):

	Zawidzki ¹⁾	Eisenlohr ²⁾	Hubbard ³⁾	Rosanov ⁴⁾	Peacock ⁵⁾	Mac Ewen ⁶⁾
$n_D^{20} =$	1,35908	1,85856	1,35917	1,35912	1,3596	1,3595

	Eisele ⁷⁾	Walden ⁸⁾	Mathews ⁹⁾	Timmermans ¹⁰⁾	Аносов ¹¹⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,35915	1,3583	1,35788	1,35907	1,36010	1,3591

Као што се из тог прегледа види, наша вредност индекса преламања ацетона близу је вредностима које дају Zawidzki, Hubbard, Rozanov, Eisele и Timmermans.

За температурни коефицијент индекса преламања ацетона имамо ове податке:

	Timmermans ¹¹⁾	Korten ¹²⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,00050	-0,000530	-0,000545

Наша вредност температурног коефицијента је ближа вредности коју даје Korten.

Литература

- 1) J. V. Zawidzki, Z. ph. Ch. 35, 146 (1900); — 2) F. Eisenlohr, Z. ph. Ch. 75, 585 (1910) — 3) C. Hubbard, Z. ph. Ch. 74, 207 (1910); — 4) M. A. Rosanov, C. W. Bacon a. R. H. White, J. Am. Chem. Soc. 36, 1808 (1914); — 5) D. H. Peacock, Jour. Chem. Soc. Lond. 107, 1552 (1915); — 6) B. H. Mac Ewen, Jour. Chem. Soc. Lond. 123 2283 (1923); — 7) J. Eisele, Ann. d. Physik (4) 76, 400 (1925); — 8) P. Walden, H. Ulich u. G. Busch, Z. ph. Ch. 123, 437 (1926); — 9) J. H. Mathews, Jour. Am. Chem. Soc. 48, 569 (1926); — 10) J. Timmermans et F. Martin. Jour. Chim. Phys. 25, 411 (1928); — 11) V. J. Anosov, Извест. Sect. Phys. Chim. Anal. 9, 225 (1936); — 12) Korten, Dissert. Bonn (1890).

17) Ацетофенон

Ацетофенон „für wissenschaftliche Zwecke“ био је подвргнут вишеструкој дестилацији у вакууму, док није показао константан индекс преламања. Доле су наведене величине n_D на разним температурама:

$t =$	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5340	1,5292	1,5245	1,5197	1,5149

У интервалу 20° — 60° температурни коефицијент индекса преламања ацетофенона раван је $dn/dt = -0,000478$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 478$).

У литератури налазе се следећи подаци за индекс преламања ацетофенона (прерачунато на 20°):

	Brühl ¹⁾	Cotton ²⁾	Auwers ³⁾	Mac Ewen ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾
$n_D^{20} =$	1,53405	1,5332	1,53391	1,5323	1,53406
	Eukmann ⁶⁾	Пушин			
$n_D^{20} =$	1,5344	1,5340			

Наш је број врло близу бројевима Brühl-а, Auwers-а и Timmermans-а.

За температурни коефицијент индекса преламања ацетофенона имамо:

	Timmermans ⁵⁾	Feussner ⁷⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,00045	-0,00046	-0,000478

Литература

1) J. W. Brühl, J. prak. Ch. (2) 50 131 (1894), L. B. II, 979; — 2) A. Cotton et H. Mouton, Ann. Chim. Phys. 28, 214 (1913); — 3) K. v. Auwers u. F. Eisenlohr, J. prak. Ch. 85, 65 (1910); L. B. II, 979; — 4) B. C. Mac. Ewen, J. Chem. Soc. Lond. 123, 2283 (1923); — 5) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Jour. Chim. phys. 32, 525 (1935); — 6) K. Feussner, Z. f. Ph. 45, 711 (1927).

18) Диетиламин

Препарат диетиламина „für wissenschaftliche Zwecke“ после вишеструке дестилације дао је ове величине индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	20°	25°	30°	40°	50°
$n_D =$	1,3860	1,3828	1,3798	1,3733	1,3672

У интервалу 20° — 50° температурни коефицијент индекса преламања диетиламина износи $dn/dt = -0,000627$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -627$).

У литератури се налазе ови подаци за величину индекса преламања диетиламина (прерачунато на 20°):

	Brühl ¹⁾	Gladstone ²⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,38580	1,3865	1,3860

Наша вредност индекса преламања диетиламина блиска је броју Gladstone-а.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Ch. 16, 193 (1895); — 2) *J. H. Gladstone*, J. Chem. Soc. Lond. 45, 241 (1884).

19) Триетиламин

Триетиламин „für wissenschaftliche Zwecke“ после вишеструке дестилације показао је на разним температурама следеће вредности n_D :

$t =$	20°	25°	30°	40°	50°
$n_D =$	1,4004	1,3980	1,3955	1,3898	1,3841

Температурни коефицијент индекса преламања триетиламина у температурном интервалу 20°—50° раван је $dn/dt = -0,000553$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -553$).

За индекс преламања триетиламина налазимо у литератури следеће вредности, прерачунате на 20°:

	Brühl ¹⁾	Gladstone ²⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,40032	1,4000	1,4004

Наш број је врло близу броју Brühl-а, а не разликује се много од броја Gladstone-а.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Ch. 16, 193 (1895); — 2) *J. H. Gladstone*, J. Chem. Soc. Lond. 45, 241 (1884).

20) Фенилхидразин

Фенилхидразин препарат „pro analysi“ био је пречишћен вишеструком дестилацијом, после чега је дао на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	20°	25°	30°	40°	45°	50°	60°
$n_D =$	1,6080	1,6055	1,6030	1,5980	1,5955	1,5930	1,5880

У интервалу 20°—60° температурни коефицијент индекса преламања фенилхидразина износи $dn/dt = -0,000500$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -500$).

У литератури налазе се следећи подаци о индексу преламања фенилхидразина (величине n_D прерачунате су на 20°):

	Brühl ¹⁾	Cotton ²⁾	Chem. Kal. ³⁾	ICT ⁴⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,60828	1,60828	1,6081	1,60811	1,6080

Наш број је близак бројевима које дају Chem. Kal. и I. C. T.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Ch. 16, 193 (1895); 2) *A. Cotton et H. Mouton*, Ann. chim. (8) 28, 214 (1913); 3) Chem. Kal. III, 404 (1934); 4) Intern Crit. Tab. VII.

21) Анилин

Препарат анилина „pro analysi“ после четвороструке дестилације показао је ове вредности n_D на доле наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	25°	30°	40°	45°
$n_D =$	1,5962	1,5912	1,5861	1,5835	1,5809	1,5756	1,5729
	екстраполирано						
$t =$	50°	60°					
$n_D =$	1,5702	1,5648					

Температурни коефицијент индекса преламања анилина у интервалу 20°—60° износи $dn/dt = -0,000526 \text{ } dn/dt \cdot 10^6 = 526$.

У литератури налазе се следећи подаци за индекс преламања анилина (вредности n_D прерачунате су на 20°):

	Johst ¹⁾	Perkin ²⁾	Brühl ³⁾	Applebay ⁴⁾	Schlegel ⁵⁾
$n_D^{20} =$	1,58685	1,58608	1,58629	1,58678	1,5852
	Timmermans ⁶⁾	Аносов ⁷⁾	Weegmann ⁸⁾	Пушин	
$n_D^{20} =$	1,58614	1,58276	1,58632	1,5861	

Као што се из овог прегледа види, наш број готово се потпуно поклапа са бројем Timmermans-а и Perkin-а, док се број Аносова знатно разликује уопште од свих поменутих аутора.

За температурни коефицијент индекса преламања анилина налазимо у литератури следеће вредности:

	Knops ⁹⁾	Weegmann ⁸⁾	Perkin ²⁾	Timmermans ⁶⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0 000,516	-0,000518	-0,000537	-0,00051	-0,000526

Наш број се разликује од бројева које дају наведени аутори.

Литература

1) *Johst*, Wien. Ann. 20, 47 (1883); 2) *W. H. Perkin*, J. Chem. Soc. Lond. 61, 287 (1892); 3) *J. W. Brühl*, Z. ph. Ch. 16, 193 (1895); Lieb. Ann. 203, 363 (1880); 4) *M. P. Applebay a. P. Y. Davies*, J. Chem. Soc. Lond. 127, 1837 (1925); 5) *H. Schlegel*, These, Paris (1934); J. Chim. phys 31. 517 (1934) 6) *J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland*, Jour. Chim. phys. 32 598 (1935); 7) *B. J. Аносов* Извест. Сekt. phys. — chim. Anal. 9, 255 (1936); 8) *R. Weegmann*, Z. phys. Chem. 2, 218 (1888); 9) *Knops*, Lieb. Ann. 248, 175 (1888).

22) Монометиланилин

Монометиланилин, препарат „pro analysi“, био је прецишћен вишеструком дестилацијом, после чега је на разним температурама показао следеће вредности индекса преламања:

$t =$	20°	25°	20°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5709	1,5684	1,5659	1,5609	1,5559	1,5508

Одавде је израчунаг температурни коефицијент индекса преламања монометиланилина, који у интервалу 20°–60° износи $dn/dt = -0,000502$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 502$).

Код других аутора налазимо у литератури за монометиланилин ове величине индекса преламања (прерачунае на 20°):

	Brühl ¹⁾	Arndt ²⁾	Falk ³⁾	Timmermans ⁴⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5708	1,57144	1,57132	1,57105	1,5709

Наш број је близу бројевима Brühl-а и Timmermans-а.

За температурни коефицијент индекса преламања монометиланилина имамо ове податке:

	Falk ³⁾	Timmermans ⁴⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,000489	-0,00052	-0,000502

Литература

1) J. W. Brühl, Z. ph. Chem. Soc. 16, 216 (1895); 2) Arndt, Diss. Basel (1897); 3) G. Falk, J. Am. Chem. Soc. 31, 806 (1909); 4) J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland, Jour. de Chim Phys. 32, 600 (1935).

23) Диметиланилин

Препарат диметиланилина „für wissenschaftliche Zwecke“ после вишеструке кристализације и дестилације дао је ове вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	20°	25°	30°	40°	45°	50°	60°
$n_D =$	1,5582	1,5556	1,5530	1,5478	1,5452	1,5426	1,5374

Температурни коефицијент индекса преламања диметиланилина у интервалу 20°–60° раван је $dn/dt = -0,000520$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 520$).

Ако прерачунамо величине индекса преламања диметиланилина, које дају други аутори за друге температуре, на 20° добијамо овај преглед:

	Perkin ¹⁾	Brühl ²⁾	Guye ³⁾	Falk ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾
$n_D^{20} =$	1,55865	1,55873	1,5580	1 55837	1,55823

	Аносов ⁶⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,55.95	1,5582

Наша величина индекса преламања врло је близу величинама Guye-а и Falk-а, а готово се поклапа са бројем Timmermans-а.

За температурни коефицијент индекса преламања диметиланилина налазимо у литератури ове податке:

	Timmermans ⁵⁾	Falk ⁴⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,00059	-0,000499	-0,000520

Литература

1) *H. Perkin*, J. Chem. Soc. Lond. 61, 287 (1892); — 2) *J. W. Brühl*, Z. ph. Chem. 16, 193 (1895); — 3) *Ph. A. Guye. et Ed. Mallet*, Arch. de Phys. Nat. IV, 13, 274 (1902); — 4) *G. Falk*, J. Am. Chem. Soc. 31. 811 (1909); — 5) *J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland*, Jour. Chim. Phys 32, 603 (1935); — 6) *B. И. Аносков*, Извест. Sect. Phys-Chim. Anal. 9, 255 (1936).

24) *o*-Толуидин

Е. Мерск-ов препарат *o*-толуидина „purissimum“ прецишћен вишеструком дестилацијом дао је на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5770	1,5720	1,5669	1,5618	1,5566	1,5514

У интервалу 10°—60° температурни коефицијент индекса преламања *o*-толуидина износи $dn/dt = -0,000512$ ($dn/dt \cdot 10^6 = -512$).

У литератури за индекс преламања *o*-толуидина налазе се следећи подаци (величине n_D прерачунате су на 20°):

	Brühl ¹⁾	Buehler ²⁾	Pawatiker ³⁾	Tanner ⁴⁾	Timmermans ⁵⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,57276	1,57295	1,5701	1,5712	1,57246	1,5720

Као што се из овог прегледа види наш број је најближи броју Timmermans-а.

За температурни коефицијент индекса преламања *o*-толуидина имамо овај преглед:

	Buehler ²⁾	Timmermans ⁵⁾	Пушин
$dn/dt =$	-0,00051	-0,00048	-0,000512

Наш број готово се поклапа са бројем Buehler-а.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Chem. 16, 216 (1885); — 2) *C. A. Buehler*, *J. H. Wood*, *D. C. Hull* a. *E. C. Erwin*, J. Am. Chem. Soc. 54, 2403 (1932); — 3) *R. R. Pawatiker* et *B. Ch. Mac. Ewen*, J. Chem. Soc. Lond. 1486 (1925); — 4) *H. G. Tanner* et *P. A. Sasselle*, J. Am. Chem. Soc. 48, 2165 (1926); — 5) *J. Timmermans* et *M-me Hennaut-Roland*, Jour. chim. phys. 32, 605 (1. 35);

25) *p*-Толуидин

Препарат *p*-толуидина „purissimum“, пречишћен многоструком кристализацијом и дестилацијом у вакууму, показао је следеће вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

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

Температурни коефицијент индекса преламања *p*-толуидина у интервалу 45°—60° раван је $dn/dt = -0,000470$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 470$).

Величине индекса преламања *p*-толуидина, према подацима у литератури, прерачунате на 45°, дају нам овај преглед:

	Brühl ¹⁾	Timmermans ²⁾	Пушин
$n_D^{45} =$	1,55987	1,55344	1,5536

Као што се из овог прегледа види, наша вредност индекса преламања *p*-толуидина близу је вредности коју даје Timmermans, а знатно се разликује од вредности коју даје Brühl.

За температурни коефицијент индекса преламања *p*-толуидина Timmermans²⁾ даје вредност $dn/dt = 0,00054$, од које се наш број разликује.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Chem. 16. 193 (1895); — 2) *J. Timmermans* et *M-me Hennaut-Roland*, Jour. chim. phys. 34, 693 (1937).

26) Бензиламин

Бензиламин, препарат E. Merck-а „für wissenschaftliche Zwecke“, после четвороструке дестилације показао је на равним температурама следеће величине индекса преламања:

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

У интервалу 0° — 65° температурни коефицијент индекса преламања бензиламина је $dn/dt = -0,000500$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 500$).

Brühl¹⁾ даје за индекс преламања бензиламина вредност (прерачунато на 20°) $n_D^{20} = 1,54381$, која је врло близу нашој вредности $n_D^{20} = 1,5439$.

Литература

- 1) J. W. Brühl, Z. ph. Chem 16, 193 (1895);

27) Пиридин

Препарат пиридина Е. Мерск-а „pro analysi“, пречишћен шестероструком дестилацијом у вакууму, дао је ове вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	$16,5^{\circ}$	20°	25°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5117	1,5097	1,5069	1,5041	1,4984	1,4928	1,4872

Температурни коефицијент индекса преламања пиридина у интервалу $16,5^{\circ}$ — 60° раван је $dn/dt = -0,000562$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 562$).

Упоређењем вредности индекса преламања за пиридин, прерачунатих на 20° , према подацима из литературе добијамо овај преглед:

	Brühl ¹⁾	Nasini ²⁾	Zawidzki ³⁾	Krollpfeiffer ⁴⁾	Constam ⁵⁾
$n_D^{20} =$	1,50975	1,5090	1,50987	1,5097	1,5092
	Trobridge ⁶⁾	Schwers ⁷⁾	Аносов ⁸⁾	Timmermans ⁹⁾	Матавуљ ¹⁰⁾
$n_D^{20} =$	1,5093	1,5078	1,50987	1,50987	1,5088

Као што се из овог прегледа види, наш број је врло близу бројевима које дају Brühl, Zawidzki, Krollpfeiffer и Timmermans.

За температурни коефицијент индекса преламања пиридина Timmermans⁹⁾ даје вредност $dn/dt = -0,00052$, која се разликује од наше вредности $dn/dt = -0,000562$.

Литература

- 1) J. W. Brühl, Z. ph. Chem. 16, 193 (1895); — 2) R. Nasini u. G. Carrara, Gazz. chim. It. 24 I. 273, (1898); — 3) J. v. Zawidzki, Z. ph. Chem. 35, 146 (1900); — 4) E. Krollpfeiffer, Lieb. Ann. 430, 201 (1902); — 5) E. J. Constam a. J. White, Am. Chem. Jour. 29, 2 (1903); — 6) F. G. Trobridge, J. Chem. Soc. Ind. 28, 231 (1909); — 7) F. Schwers, J. chim. phys. 8, 694 (1910); 9, 50 (1911); 8) V. J. Anosov, Ann. Sectotual. phys. chim. 9, 260, 263 (2036); — 9) J. Timmermans u M-me Hennaut-Roland, J. chim. phys. 34, 693 (1937); — 10) P. Matavulj, Bull. soc. chim. Jugoslav 10, 43 (1939);

28) α -Пиколин

α -Пиколин, препарат „purissimum“, после вишеструке дестилације показао је на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5114	1,5062	1,5010	1,4958	1,4905	1,4853	1,4800

У интервалу 10°—60° температурни коефицијент индекса преламања α -пиколина је $dn/dt = -0,000524$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 524$).

Упоредњем нашег броја за индекс преламања α -пиколина са вредностима из података, које налазимо у литератури (прерачунати на 20°), даје овај преглед:

	Brühl ¹⁾	Gladstone ²⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5012	1,5024	1,5010

Наш број је близу броју Brühl-а.

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Chem. 16, 193 (1895); — 2) *J. H. Gladstone*, J. Chem. Soc. Lond. 45, 241 (1884)

29) Пиперидин

Препарат пиперидина после вишеструке дестилације дао је ове вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	20°	25°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4526	1,4500	1,4474	1,4422	1,4370	1,4318

Температурни коефицијент индекса преламања пиперидина у интервалу 20°—60° износи $dn/dt = -0,000520$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 520$).

Ако прерачунамо на 20° вредности индекса преламања, које други аутори дају за пиперидин, добијамо овај преглед:

	Brühl ¹⁾	Nasini ²⁾	Guye ³⁾	Timmermans ⁴⁾	Пушин
$n_D^{20} =$	1,4528	1,4539	1,4531	1,45275	1,4526

Наш број је близу бројевима Timmermans-а и Brühl-а.

За температурни коефицијент индекса преламања пиперидина Timmermans⁴⁾ наводи вредност $dn/dt = -0,00048$, број који се разликује од нашег ($dn/dt = -0,000520$).

Литература

1) *J. W. Brühl*, Z. ph. Chem. 16, 193 (1895); — 2) *R. Nasini u. G. Cerrara*, Gaz. chim. It. 24, I, 273 (1898); — 3) *Ph. A. Guye u. E. Mallet*, Arch. Sc. phys. et natur. Geneve, VI, 13, 274 (1902); — 4) *J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland*, Jour. chim. phys. 34, 693 (1937).

30) Хинолин

Е. Merck-ов препарат хинолина „purissimum, synthet.“ после шестоструке дестилације у вакууму показао је ове величине индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	5°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,6340	1,6317	1,6269	1,6245	1,6221	1,6173	1,6126	1,6077

За температурни коефицијент индекса преламања хинолина у интервалу 5°–60° добијамо вредност $dn/dt = -0,000480$ ($dn/dt \cdot 10^6 = 480$).

Упоређење величина, које други аутори дају за индекс преламања хинолина (прерачунате на 20°), даје овај преглед:

	Gladstone ¹⁾	Brühl ²⁾	Walden ³⁾	Schwers ⁴⁾
$n_D^{20} =$	1,6234	1,62685	1,61755	1,6262
	Cotton ⁵⁾	Timmermans ⁶⁾	Пушин	
$n_D^{20} =$	1,6218	1,62688	1,6269	

Наш број је врло близу бројевима Timmermans-а и Brühl-а; бројеви других аутора знатно се разликују од нашег, а нарочито број Walden-а (разлика је 0,00935).

За величину температурног коефицијента индекса преламања хинолина имамо овај преглед:

	Schwers ⁴⁾	Timmermans ⁶⁾	Пушин
$dn/dt =$	- 0,00048	- 0,00048	- 0,000480

Као што видимо наш број се потпуно поклапа са бројевима наведених аутора.

Литература

1) J. H. Gladstone, Jour. Chem. Soc. Lond. 45, 241 (1884); 2) J. W. Brühl, Z. ph. Chem. 16, 193 (1895); 3) P. Walden, Z. ph. Chem. 59, 401 (1908); 4) F. Schwers, Jour. chim. phys. 8, 693 (1910); 9, 15 (1911); 5) A. Cotton et H. Mouton, Annchim. phys. (8) 28, 209 (1913); 6) J. Timmermans et M-me Henaut-Roland, Jour. chim. phys. 34, 693 (1937).

Као што се види из поређења наших величина индекса преламања за поједине супстанце са величинама које наводе други аутори, према расположивим подацима из литературе, наше су величине у многим случајевима врло близу величинама неких аутора, док се у другим случајевима знатно разликују. С друге стране видимо такође, да се за извесне супстанце величине индекса преламања, које дају разни аутори за једну исту супстанцу, знатно међусобно разликују.

Нема сумње, да величина индекса преламања неке супстанце на некој одређеној температури зависи у првом реду од степена чистоће дане супстанце. Н. пр. за пиридин имамо овај преглед:

Оригинални препарат пиридина „рго anal.“ Е. Мерк-а:	n_D^{20}	1,5087
исти препарат после прве дестилације у вакууму	:	1,5094
„ „ „ друге „ „	:	„ 1,5095
„ „ „ треће „ „	:	„ 1,5096
„ „ „ четврте „ „	:	„ 1,5097
„ „ „ пете „ „	:	„ 1,5097
„ „ „ шесте „ „	:	„ 1,5097

Нема сумње, да је разлика у величини индекса преламања неке супстанце на некој одређеној температури код разних аутора условљена у првом реду различитим степеном чистоће самог препарата. Поред степена чистоће препарата, као што се зна, утичу и други фактори на величину индекса преламања, као н. пр. одржавање што константнијом температуре на којој се мерење врши, тачност мерења уопште, тачност јустирања самог рефрактометра и др. Исто тако степен чистоће препарата утиче и на величину температурног коефицијента индекса преламања.

ИЗВОД

Одређен је индекс преламања 30 разних органских једињења на разним температурама и температурни коефицијент индекса преламања, и то: угљендисулфида, бензола толуола *p*-цимола, *n* пропилалкохола, триметилкарбинола, глицерина, циклохексанола, фенола, *o*-крезола, *m*-крезола; тимола, диетилетра, анивола, циметалдехида, ацетона, ацетофенона, диетиламина, триетиламина, фенолхидразина, анилина, монометиланилина, диметиланилина, *o*-толуидина, *p*-толуидина, бензиламина, пиридина, α -пиколина, пиперидина и хинолина. Нађени резултати дати су у табlici I.

Таблица I

Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент

Органско једињење	Индекс преламања n_D на разним температурама							Температурни коефицијент $dn/dt \cdot 10^6$
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	
Угљен-дисулфид		1,6359	1,6278	1,6196	1,6114			816
Бензол			1,5010	1,4943	1,4877	1,4810	1,4744	622
Толуол			1,4970	1,4913	1,4855	1,4798	1,4740	575
<i>p</i> -цимол		1,4938	1,4889	1,4840	1,4791	1,4743	1,4695	486
<i>n</i> -пропил-алкохол			1,3853	1,3812	1,3770	1,3727	1,3683	425
Триметил-карбинол			1,3878	1,3828	1,3778	1,3727		505
Глицерин	1,4786 ¹⁾	1,4762	1,4738	1,4714	1,4690	1,4666	1,4643	238
Циклохексанол		1,4691	1,4650	1,4608	1,4566	1,4523	1,4480	422
Фенол		1,5558 ¹⁾	1,5514 ¹⁾	1,5469	1,5416	1,5378	1,532	457
<i>o</i> -Крезол	1,5556 ¹⁾	1,5509	1,5461	1,5413	1,5364	1,5315	1,5265	490
<i>m</i> -Крезол		1,5452	1,5411	1,5370	1,5327	1,5283	1,5240	424
Тимол	1,5313 ¹⁾	1,5268 ¹⁾	1,5222	1,5176	1,5131	1,5086	1,5041	452
Диетил-етар	1,3630 ¹⁾	1,3580	1,3529	1,3478				508
Анизол	1,5267 ¹⁾	1,5219	1,5170	1,5120	1,5069	1,5016	1,4962	514
Цимет-алдехид		1,6271	1,6217	1,6164	1,6112	1,6061	1,6010	522
Ацетон		1,3645	1,3591	1,3537	1,3482	1,3427		545
Ацетофенон			1,5340	1,5292	1,5245	1,5197	1,5149	478
Диетиламин			1,3860	1,3798 ²⁾	1,3733 ²⁾	1,3672		627
Триетиламин			1,4004	1,3955 ²⁾	1,3898	1,3841		553
Фенилхидразин			1,6080	1,6030	1,5980	1,5930	1,5880	500
Анилин	1,5962 ¹⁾	1,5912 ¹⁾	1,5861	1,5809	1,5756	1,5702	1,5648	523
Монометил-анилин			1,5709	1,5659	1,5609	1,5559	1,5508	502
Диметил-анилин			1,5582	1,5530	1,5478	1,5426	1,5374	520
<i>o</i> -Толуидин		1,5770	1,5720	1,5669	1,5618	1,5566	1,5514	512
<i>p</i> -Толуидин						1,5512	1,5465	470
Бензиламин	1,5539	1,5489	1,5439	1,5389	1,5339	1,5289	1,5239	500
Пиридин			1,5097	1,5041	1,4984	1,4928	1,4872	562
α -Николин	1,5114 ¹⁾	1,5062	1,5010	1,4958	1,4905	1,4853	1,4800	524
Пиперидин			1,4526	1,4474	1,4422	1,4370	1,4318	520
Хинолин	1,6358	1,6317	1,6269	1,6221	1,6173	1,6126	1,6077	480

Примедбе :

1) екстраполирано

2) интерполирано

Све величине n_D дате су за течно стање; због тога, на температурама које леже ниже од тачке топљења, супстанце су се налазиле у прехлађеном стању.

Завод за физичку хемију и Електрохемију
Техничког факултета Универзитета у Београду

Примљено децембра 1948

3*

S U M M A R Y

Refractive indices of certain organic compounds at different temperatures and their temperature coefficients

by

N. A. Pushin, I. I. Rikovski and M. Smiljanich

It was determined the refractive indices at different temperatures and calculated the temperature coefficients of the refractive indices of 30 different organic compounds, as follows: carbon disulfid (CS_2), benzene, toluene, *p*-cymene, *n*-propylalcohol, trimethylcarbinol, glycerine, cyclohexanol, phenol, *o*-cresol, *m*-cresol, thymol, diethylether, anisol, cinnamylic aldehyde, acetone, acetophenone; diethylamine, triethylamine, phenylhydrazine, aniline, *N*-methylaniline, *N*, *N*-dimethylaniline, *o*-toluidine, *p*-toluidine, benzylamine, pyridine, α -picoline, piperidine and quinoline.

The results are given in the table I.

Table I

Organic compound	Refractive indices n_D at different temperatures							Temperature coefficient $dn/dt \cdot 10^6$
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	
Carban disulfid		1,6359	1,6278	1,6196	1,6114			816
Benzene			1,5010	1,4943	1,4877	1,4810	1,4744	622
Toluene			1,4970	1,4913	1,4855	1,4798	1,4740	575
<i>p</i> -Cymene		1,4938	1,4889	1,4840	1,4791	1,4743	1,4695	486
<i>n</i> -Propylalcohol			1,3853	1,3812	1,3770	1,3727	1,3683	425
Trimethylcarbinol			1,3878	1,3828	1,3778	1,3727		505
Glycerine	1,4786 ¹⁾	1,4762	1,4738	1,4714	1,4690	1,4666	1,4643	238
Cyclohexanol		1,4691	1,4650	1,4608	1,4566	1,4523	1,4480	422
Phenol		1,5558 ¹⁾	1,5514 ¹⁾	1,5469	1,5416	1,5378	1,5332	457
<i>o</i> -Cresol	1,5556 ¹⁾	1,5509	1,5461	1,5413	1,5364	1,5315	1,5265	490
<i>m</i> -Cresol		1,5452	1,5411	1,5370	1,5327	1,5283	1,5240	424
Thymol	1,5313 ¹⁾	1,5268 ¹⁾	1,5222	1,5176	1,5131	1,5086	1,5041	452
Diethylether	1,3630 ¹⁾	1,3580	1,3529	1,3478				508
Anisol	1,5267 ¹⁾	1,5219	1,5170	1,5120	1,5069	1,5016	1,4962	514
Cinnamylaldehyde		1,6271	1,6217	1,6164	1,6112	1,6061	1,6010	522
Aceton		1,3645	1,3591	1,3537	1,3482	1,3427		545
Acetophenon			1,5340	1,5292	1,5245	1,5197	1,5149	478
Diethylamine			1,3860	1,3798 ²⁾	1,3733 ²⁾	1,3672		627
Triethylamine			1,4004	1,3955 ²⁾	1,3898	1,3841		553
Phenylhydrazine			1,6080	1,6030	1,5980	1,5930	1,5880	500
Aniline	1,5962 ¹⁾	1,5912 ¹⁾	1,5861	1,5809	1,5756	1,5702	1,5648	523
<i>N</i> -Methylaniline			1,5709	1,5659	1,5609	1,5559	1,5508	502
<i>N,N</i> -Dimethylaniline			1,5582	1,5530	1,5478	1,5426	1,5374	520
<i>o</i> -Toluidine		1,5770	1,5720	1,5669	1,5618	1,5566	1,5514	512
<i>p</i> -Toluidine						1,5512	1,5465	470
Benzylamine	1,5539	1,5489	1,5439	1,5389	1,5339	1,5289	1,5239	500
Pyridine			1,5097	1,5041	1,4984	1,4928	1,4872	562
α -Picoline	1,5114 ¹⁾	1,5062	1,5010	1,4958	1,4905	1,4853	1,4800	524
Piperidine			1,4526	1,4474	1,4422	1,4370	1,4318	520
Quinoline	1,6358	1,6317	1,6269	1,6221	1,6173	1,6126	1,6077	480

Note:

- 1) extrapolished
- 2) interpolished

All values of n_D are given for liquid state; therefore, at temperatures below the melting point, substances were found in the precviled condition.

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

Received December 1948

Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда

V. Бакроносни пробилитисани андезити Ист чне Србије

од

П. С. Тутунџића и Г. В. Павловића

На подручју Мајданпека у Источној Србији, где је некада добијан пирумталуршким путем металан бакар у знатнијим количинама, појављују се минерали бабра у различитим количинама на многим местима у различитом материјалу као пириту, лимониту (1), кварциту (2), пропилитисаном андезиту итд., на пространствима која заслужују пажњу. Честе су појаве скоро чистих оксидних минерала бабра, претежно малахита и азурита, или смеша ових са већом или мањом количином сулфидних минерала бабра, углавном халкозиниом и ковелином.

Раније смо испитали могућност хидроелектрометалуршког добијања бабра из малахита у мајданпечком кварциту (2), а исто тако и хидроелектрометалуршко добијање бабра из азурита којим је импрегнисан лимонит из окна Кречана и то нарочито из зоне тзв. контакта (1). Овим испитивањем лимонита са азуритом у „контакту“ окна Кречана успели смо да докажемо да се под одређеним условима из лимонита, за који се сматрало принципијелно да не дозвољава економично и рационално излуживање бакрових минерала, може излужити лако и брзо практично сав бакар до 97%, а да при томе пређе у раствор током првих часова лужења највише до 0,75% односно око 1 гр/л. гвожђа, чија се концентрација даљим лужењем уопште практично више не повећава. Добивени лугови били су по количини бабра и гвожђа погодни за електролизу, нарочито с тога што су при променљивим произвољним количинама садржавали гвожђе у концентрацијама које су биле знатно мање од уобичајених и неизбежних концентрација, које се постижу лужењем и најчистијих природних кварцита или пешчара.

У пропилитисаним андезитима појављује се бакар на разним местима у облику и количинама који су вредни пажње. По богатству у оксидним минералима бакра и по пространству нас су заинтересовале нарочито појаве на дневном копу Стари Јанковић, у вези са Фромоновом галеријом. Августа 1940 год. узели смо на месту једну приближно просечну пробу од око 50 *kg* рудног материјала, коју смо добили одбијањем са масива од пропилитисаног андезита који је из дубине избијао на површину.

Минерали бакра су у овом масиву неравномерно распоређени, тако да је основни материјал на многим местима имао скоро једноличну изразито зелену боју од присутног малахита, док је било површина и комада који су једва показивали голом оку присуство минерала бакра. Материјал је сортиран по интензитету појаве малахита у три групе и свака група засебно је испитана минералошки*). Комад чисто зелене боје садржавао је малахит, пирит, халкозин и злато. Комад са жилицама малахита, слабо лимонитисан, садржавао је лимонит, малахит, пирит, халкозин, ковелин и злато, а јако лимонитисани комад имао је у себи лимонит, малахит, пирит и злато, све упрскано у силицијумдиоксиду као основном материјалу. У свима овим случајевима халкозин се налазио расут у малахиту уз приметно претварање у ковелин, а пирит и злато, јако ситнозрни, били су расути у кварцу.

Поједини узорци који су минералошки испитивани анализирани су засебно и у погледу садржаја бакра. Ове оријентационе анализе су показале да узорци, који су наизглед цењени као најбогатији, садрже 16,15% бакра, што прерачунато на малахит — $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — износи 28,1%. Комади са по изгледу средњим и ниским садржајем бакра имали су 8—10%, односно 0,9—1,5% бакра.

Сав преостали материјал здробљен је и самлевен у кугличним млиновима до финоће зрна од —30 меш. После мешања самлевоног материјала узета је средња проба за хемиску анализу, а остатак је служио за испитивање лужењем. Анализа руде је извршена уобичајеним аналитичким методама и резултати су приказани у табlici 1.

Податци из таблице 1 који претстављају збирне резултате већег броја одређивања показују да се у овом рудном материјалу

*) Минералoшка испитивања извршио је минералог *Слободан Ракић* у Минералoшком институту Природноматематичког факултета Универзитета у Београду.

налази бакар највећим делом у оксидном облику и да је само 4,1% од свег присутног бакра у облику сулфида. Пошто је по микро-

Таблица 1

Влага	0,65%	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	16,70%
Губитак жарењем	5,18%	Mn	0,04%
Нерастворно у HCl	80,05%	CaO	5,72%
SiO_2	66,66%	MgO	0,99%
Cu укупан	5,37%	S	0,20%
Cu оксидни	5,15%	SO_4^{2-}	трагови
Cu сулфидни	0,22%	CO_2 (није одређиван)	има
Fe укупно	3,36%	Cl	нема
Fe (2)	1,72%	PO_4^{3-}	нема
Fe (3)	1,64%	NO_3^-	нема
Al	6,30%	Au	трагови

скопском налазу од оксидних једињења бакра присутан само малахит, то се на основу испитивања *J. D. Sullivan*-а (3) и наших радова (4) могло очекивати брзо и потпуно растварање малахита у разблаженим растворима сумпорне киселине, што би значило излуживање преко 95% присутног бакра. Пошто се као неизбежно могло претпоставити и растварање бар једног дела тровалентног гвожђа, то се на основу испитивања растворљивости халкозина (5) и ковелина (6), као и на основу нашег искуства (7) на нашем рудном материјалу из Источне Србије, могло очекивати да ће се под дејством сумпорне киселине и створеног ферисулфата морати да растворе током времена практично и сав халкозин и ковелин. При употреби сумпорне киселине као средства за лужење био би главни губитак проузрокован присутним једињењима калцијума и магнезијума којих нема много, уколико они нису бар делимично везани у облику силиката.

Претходна пробна лужења показала су изразито брзо растварање присутних минерала бакра и велики степен излуживања.

За сва изведена систематска лужења овог рудног материјала разблаженим растворима сумпорне киселине употребљаван је материјал величине зрна — 30 меш. Рађено је само са том величином зрна и занемарен је утицај величине зрна с обзиром на могућност појаве различите величине површине минерала бакра и гвожђа у зрнима и утицаја на њихове брзине растварања и њихов однос, на који се величином зрна у случају различитих активних површина може осетно утицати.

Лужења су вршена у стакленим посудама на температури која је варирала од 18—22°. При свима лужењима, уколико није другојачије изриком наведено, био је однос тежине рудног материјала према запремини употребљене киселине 1 : 2. За време лужења пробе су повремено мешане тако да су сва лужења по својој врсти била агитациона. По завршеном лужењу одвајан је луг од јаловине цеђењем кроз суве нуче и употребљаван за даља испити-

вања, или су у одређеним временским размацима из великих проба узимане потребне запремине и испитиване.

У добивеним луговима одређиван је бакар електроаналитички, укупно гвожђе по *Zimmermann-Reinhardt*-у, двовалентно гвожђе титрацијом калијумперманганатом без претходне редукције ста-нохлоридом, гвожђе- и алуминијумтриоксид преко хидроксида обо-рених амонијаком, а слободна сумпорна киселина титрацијом ра-створом натријумбикарбоната уз индикатор тимолплаво (7) при претходном везивању соли гвожђа, бакра и алуминијума у ком-плекс са карбамидом. Резултати одређивања слободне сумпорне киселине дати су са грешком која прелази $\pm 3\%$, јер су одређи-вања рађена при врло различитим концентрацијама појединих са-чинитеља без претходних утврђивања емпиричких корекционих фактора, што је било углавном без битног утицаја на крајње резултате.

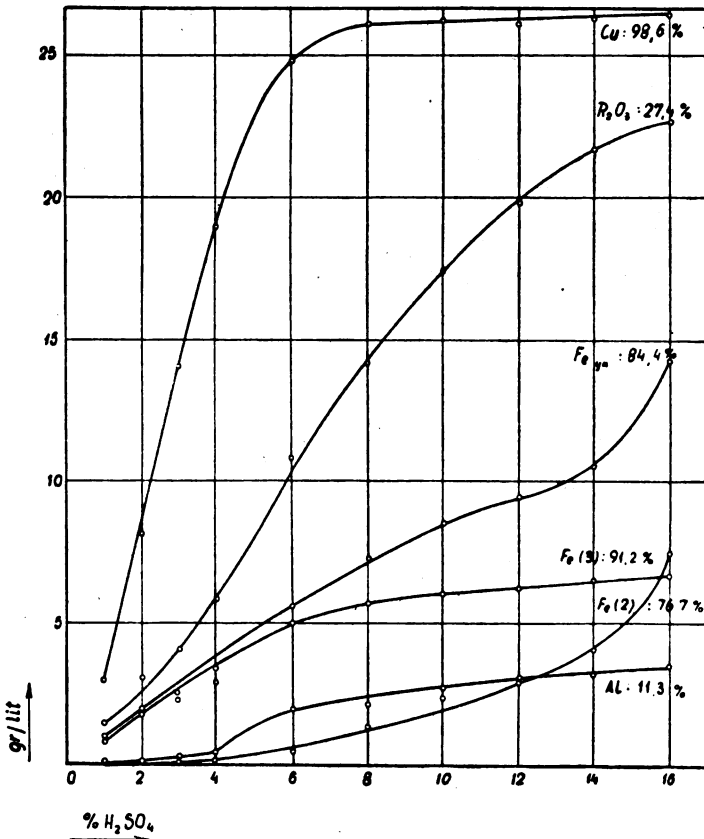
Испитивања *J. D. Sullivan*-а (3) на чистим оксидним минера-лима бакра показала су да је излуживање бакра из азурита, а исто тако и из малахита, у 1%-ној сумпорној киселини 100%-но завршено у току од 1 часа, под условом да има довољно киселине, што би значило да концентрација киселине нема битног утицаја на степен излуживања бакра. Ово је потврђено и на сложеном природном материјалу од стране страних аутора и нашим досада-шњим испитивањима. Млевењем мајданпечког рудног материјала до —30 меш ми смо знатним делом елиминисали утицај времена потребног за продирање у руду раствора којим се лужи, које је углавном у функционалној зависности од величине зрна и од ра-створљивости гасова који се налазе или стварају у порама зрна (8). На тај начин је могла јасније да се осети евентуална селективност раствора сумпорне киселине различитих концентрација, односно утицај концентрације на саму брзину растварања и излуживања бакра и осталих састојака овог малахитизованог пропилитисаног андезита, као и опште његово понашање према сумпорној кисе-лини као средству за лужење. У томе циљу извршена су лужења сумпорном киселином различитих концентрација, од 1 до 16%-не, на собној температури за време од 24 часа. Од употребљених ки-селина тек је почевши од 6%-не киселине после 24 часа остајао у лугу вишак слободне киселине, тако да су тек од те концентрације постигнути резултати могли да омогуће извођење закључака о степену излуживања. Међутим вршена су и испитивања и са кисе-линама нижих концентрација нарочито зато да би се што јасније добили подаци о брзини растварања и излуживања, што је и довело до интересантних закључака.

Састав добивених лугова и степен излуживања бакра и оста-лих карактеристичних састојака приказан је у табlici 2 и ди-јаграму 1.

Таблица 2

H_2SO_4 %	Cu		Fe (2)		Fe (3)		Fe укупно		Al		H_2SO_4 слоб.	
	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%
1	2,92	11,1	0,91	10,6	0,03	0,37	0,94	5,6	0,10	0,32	—	—
2	8,19	30,4	1,78	20,7	0,05	0,61	1,83	10,9	0,25	0,79	—	—
3	14,13	52,7	2,35	27,4	0,08	0,97	2,43	14,5	0,29	0,92	—	—
4	19,01	70,8	2,96	34,3	0,42	5,1	3,38	21,0	0,56	1,7	—	—
6	24,86	92,6	5,06	58,8	0,56	6,8	5,62	33,5	2,02	6,4	5,5	9,1
8	26,12	97,2	5,75	67,0	1,52	18,5	7,27	43,2	2,02	6,4	18,4	23,0
10	26,22	97,6	6,03	70,2	2,49	30,4	8,52	50,7	2,79	8,8	32,9	32,7
12	26,12	97,2	6,24	72,6	3,14	38,3	9,37	55,7	3,08	9,5	48,5	39,9
14	26,34	98,0	6,59	76,7	4,09	49,8	10,68	63,5	3,25	10,4	65,1	45,6
16	26,50	98,6	6,69	76,7	7,48	91,2	14,17	84,4	3,57	11,3	82,4	51,5

Дијаграм 1



Концентрације лугова добивених лужењем руде крупноће - 30 меш. на температури од 18—20° за време од 24 часа киселинама разних концентрација

Као што показују резултати из таблице 2 и дијаграма 1 сумпорна киселина нижих концентрација од 60 $г/л$ H_2SO_4 у којима после 24 часа нема више слободне сумпорне киселине, раствара за то време до 70% постојећег бабра. Пораст степена излуживања бабра је код ових разблажених киселина линеаран и степен излуживања је низак због недостатка киселине, али већ 6%-тна киселина, у којој после 24 часа остаје око 5 $г/л$ слободне H_2SO_4 , излужи преко 92% постојећег бабра, тј. скоро сав оксидни бакар. Са већим концентрацијама киселине за исто време расте степен излуживања бабра нарочито због све јачег излуживања гвожђа и пораста концентрације ферисулфата у раствору који раствара и сулфидни бакар, тако да са 16%-ном киселином за 24 часа наступа практично потпуно излуживање целокупног бабра. Пораст степена излуживања бабра је врло благ и он се већ од 8%-не киселине приближава својој граничној вредности.

Излуживање гвожђа битно се разликује од излуживања бабра по томе, што са повећавањем концентрације киселине стално расте проценат излуженог целокупног гвожђа. При томе пада у очи нарочито то што се двовалентно гвожђе раствара у знатној мери и у киселинама најмањих концентрација, тако да у 6%-ној киселини пређе у раствор скоро десет пута више $Fe(2)$ него $Fe(3)$. У концентрованим киселинама степен излуживања $Fe(2)$ нагло смањује свој пораст са концентрацијом киселине, док се $Fe(3)$ раствара у све већој мери. Код бабра, као што је приказано, има концентрација употребљене киселине врло мали утицај на излуживање, док за гвожђе концентрација киселине игра битну улогу. Растворљивости $Fe(2)$ и $Fe(3)$ се код овог мајданпечког пропилисаног андезита јасно разликују и $Fe(3)$ се знатно теже раствара, али се ипак већ у 10%-ној киселини после 24 часа раствори више од 50% укупног присутног гвожђа.

Алуминијум се раствара у знатно мањој мери него гвожђе и у разблаженим киселинама и исто као и код $Fe(3)$ прелази у раствор само делови процента. Од 6%-не киселине расте степен излуживања алуминијума у скоку, али се и под дејством 16%-не киселине за 24 часа раствори само око 11% присутног алуминијума, из чега се сме извести закључак да је он највећим делом везан у рудном материјалу као нерастворан силикат.

У свима случајевима лужења када после 24 часа није било у лугу слободне киселине, тј. под дејством 1 до 6% -не киселине, када се појављује линеарна зависност укупног излужења бакра, дво- и тровалентног гвожђа и алуминијума од концентрације киселине, није било у смеси довољно H_2SO_4 за излуживање свих растворених састојака. Због тог недостатка киселине могли су да учествују у њеном утрошку без сумње сви минерали у оном односу у којем стоје њихове брзине растварања које се одражавају у њиховим концентрацијама у добивеним луговима. При овоме је учињена врло вероватна претпоставка да је за 24 часа дифузијом и повременим мешањем могло да буде из зрнаца преведено у раствор све оно што се било растворило за то време. Ово свакако одговара стварности јер је величина зрна мала. То је и био разлог што овај рудни материјал за ову серију испитивања није био лужен у комадима, јер је требало елиминисати или бар свести на најмању меру утицај дифузије и време продирања раствора у рудни материјал (8) и време излуживања растворених материја (9), да би у што већој мери дошла до изражаја брзина растварања појединих минерала.

Брзине растварања појединих минерала могу се донекле видети и из дијаграма 1 и сме се извести закључак да је брзина растварања минерала бакра далеко већа од брзина растварања осталих. Брзина растварања гвожђа у феро-облику је мања али знатна, а алуминијумови минерали се растварају знатно мањом брзином од минерала бакра и гвожђа. Од свих битних састојака има тровалентно гвожђе најмању брзину растварања. Квантитативна израчунавања брзина растварања појединих минерала при процесу лужења уопште, која су се заснивала на познатим изводима кинетике растварања хомогених честица дефинисане глатке површине, нису дала резултате који би били у сагласности са експерименталним подацима добивеним при лужењу. Узроци неслагања су углавном у томе што је рудни материјал који се лужи најчешће механичка смеша, и нарочито зато што по површини честица постоје увек разне пукотине кроз које растварач продире и које претстављају једну од нових препрека дифузији, односно растварању, што јако утиче на брзину ових процеса. Увођењем корекционих чланова који глобално обухватају и све ове променљиве отпоре постигнуто је то да добивене једначине могу служити као општи путокази за постизање што боље селективности при лужењу рудног матери-

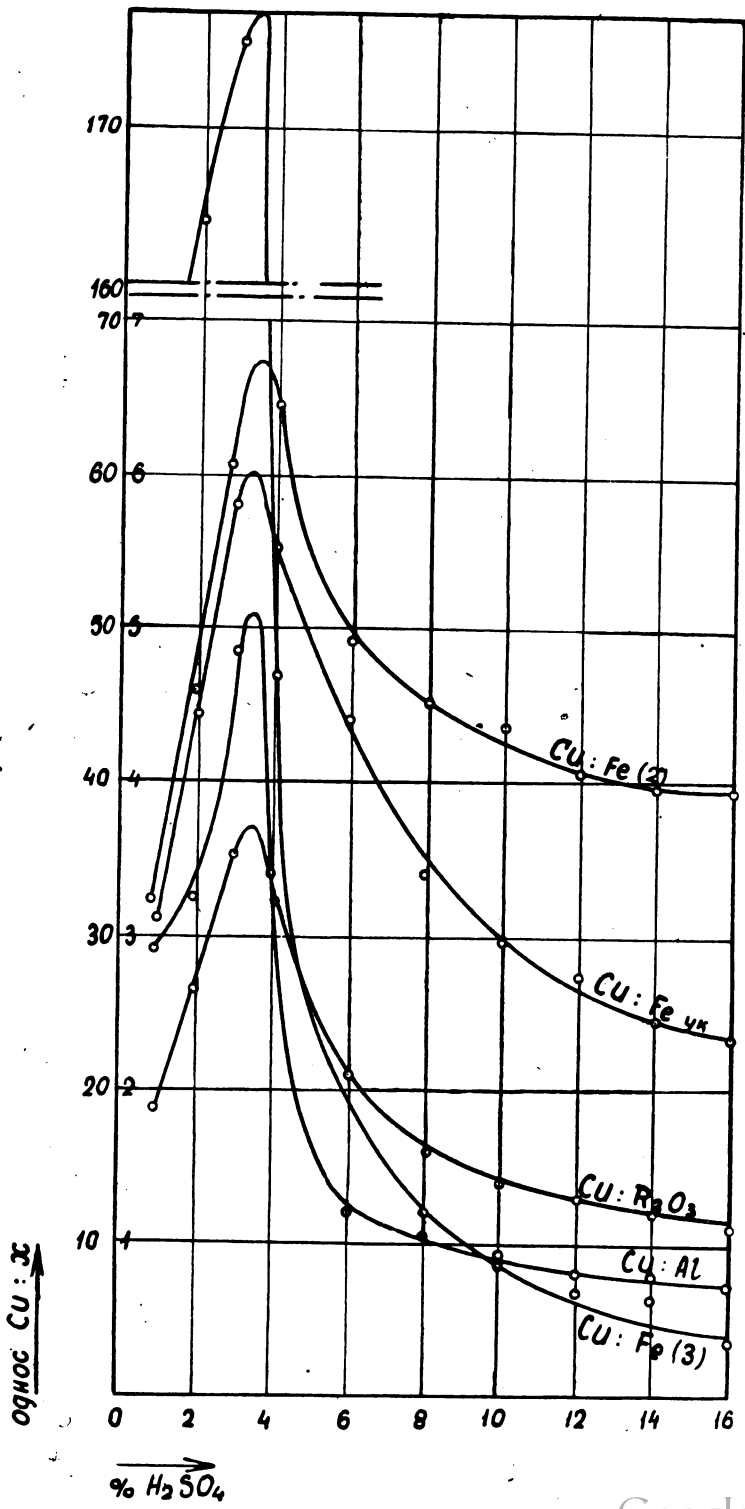
јала. И поред могућности теориског израчунавања константе растварања из механичке смеше уз примену *Нернстових* извода није било могућно да се они прошире на лужење из разлога што константа брзине лужења са временом стално опада. Принципијелна разлика између ова два процеса састоји се у постепеном повећавању дебљине дифузног слоја при лужењу, док она при растварању остаје углавном стална, и из тога разлога и поред извесне аналогije између растварања и лужења није могућно непосредно преносити законе растварања на лужење. Уз битна упрошћавања и извесне претпоставке посматрали су теориски кинетику процеса лужења, испирања и цементације у новије време *А. Л. Ротинијан* и *Б. В. Дроздов* (10) и дали једначину и за ове процесе, која је у сагласности са експерименталним подацима других аутора и може се применити и на кинетику реакције у струји течности, тј. при перколацији, на основу закључака *Г. М. Панчекова* (11) да је брзина реакције при сталној запремини директно пропорционална истој у струји течности.

Без квантитативне примене сличних разматрања, што је због захтева упрошћавања и ограничавања у посматрању саме кинетике процеса тешко извести, могућно је доћи до врло корисних закључака из посматрања релативног односа брзина растварања појединих сачинитеља, како се оне одражавају својим преласком у луг, односно концентрацијама у лугу под постављеним условима. Ови односи концентрације бакра према концентрацијама осталих елемената дати су у табlici 3 и дијаграмом 2.

Таблица 3

H_2SO_4 %	<i>Cu: Fe</i> (2)	<i>Cu: Fe</i> (3)	<i>Cu: Fe</i> 1кућ.	<i>Cu: R_2O_3</i>	<i>Cu: Al</i>
1	3,21	98	3,12	1,89	29,2
2	4,60	164	4,47	2,65	32,6
3	6,02	176,5	5,82	3,52	48,7
4	6,45	47,3	5,65	3,24	34,1
6	4,92	44,5	4,42	2,10	12,3
8	4,52	14,2	3,43	1,69	10,85
10	4,37	8,90	2,96	1,43	8,86
12	4,20	8,30	2,79	1,32	8,45
14	3,99	6,42	2,46	1,21	8,10
16	3,96	3,54	2,35	1,17	7,42

Диаграм 2



Однос концентрација бабра према концентрацијама Fe (2), Fe (3), Fe —укупно, Fe₂O₃ и Al у луговима добивеним лужењем руде крупноће -30 меш на температури 18—20° за време од 24 часа киселинама разних концентрација

Као што се види из дијаграма 2 сви постављени односи $Cu : Fe$ (2), $Cu : Fe$ (3), $Cu : Fe$ укупно, $Cu : R_2O_8$ и $Cu : Al$ изражени графички, приказани су кривама које имају исти облик. Почевши од најразблаженије киселине ови односи расту да би постигли свој максимум између 3 и 4 %-не киселине и затим опадају. Према томе би било најјаче селективно дејство киселина са 30—40 гр/л H_2SO_4 и при употреби киселина ових концентрација добијали би се раствори који би садржавали поред бакра најмање могуће количине осталих сачинитеља. При томе је интересно то што се овај оптимални однос појављује баш у тим концентрацијама растварача у којима после 24 часа није било више слободне киселине и при степену излуживања бакра од око 50%. Објашњење за појаву овог изразитог оптимума баш при овим концентрацијама са недовољно киселине и за његово опадање са порастом концентрације киселине може се наћи у томе, што брзина излуживања бакра није константна већ се мења са временом почев од 0 до извесне максималне брзине, а затим опада. Од првог тренутка додира рудног материјала и киселине почиње она да расте са сталним повећавањем површине дејства због квашења материјала и продирања киселине у зрна. У првом периоду растварања ови фактори су доминантни и убрзавају га, тако да се не осећа одмах утицај кочења излуживања које потиче од повећавања пута за дифузију и супротан утицај наглог смањивања количине растворног минерала и киселине па следствено томе и површине дејства са напредовањем растварања. Све док се одиграва нагло повећавање површине дејства повећава се и брзина растварања. После овог периода пораста брзине, када је по завршеном квашењу целокупна површина минерала бакра изложена дејству киселине и самим тим постигнута и максимална брзина растварања и излуживања, почиње брзина растварања и излуживања да опада због смањивања површине дејства и повећавања отпора дифузији као и стварања неактивне коре. Баш у погледу на лако растворан малахит у овом случају ова промена брзине се манифестовала видно. При свима лужењима сипана је киселина уз мешање на одмерену пробу рудног материјала. Реакција је, судећи по развијању гаса, почињала одмах и у почетку је текла релативно мирно, да би после извесног краћег времена постала толико бурна да је смеша испуњавала целу посуду и претила да се прелије, а потом се реакција стишавала и најзад наизглед престајала. Развијање гаса је у овом случају било директан одраз феномена растварања и промена брзине.

Ова иста разматрања се принципијелно могу пренети и на растварање осталих састојака и између њих постоји разлика само у величини максималне брзине растварања и тренутка кад се она постиже. Брзина растварања малахита и његова растворљивост је већа од брзине растварања присутних минерала гвожђа и осталих, а исто тако се и максимална брзина излуживања бакра постиже у много краћем времену него што је то случај код гвожђа. Баш ова разлика и јесте непосредан узрок појави оптимума односа. После овог оптимума почиње однос брзина растварања, изражен односом излужених количина, да опада из разлога што брзина растварања бакра почиње да опада, док брзина растварања и брзина излуживања гвожђа и даље расте. У разлици у времену за постизање највеће брзине растварања лежи и разлог зашто се оптимални однос брзина постиже у овом случају, при датој величини зрна и у овом односу рудног материјала и киселине, у киселинама са недовољном количином H_2SO_4 . Код свих лужења код којих није било вишка киселине, дужина дејства није била одређена временом додира лута и рудног материјала, већ количином киселине у примењеној запремини, тј. временом за које је сва киселина утрошена. Под датим условима под којима је рађено утроши се сва киселина тамањ за оно време док се не постигне максимална брзина растварања бакра, тако да даље деловање киселине при коме би се овај однос мењао само на штету бакра, није уопште могућан. Већ при дејству 5%-не киселине време потребно за утрошак киселине је дуже него време потребно за постизање максималне брзине растварања и излуживања бакра, услед чега његова брзина растварања почиње да опада, док се код гвожђа одиграва пораст брзине. Последица овог је погоршање односа $Cu : Fe$ при крају лужења, што је још изразитије у киселинама у којима после 24 часа остаје вишак, и у којима као што показује и дијаграм 1 после практичног престанка излуживања бакра и даље напредује излуживање гвожђа и повећава се са порастом концентрације киселине, која већ после 80 gr/l H_2SO_4 нема више битног утицаја на растварање и излуживање бакра.

Све ове појаве могу се изразити врло упадљиво и утрошком сумпорне киселине за излуживање појединих састојака овог малахитизованог пропицитисаног андезита, као што показује таблица 4.

Таблица 4

H_2SO_4		Cu		Fe(2)		Fe(3)		Al		H_2SO_4 сл.в.			Разлика	
°/о	гр/400 мл	гр	°/о	гр	°/о	гр	°/о	гр	°/о	гр	гр/л	°/о	гр	°/о
1	4	1,9	47,5	0,6	15,0	0,03	0,9	0,2	5,0	—	—	—	1,3	32,6
2	8	5,0	62,5	1,2	15,6	0,05	0,6	0,5	6,3	—	—	—	1,2	15,0
3	12	8,7	72,6	1,6	13,7	0,08	0,7	0,6	5,0	—	—	—	0,95	7,9
4,06	16,3	11,7	71,7	2,1	12,9	0,4	2,5	1,1	6,8	—	—	—	1,0	6,1
6,03	24,1	15,3	63,6	3,5	14,5	0,6	2,5	4,4	18,2	0,3	0,25	1,2	—	—
8	32	16,0	50,2	4,0	12,5	1,6	5,0	4,4	13,7	4,6	11,5	14,3	1,3	4,3
10,12	40,4	16,1	40,1	4,2	10,4	2,6	6,4	6,1	15,0	10,0	25,0	24,8	1,3	3,3
12,19	48,8	16,0	32,9	4,4	9,0	3,3	6,8	6,7	13,7	16,3	40,7	33,4	2,0	4,2
14,20	56,8	16,2	28,5	4,6	8,1	4,3	7,5	7,1	12,5	22,0	55,0	38,8	2,6	4,6
15,96	63,8	16,3	25,5	4,7	7,4	7,8	12,2	7,8	12,2	26,0	65,0	40,8	1,2	1,9

Из таблице 4 јасно се види да је процентуалан утросак киселине за излуживање бабра за све испитане концентрације киселина знатно већи од утроска за поједине остале састојке и да има своју максималну вредност између 3 и 4% -не киселине. Утросак киселине на растварање гвожђа је потпуно различит код Fe (2) и Fe (3). Двовалентно гвожђе учествује већ и у најразблаженијим киселинама, на пр. у 1% -ној киселини са 15% у целокупном утроску киселине, док тровалентно гвожђе троши врло мало киселине до око 4% -не киселине, од када са порастом концентрације учествује све изразитије у утроску киселине који стално расте. Алуминијум исто као и двовалентно гвожђе, иако у мањој мери, везује сумпорну киселину и у најразблаженијим растворима. И код њега се појављује нагли пораст утроска у киселинама између 3 и 4% који после 6% -не киселине са порастом концентрације благо опада. Разлика у утроску киселине која за количину рудног материјала од 200 гр варира од 1 до 2 гр показује да се у овом случају бескорисно губи мања количина сумпорне киселине него што је то на пр. био случај код црвеног пешчара Банцарево (7).

Време које је потребно за растварање и излуживање највећег дела бабра није овом серијом испитивања било ни приближно одређено. Додуше ма колико неједнако било време и ма колико оно зависило од неконтролисаних услова као што су начин сипања киселине на рудни материјал, мешање итд., које прође од сипања киселине до кулминације пенушања и најзад до смиривања реакције, може се ипак извести одатле закључак да већином тренутак најјачег пенушања, што значи најбурније реакције, наступа пре него што протекне један минут, да траје један део минута и да после тога почиње да се стишава. После десетину минута издвајање гаса

је једва видно и појачава се све слабије и слабије само при снажном мешању, што би значило да за првих 15' највећи део лако растворног оксидног бакра пређе у раствор. Ова појава у многоме поткрепљује закључке о узроцима због којих је оптимални однос излуживања баш у разблаженијим киселинама и потврђује наведено мишљење да је узрок у томе што због овако велике брзине растварања бакра која координира са брзим утроском киселине онда недостају даље количине киселине за превођење већих количина осталих сачинитеља у раствор. Поред тога иситњен материјал излаже веома велику површину дејству киселине која у овом случају може исто тако врло брзо да натопи ситна зрна, тако да само брзина излуживања игра осетну временску улогу. Ово почетно брже растварање и излуживање бакра него ли гвожђа наводи и на закључак да је активна површина минерала бакра осетно већа од активне површине минерала гвожђа, те да је с тога и степен ситњења материјала знатно допринео овако повољном односу $Cu : Fe$, што би могло да буде и предмет даљег проверавања и испитивања.

Ради добијања бар приближног критеријума о времену потребном за растварање појединих минерала и утврђивање оптималног трајања лужења испитано је дејство 6% -не киселине са временом. Ова киселина је изабрана из разлога што је то најразблаженија од испитаних у којој је после 24 часа деловања заостајало још слободне киселине. Извршене су две независне серије испитивања са килограмима материјала у две велике пробе и то једна у трајању од 120 минута са узимањем првих проба за испитивање сваких 15' и друга за време од 6 часова при чему се прве пробе узимане сваких 30'. Збирни резултати ових испитивања приказани се уједно у табlici 5 и дијаграму 3. После сваког вађења пробе враћана је натраг иста запремина са нађеним вишком слободне

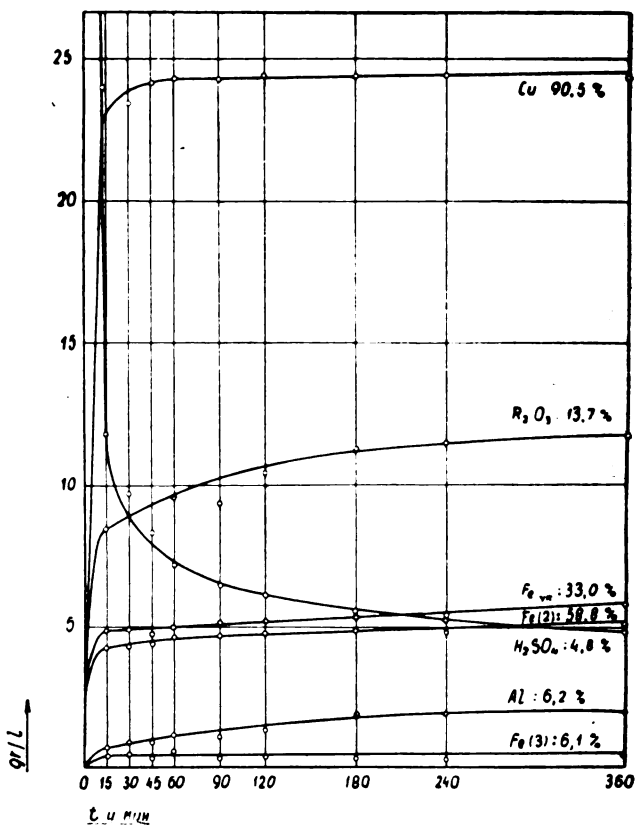
Таблица 5

Време минути	Cu		Fe (2)		Fe (3)		Fe укупно	
	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%
15	24,04	89,5	4,28	49,8	0,58	7,1	4,86	28,9
30	23,55	87,5	4,28	49,8	0,58	7,1	4,86	28,9
45	24,17	90,0	4,39	51,2	0,28	3,4	4,67	27,8
60	24,54	91,0	4,72	54,7	0,61	7,4	4,90	29,2
90	24,39	90,8	4,78	56,7	0,25	3,1	5,03	29,9
120	24,45	91,2	4,92	57,2	0,36	4,4	5,28	31,4
180	24,53	91,2	4,97	57,7	0,35	4,4	5,32	31,6
240	24,60	91,5	5,00	58,2	0,36	4,4	5,36	31,9
360	24,30	90,5	5,06	58,8	0,50	6,1	5,56	33,0

4*

Време минути	R_2O_3		Al		H_2SO_4	
	г/л	%	г/л	%	г/л	%
15	8,57	10,3	0,86	2,7	7,17	11,9
30	9,71	11,6	0,93	2,9	6,92	11,5
45	8,22	9,8	0,82	2,6	6,83	11,4
60	9,59	11,5	1,87	4,3	4,14	6,9
90	9,21	11,0	1,07	3,4	3,90	6,5
120	10,53	12,6	1,57	5,0	3,75	6,2
180	11,32	13,6	1,96	6,2	3,16	5,2
240	11,38	13,6	1,96	6,2	2,97	4,9
360	11,46	13,7	1,96	6,2	2,92	4,8

Дијаграм 3



Промена концентрације лугова са временом при лужењу руде крупноће — 30 меш на температури 18—20° 6%-ном сумпорном киселином

киселине, а код резултата добијаних у временским размацима од по 15' вршене су и корекције за извађени бакар, гвожђе и алуминијум при узимању проба.

Закључци изведени на основу опаженог интензитета реакције после преливања киселином према развијању гаса потврђени су потпуно овим серијама испитивања. Од целокупне количине бакра пређе у раствор за првих 15' преко 89% и током идућих 6 часова порасте количина излуженог бакра на 91,5%, а после 24 часа достигне 92,5% (Таблица 2), тако да се може рећи да време при лужењу овог мајданпечког пропицитисаног андезита у присуству довољних количина H_2SO_4 нема битног утицаја на степен излуживања бакра. На основу интензитета реакције и ових резултата може се са знатном сигурношћу закључити да је под постављеним условима време потребно за излуживање највеће количине бакра мање и од 15'. Од двовалентног гвожђа за првих 15' пређе 50% у раствор а после 6 часова његов степен излуживања достигне око 59% и не мења се даље са временом до 24 часа лужења. За време првих 15' од тровалентног гвожђа пређе око 2% у раствор, да би после 6 часова било у раствору око 6%, тј. нешто мање него после 24 часа (Таблица 2). Из овог произлази да се растворан део двовалентног гвожђа брзо раствара и излужује, а да је тровалентно гвожђе знатно теже растворно и да на његово излуживање има донекле осетан утицај време. Код алуминијума се опажа изразит ход са временом за прва 3 часа лужења, а потом се до 24 часа степен излуживања практично не мења са временом. На основу оваквог понашања гвожђа и наших ранијих констатација (1) могу се ови резултати уопштити у томе правцу да није битно само да ли има гвожђа у рудном материјалу и колико, већ да је нарочито важан његов облик у коме се оно у рудном материјалу налази. Изгледа да су углавном једињења двовалентног гвожђа она која се изванредно лако и брзо растварају у разблаженој сумпорној киселини, а да у случају присуства тровалентног гвожђа у рудном материјалу нема бојазни од његовог обилнијег преласка у раствор.

Према свима овим постигнутим резултатима види се да се код овог материјала уопште не поставља питање оптималне дужине времена излуживања, уколико се не би тежило излуживању и остатака оксидног и највећег дела и сулфидног бакра, што би било предмет само економског разматрања, већ да је у овом случају проблем у томе да се искористи велика брзина растварања и излуживања бакра и да се лужење благовремено прекине пре него што почну прелазити у раствор веће количине растворних пратилаца бакра. Поред тога, скоро независно од времена, већ

од првих минута лужења троши се на везивање бакра преко 60 % употребљене сумпорне киселине, што претставља врло повољне услове рада.

Колико је важно прекинути благовремено лужење може нарочито добро да се види из таблице 6 која показује да је овај однос за бакар најповољнији у првим минутима лужења и да он са временом опада.

Таблица 6

Време минути	Cu:Fe (2)	Cu:Fe (3)	Cu:Fe укуп.	Cu:R ₂ O ₃	Cu:Al
15	5,62	41,5	4,94	2,81	27,9
30	5,50	40,6	4,85	2,42	25,3
45	5,50	86,3	5,17	2,92	29,5
60	5,20	40,2	5,00	2,56	17,9
90	5,10	97,7	4,85	2,65	22,8
120	4,97	68,0	4,63	2,32	15,6
180	4,93	70,0	4,60	2,16	12,5
240	4,92	68,4	4,58	2,16	12,5
360	4,80	48,6	4,37	2,12	12,4

Према томе би оптимални услови у овом случају у погледу концентрације киселине и времена били што разблаженија киселина и што краће време лужења, два услова која оба делују у правцу искоришћавања велике брзине растварања и излуживања минерала бакра и смањивања већ и онако релативно мале количине гвожђа у добијеним луговима. На основу свега овога могли су се очекивати повољни резултати при лужењу недовољним количинама сумпорне киселине и то или разблаженим растворима уз понављано додавање слободне киселине или концентрованим растворима мањих запремина који садрже недовољне количине H_2SO_4 , при чему би време деловања стварно било кратко јер би било условљено само количином киселине при врло брзој реакцији, а унапред постављено време би било само широко одмерени временски оквир за успостављање крајње равнотеже између луга и рудног материјала.

Лужење разблаженим раствором уз понављано додавање слободне киселине изведено је са 2%-ном сумпорном киселином. После првих 8 часова узета је проба за анализу и у посуду је враћена иста запремина тако подешеног воденог раствора сумпорне киселине да је луг по 1 л садржавао опет 20 гр H_2SO_4 и после следећих 8 часова је ово још једном поновљено. Постигнути резултати приказани су у таблицама 7 и 8.

Таблица 7

Време часови	Cu		Fe (2)		Fe (3)		Fe укупно		Al		H ₂ SO ₄	
	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%
8 (1×2%)	8,74	32,6	1,63	18,9	0,17	2,1	1,81	10,7	0,13	0,4	—	—
16 (2×2%)	18,60	69,2	3,79	44,1	0,44	5,4	4,22	25,1	0,68	2,1	—	—
24 (3×2%)	23,05	85,8	4,81	55,8	0,93	11,7	5,74	34,2	0,74	2,3	3,31	—

Таблица 8

Време часови	Cu:Fe (2)	Cu:Fe (3)	Cu:Fe укуп.	Cu:R ₂ O ₃	Cu:Al
8 (1×2%)	5,35	51,5	4,85	3,09	67,0
16 (2×2%)	4,90	42,3	4,40	2,54	27,4
24 (3×2%)	4,78	24,8	4,02	2,40	31,1

Резултати ових испитивања показују да се троструким додавањем 2%-не киселине постиже после 24 часа степен излуживања близак ономе који се добија дејством 6%-не киселине. При двоструком додавању 2%-не киселине крајњи ефекат је исти после 16 часова као после деловања 4%-не киселине за време од 24 часа (Таблице 8 и 2). Повољан однос бакра према осталим сачиницима који се успоставља у 2%-ној киселини знатно се погоршава при поновном додавању киселине и после трећег додавања киселине успостављају се углавном вредности које одговарају односима у 6%-ној киселини за 24 часа. Из понашања рудног материјала под овим условима може се извести закључак да се повољно дејство разблажених киселина не задржава код делимично излуженог материјала. Узрок овоме налази се вероватно у чињеници што се при првом лужењу раствори највећи део минерала бакра са саме површине зрна, што и условљава њихову велику брзину растварања и излуживања. Тиме је једновремено промењен и однос запремина минерала бакра према запреминама осталих минерала, тако да с једне стране смањена брзина растварања и излуживања бакра из дубљих слојева у зрнима и с друге стране измењене првобитне површине појединих минерала условљавају и знатно неповољније односе излуженог бакра према осталим сачиницима, као што показују експериментални резултати. У табlici 9 приказан је утросак киселине и то за свако додавање

Таблица 9

H ₂ SO ₄	Cu		Fe (2)		Fe (3)		Al	
	г	%	г	%	г	%	г	%
1×2% (40 г)	26,9	67,5	5,9	14,5	0,9	2,0	1,4	3,5
2×2% (80 г)	30,4	76,0	7,6	19,0	1,4	3,5	6,0	1,5
3×2% (120 г)	13,6	34,0	3,5	8,5	2,6	6,5	0,6	1,5

киселине посебно, чиме се јасно истиче добар ефекат двоструког лужења и сличност са погодном 4%-ном киселином, и једновремено јасно одражава различитост рудног материјала после понављањаног лужења и наједања зрна.

Пошто се најповољнији однос бакра према гвожђу добија под условом да сва слободна киселина буде утрошена у тренутку када је брзина растварања бакра највећа, што се постиже применом 3—4%-не сумпорне киселине, при чему се добијају додуше доста разблажени раствори у бакру, то се могло очекивати да ће и недовољна количина киселине веће концентрације због слабог утицаја концентрације дати сличне повољне резултате, док ће се у томе случају добити и раствори са повољном тоталном концентрацијом бакра, што би једновремено служило и као још један доказ да је од пресудног утицаја само количина киселине, а не њена концентрација. Провера ове претпоставке вршена је на тај начин што је одређена количина рудног материјала третирана толиком запремином 8%-не киселине да је у њој било H_2SO_4 као у двострукој тежини 2%-не киселине од узете тежине рудног материјала. Однос рудног материјала према киселини био је у овом случају 2 : 1 и после мешања добијена је каша у којој је реакција престајала већ после кратког времена. После завршеног лужења одређивани су у оцењеном лугу бакар и гвожђе и нађено је 37,96 *гр/л* бакра и 7,21 *гр/л* гвожђа, што значи да је било излужено 35,3% бакра и 10,6% гвожђа. Однос $Cu : Fe$ - укупно износио је 5,12 док је иначе у 8%-ној киселини био 3,43. Количине бакра у лугу добивеном 2%-ном киселином и у овом лугу и поред истих количина H_2SO_4 не стоје потпуно у обрнутом односу као запремине додате киселине који је био 1 : 4, што указује на то да су проценти излужења бакра различити. Упоређење (Таблица 2) показује да је 2%-ном киселином излужено 30,5% док је под дејством четвороструко мање запремине 8%-не киселине прешло у раствор 35,3% бакра, односно 4,8% више. Однос количина укупног гвожђа у упоређиваним луговима је округло 1 : 4 (1 : 3,94) и излужење у 2%-ној киселини износи 10,9% а у четири пута мањој запремини 8%-не киселине 10,6%, тј. практично је једнако. Према томе под дејством киселина различитих концентрација које су садржавале исту количину H_2SO_4 степен излуживања гвожђа није се променио, али се излужење бакра повећало услед чега се променио однос $Cu : Fe$ у корист бакра. Тиме је првобитна поставка о пресудном утицају количине употребљене киселине и ко-

рисности лужења стехиометриски недовољним количинама H_2SO_4 добила своју експерименталну потврду, а поред тога се показало да се у овом случају и сам однос $Cu : Fe$ осетно побољшава. На основу ових испитивања и других наших сличних резултата могао би се извести закључак да се оптимум односа $Cu : Fe$ може у датом случају наћи у концентрованијим киселинама са недовољним количинама H_2SO_4 за растварање целокупне растворне количине бабра. При практичној примени овог начина лужења имао би се другом операцијом разблаженијом киселином једновремено испрати заостали адсорбовани растворени бакар и превести остатак бабра у раствор са неповољнијим односом $Cu : Fe$. Комбиновањем концентрација киселине и деловањем различитих количина H_2SO_4 у различитим односима са разделима могли би се у сваком датом случају наћи технички и економски најповољнији услови.

У засебној серији опита загреван је овај исти мајданпечки пропицитисани андезит исте величине зрна пре лужења да би се упознало у којој мери делује повишена температура и дужина загревања у овом случају на растворљивост појединих сачинитеља у разблаженој киселини. Материјал је загреван око 520° и то од 30' до 4 часа, уз повремено мешање. На почетку загревања развијао се кратко време сумпордиоксид од присутних сулфида који су сагоревали. После загревања и хлађења добијени производи су лужени 6%-ном сумпорном киселином 24 часа. Док је под дејством 6%-не киселине из непрженог рудног материјала за 24 часа прелазило у раствор 33,5% гвожђа и достигало концентрацију од 5,62 гр/л, дотле се већ после 30' пржења растварало свега 15% при чему је концентрација у луку износила само 2,53 гр/л (Таблица 10).

Таблица 10

Време пржења минута	Cu		Fe (2)		Fe (3)		Fe укупно		Al		H ₂ SO ₄	
	гр/л	%	гр/л	%	гр/л	%	гр/л	%	гр/л	%	гр/л	%
0	24,86	92,6	5,06	58,8	0,56	6,8	5,62	33,5	2,02	6,3	5,46	9,1
30	22,78	85,0	0,93	10,8	1,60	19,5	2,53	15,0	2,17	6,9	6,35	10,6
120	22,89	85,5	0,43	5,0	1,01	12,3	1,44	8,6	2,27	7,2	7,65	12,7
240	19,20	71,5	0,18	2,1	0,65	7,9	0,83	4,9	1,34	4,3	19,26	32,1

После пржења од 4 часа прелазило је у раствор око 5% од укупног гвожђа и у добивеном луку је било мање од 1 гр/л гвожђа.

Као што произлази из овога двовалентно гвожђе прелази поступно у дехидратисане фериоксиде тешко растворне у раз-

блаженој сумпорној киселини, али се једновремено повећава растворљивост првобитних ферриоблика при краћим загревањима, да би после 4 часа дошла на своју првобитну вредност. Растворљивост једињења бакра осетно се смањује после жарења као последица стварања смеше купро- и куприоксида из присутног малахита. Могуће је да је у дебљим слојевима спршеног материјала могло доћи до оксидације двовалентног гвожђа куприоксидом који је при томе прелазно у теже растворан куприт. Присуство већих количина куприоксида је несумњиво, јер је за стварање самог купрооксида потребна температура преко 1050° која при овим опитима није уопште достигана.

И поред осетног смањења растворљивости бакра која у 6%-ној киселини опада од 92,6% до 71,5% после жарења од 4 часа, ипак је промена односа $Cu : Fe$ врло знатна. После жарења од 4 часа однос $Cu : Fe$ - укупно је преко 5 пута већи у корист бакра (Таблица 11).

Таблица 11

Време пржења минута	$Cu:Fe(2)$	$Cu:Fe$ укупно	$Cu:R_2O_3$	$Cu:Al$
0	4,92	4,4	2,1	12,3
30	24,5	9,1	2,9	10,5
120	53,2	15,9	3,6	10,1
240	106,5	23,1	7,5	14,3

Питање економичности овог начина смањивања концентрације гвожђа и што потпунијег искоришћавања бакра, као и других поступака, захтева третирање независно од овог испитивања, али је врло повољна околност то што кратко загревање рудног материјала на релативно ниској температури, које се може извести вредим испусним гасовима из неке пећи, има повољан утицај на излуживање и претставља несумњиво најједноставнији начин смањивања концентрације гвожђа у луговима.

Пошто је мајданпечки пропицитисани андезит скоро чиста оксидна руда бакра, то се могло очекивати лако растварање оксидних минерала бакра у раствору сумпордиоксида у води, што би могло имати извесних предности према употреби разблажених раствора сумпорне киселине, уколико би растворљивост гвожђа у сумпорастој киселини била повољна. Опити су вршени са 3%-ним раствором сумпорасте киселине у затвореним посудама уз мућкање за време од 24 часа. После цеђења вршена је аерација чиме је истеран слободни сумпордиоксид и изведена оксидација сулфита

у сулфате. Извршена испитивања су показала да се 3%-ним раствором сумпорасте киселине за 24 часа може излужити 96% укупног бакра, тј. 100% присутног оксидног бакра, добијајући лугове са преко 25 гр/л бакра, али се једновремено излужује и 48% укупног гвожђа, тако да лугови садрже преко 8 гр/л гвожђа. Однос $Cu : Fe$ је у овом случају доста неповољан и износи 3,24. По проценту излуживања бакра разблаженим раствором сумпорасте киселине би овај начин рада показивао предности према употреби раствора сумпорне киселине, али далеко јаче излуживање гвожђа пак није оправдавало детаљније испитивање.

Лугови добивени лужењем већих количина рудног материјала подвргнути су електролизи на катодама од бакра и анодама од олова. Електролизом лута следећег састава

Cu	23,16 гр/л	Fe (3)	0,58 гр/л
Fe укупно	5,19 „	H_2SO_4	39,2 „
Fe (2)	4,61 „		

до испод 18 гр/л бакра, на температури од 40°, са густином струје од 180 амп/м² под напоном од 1,9 — 2,0 V добивен је нормалан кристалиничан катодни бакар оветло ружичасте боје, са укупним искоришћењем струје од преко 70% и ако је концентрација Fe (3) при крају електролизе порасла од првобитна 0,58 гр/л на 4,21 гр/л. Током електролизе сваког часа одређивано је искоришћење струје за протекли час и концентрација Fe (2) и Fe (3) у електролиту и израчунавано укупно искоришћење струје. Искоришћење струје, које је у првом часу износило 92,45%, опало је до 66,67% у осмом часу електролизе, док је укупно искоришћење струје опало од 92,45% до 73,21%. Концентрација Fe (3) порасла је од почетна 0,58 гр/л после 1 часа на 1,92 гр/л да би на завршетку електролизе при искоришћењу струје од 66,67% односно 73,21% износила 4,21 гр/л при чему је концентрација Fe (2) опала до 0,98 гр/л.

Електролитички бакар добивен електролизом лугова из мајданпечког пропицитисаног андезита садржао је већином не мање од 99,87% Cu . Примесе нису одређиване.

ИЗВОД

Испитан је у погледу могућности хидроелектрометалуршког искоришћавања бакра пропицитисани андезит са дневног копа Стари Јанковић у Мајданпеку, који садржи у себи лимонит, мала-

хит, пирит, халкозин, ковелин и злато, са 5,15% оксидног и 0,22% сулфидног бакра.

Овим испитивањем утврђено је да се за 24 часа на собној температури 16%-ном сумпорном киселином може излужити 98,6% бакра, а 6%-ном киселином 92,6%. Најповољнији однос бакра према гвожђу постиже се у киселини са 30—40 гр/л H_2SO_4 . Растворљивост минерала бакра је врло велика тако да се после 15 минута лужења 6%-ном сумпорном киселином излужи 89,5% бакра. На степен излуживања бакра немају битног утицаја ни концентрација киселине ни време, већ само количина присутне сумпорне киселине. У концентрованијим киселинама постижу се врло повољни резултати у сваком погледу, ако се употребе недовољне количине сумпорне киселине за растварање свег присутног бакра тако да се у овом случају проблем рационалног лужења састоји у благовременом прекидању дејства киселине после кратког излуживања.

На основу ових и наших ранијих испитивања од пресудног је значаја за количину гвожђа у добивеним луговима и за однос бакра према гвожђу не само количина минерала гвожђа у третираном рудном материјалу, него нарочито његов оксидациони степен.

Електролизом добивених лугова могућно је добити под уобичајеним условима рада са нерастворним анодама електролитички бакар са не мање од 99,87% Cu , са почетним искоришћењем струје од 92,45% до укупног средњег искоришћења струје од 73,21%.

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

Примљено 12 новембра 1951 године

R É S U M É

Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays*V. Les andésites propylitisés cuprifères de la Serbie orientale*

par

P. S. Tutundžić et G. V. Pavlović

Des recherches ont été effectuées relatives aux possibilités d'utilisation hydrométallurgique du cuivre des andésites propylitisés de la mine à ciel ouvert »Stari Janković« à Majdanpek. Le minerai contient de la limonite, malachite, pyrite, chalcosine, covéline et de l'or, avec 5,15% de cuivre sous forme oxydique et 0,22% sous forme sulfidique (tab. 1).

Toutes les recherches relatives à la solubilité et au degré d'extraction des minéraux donnés ont été faites avec du minerai pulvérisé jusqu'à une grosseur du grain de - 30 mailles, à température normale et en utilisant, dans la plupart des cas, l'acide sulfurique dilué.

L'acide sulfurique à 6%, qui contient après 24 heures de traitement du minerai encore 5 grs d'acide libre par litre, dissout pendant ce temps-ci plus de 92% du cuivre présent, c.-à-d. presque tout le cuivre oxydique. L'acide à 16%, dans lequel est passé en solution une part du fer sous forme de sulfate ferrique, dissout pratiquement tout le cuivre présent (tab. 2). L'influence de la concentration de l'acide à plus de 6% au degré d'extraction est insignifiante.

L'augmentation de la concentration de l'acide a pour conséquence un accroissement constant du degré d'extraction du fer total. Le fer bivalent se dissout en quantité considérable dans des acides de plus basses concentrations, de façon que dans un acide à 6% se dissout presque dix fois plus de Fe (2) que de Fe (3). Dans des acides plus concentrés la solubilité de Fe (2) diminue rapidement, tandis que la quantité dissoute de Fe (3) devient de plus en plus grande. Le Fe (3) se dissout bien plus difficilement.

Dans des solutions d'acide sulfurique, qui ne contenaient pas de quantité suffisante d'acide pour l'extraction de tous les composants solubles, pouvaient, sans doute, participer à la consommation de l'acide tous les minéraux dans le rapport qui correspond à leurs vitesses de dissolution, ce qui ressort de leurs concentrations respectives dans les solutions obtenues.

Les rapports, *Cu:Fe* (2), *Cu:Fe* (3), *Cu:Fe* (total) et *Cu:Al* (tab. 3 et fig. 2), établis à l'aide des résultats analytiques, augmentent à partir de l'acide le plus dilué, atteignent un maximum entre les concentrations d'acide de 3 et de 4% et diminuent ensuite. Par conséquent, l'effet le plus sélectif aurait un acide avec 30—40 grs d'acide sulfurique par litre; c.-à-d. qu'on obtiendrait avec des acides de ces concentrations des solutions qui contiendraient, à part le cuivre, les autres constituants en quantités aussi minimales que possible.

La vitesse de la dissolution et de l'extraction du cuivre n'est pas constante; elle varie avec la durée du traitement, de zéro jusqu'à une vitesse maximum en diminuant ensuite. La vitesse de dissolution de la malachite et sa solubilité sont plus grandes que la vitesse de dissolution des présents minéraux de fer et des autres métaux, la vitesse maximum de dissolution du cuivre s'établit, elle aussi, plus rapidement que celle du fer. Cette différence est la cause directe du rapport optimum. Après cet optimum le rapport des vitesses de dissolution, exprimé par le rapport des quantités extraites, commence à diminuer, parce que la vitesse de dissolution du cuivre commence à diminuer également, tandis que la vitesse de dissolution et d'extraction du fer augmente toujours. Cette différence des temps pendant lesquels on atteint la plus grande vitesse de dissolution est, en ce cas, aussi la cause de ce que le rapport optimum s'établit à une grosseur donnée du grain et avec ce rapport entre le minerai et l'acide, justement avec une quantité insuffisante d'acide. Le rapport entre les surfaces actives des minéraux de cuivre et de fer dans les grains mêmes influe d'une façon considérable sur le degré d'extraction et les rapports qui s'établissent expérimentalement.

La quantité d'acide consommé pour la dissolution du cuivre est, pour toutes les concentrations étudiées, plus grande que pour les autres constituants du minerai ayant sa valeur maximum avec une solution de 3—4% d'acide. La consommation de l'acide à la dissolution du fer est tout à fait différente pour *Fe* (2) et *Fe* (3). Le fer bivalent participe déjà en acides très dilués, par exemple à 1%, avec 15% à la consommation totale de l'acide, tandis que le fer trivalent consomme très peu d'acide jusqu'à un acide à 4% environ; à partir de cette concentration-ci la consommation commence à augmenter. Ainsi que le fer bivalent l'aluminium, quoique d'une façon moins prononcée, consomme aussi de l'acide sulfu-

rique, même des solutions les plus diluées. La consommation de l'acide augmente brusquement entre les concentrations de 3—4 % d'acide en diminuant lentement avec la concentration à partir d'un acide à 6%. Dès les premières minutes du traitement plus de 60% d'acide utilisé est consommé à la dissolution du cuivre (tab. 6).

En extrayant le minerai par un acide sulfurique à 6% plus de 89% de la teneur totale en cuivre passent en solution pendant les premières 15 minutes (tab. 5 et fig. 3) en montant au cours des 6 heures suivantes à 91,5% et en atteignant après 24 heures 92,5% (tab. 2). S'appuyant sur l'intensité de la réaction et sur les résultats obtenus on peut conclure, d'une façon bien certaine, que dans les conditions statuées la durée nécessaire du traitement pour l'extraction de quantités de cuivre aussi grandes que possible pourrait être même en dessous de 15 minutes. Par conséquent il ne s'agit pas, chez le minerai en question, de la durée la plus favorable du traitement en tant qu'on ne tâche pas d'obtenir une extraction pratiquement quantitative; le problème consiste plutôt en ce qu'il faut utiliser la grande vitesse de dissolution et d'extraction du cuivre et qu'on doit interrompre l'extraction à temps avant que les métaux solubles, accompagnant le cuivre, commencent à passer en solution en plus grandes quantités.

Du fer bivalent 50% passent en solution au cours des premières 15 minutes; après 6 heures son degré d'extraction atteint 59% environ, ne changeant plus jusqu'à 24 heures de traitement. En même temps du fer trivalent 2% environ passent en solution et après 6 heures la solution en contient 6% environ.

Suivant ces propriétés du fer et nos constatations précédentes on pourrait généraliser les résultats en ce sens qu'il n'est pas essentiel de savoir si le minerai contient du fer et combien il en contient, mais, avant tout, sous quelle forme il s'y trouve. Il paraît que ce soient surtout les composés de fer bivalent qui se dissolvent très facilement et rapidement dans l'acide sulfurique dilué et qu'en cas de présence de fer trivalent dans le minerai il n'y a pas de danger que de quantités significatives en passent en solution.

Le rapport entre le cuivre et les autres composants du minerai est le plus favorable pendant les premières minutes du traitement en diminuant constamment avec la durée du traitement. Par conséquent les plus favorables conditions seraient en ce qui concerne la concentration de l'acide et la durée du traitement (tab. 6) un

acide aussi dilué et une durée du traitement aussi courtes que possible. Les deux conditions agissent dans le sens de l'utilisation de la grande vitesse de dissolution et d'extraction du minerai de cuivre et de la diminution de la quantité, d'ailleurs relativement petite, de fer dans les solutions obtenues.

Avec l'addition trois fois répétée d'un acide à 2% on obtient après 24 heures un degré d'extraction près de celui qu'on obtient par un acide à 6%. Avec l'addition deux fois répétée d'un acide à 2% l'effet final après 16 heures est le même qu'avec un acide à 6% après 24 heures (tab. 8 et 2). Le rapport entre le cuivre et les autres constituants du minerai qui s'établit dans un acide à 2% empire sensiblement par une nouvelle addition d'acide et après la troisième addition s'établissent principalement les valeurs qui correspondent aux rapports dans un acide à 6% après 24 heures. Du comportement du minerai dans ces conditions on peut conclure que l'effet favorable d'acides dilués ne se maintient pas chez un matériel partiellement traité à cause du rapport changé entre les surfaces actives du minéral dans les grains mêmes (tab. 10).

Sous l'action d'acides de concentrations différentes, qui contenaient la même quantité d'acide sur une quantité déterminée de minerai, le degré d'extraction du cuivre avait augmenté dans des acides plus concentrés, tandis que le degré d'extraction du fer n'avait pas changé pratiquement; c'est pourquoi le rapport $Cu:Fe$ n'a pas seulement maintenu sa valeur favorable des acides plus dilués, mais il a, de plus, changé en faveur du cuivre. Le concept original du rôle décisif de la quantité d'acide utilisé s'est confirmé, ainsi que de l'utilité d'un traitement avec des quantités stœchiométriquement insuffisantes d'acide sulfurique. On peut, par conséquent, constater le plus favorable rapport $Cu:Fe$ aussi dans des acides plus concentrés avec des quantités insuffisantes d'acide sulfurique pour la dissolution de la quantité totale du cuivre. Le traitement de la gangue contenant encore de 0,2 à 0,3% de cuivre est une question d'analyse économique.

Après calcination du minerai à une température de 520° environ durant jusqu'à 4 heures la solubilité du fer diminue considérablement, mais en même temps la solubilité du cuivre diminue aussi sensiblement. La solution obtenue contenait moins de 1% de fer (tab. 11). En dépit de la sensible diminution de la solubilité du cuivre le changement du rapport $Cu:Fe$ était bien considérable,

étant après une calcination de 4 heures cinq fois plus grand en faveur du cuivre (tab. 12).

L'extraction de ce matériel par une solution d'acide sulfureux dilué ne présente aucun avantage.

Par électrolyse des solutions obtenues, jusqu'à une concentration en dessous de 18 grs. de Cu par litre, avec une quantité initiale de 0,58 grs. de Fe (3) par litre, dans des conditions normales de travail, avec des cathodes en cuivre et des anodes en plomb, on obtient du cuivre cristallin, avec un rendement en courant de plus de 70%, à une concentration finale de 4,21 grs. de Fe (3) par litre. Le cuivre cathodique obtenu ne contenait moins de 99,87 % de Cu.

Београд. Еколе polytechnique.

Faculté de technologie. Institut
de Chimie physique et d'Electrochimie

Manuscrit reçu le 12 novembre 1951.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1) *Панта С. Тутунџић*, Гласник хемиског друштва **11**, 74 (1940—46).
- 2) *Панта С. Тутунџић*, Гласник хемиског друштва **13**, 59 (1948).
- 3) *J. D. Sullivan*, Dissolution of various oxidised copper minerals. Department of Commerce, Bureau of Mines, Washington, Technical Paper, Serial 2934, May 1929.
- 4) *Панта С. Тутунџић*, Гласник хемиског друштва **13**, 71 (1948).
- 5) *J. D. Sullivan*, Chemistry of leaching chalcocite. Department of Commerce, Bureau of Mines, Washington 1930, Technical Paper, 473.
- 6) *J. D. Sullivan*, Chemistry of leaching covellite. Department of Commerce, Bureau of Mines, U. S. A. Washington 1930, Technical Paper 487.
- 7) *Панта С. Тутунџић* и *Јерко З. Аланџић*, Гласник хемиског друштва **16**, 227 (1951).
- 8) *John D. Sullivan, Walter E. Keck* a. *George L. Oldright*, Factors governing the entry of solutions into ores during leaching, Department of Commerce, Bureau of Mines, Washington 1929, Technical Paper 441.
- 9) *J. D. Sullivan* a. *A. Sweet*, Factors governing removal of soluble copper from leached ores, Department of Commerce, Bureau of Mines, Washington 1929.
- 10) *А. Л. Ротиниан* и *Б. В. Дроздов*, Кинетика процеса сагоревања, лужења, испирања и цементације, Журнал опште хемије (1949), октобар, Москва.
- 11) *Г. М. Панчеков*, Журнал физичке хемије, **22**, 2—9 (1948).

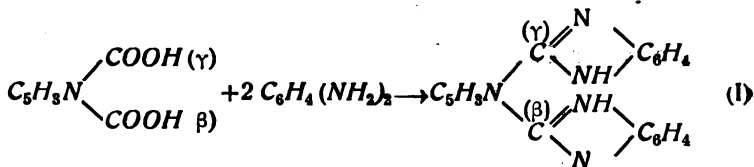
О 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридину

ОД

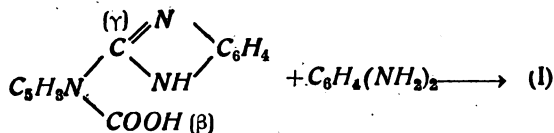
Боривоја Бастића

Из истопљене смеше, која се добије загревањем еквимолекулских количина хинолинске киселине и *о*-фенилендиамина на 130°—140° *Бистрицки* и *Леко*¹⁾ су, поред осталог, изоловали једно базно једињење т. топ. 313°, које су они схватили као 3-[бензимидазил-(2)]-пиридин. Доцније су *Леко* и *Димитријевић*²⁾ доказали, да је то 2, 3-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин и да је он настао кондензацијом једног молекула хинолинске киселине са два молекула *о*-фенилендиамина уз издвајање 4 молекула воде.

Из истопљене смеше, која се добија загревањем еквимолекулских количина цинхомеронске киселине и *о*-фенилендиамина на 170—200°, може се, поред осталог, изоловати и једно базно једињење т. топ. 325°. Оно је постало слично 2, 3 бис-[бензимидазил-(2)]-пиридину, кондензацијом једног молекула цинхомеронске киселине са 2 молекула *о*-фенилендиамина уз издвајање 4 молекула воде:

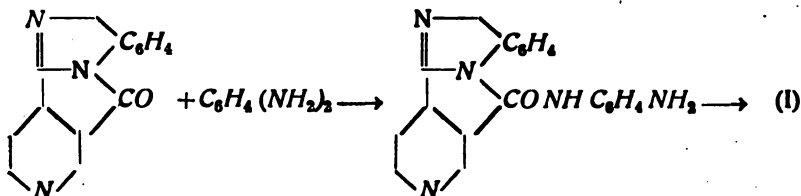


Структура се потврђује и тиме, што се ово једињење може добити и топљењем 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3)³⁾ са *о*-фенилендиамином. Из истопљене смеше лако се даје издвојити једињење, које се топи на 325° и које помешано са једињењем изолованим из смеше, после топљења цинхомеронске киселине са *о*-фенилдиамином, не показује снижење тачке топљења.



3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин може се добити и дејством *о*-фенилендиамина на лактам 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3). Ова је реакција извршена у бензоловом раствору, при чему се најпре отвара лактамски

прстен и ствара 2-амино-анилид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3)⁴) а даља кондензација у 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин, уз издвајање воде и затварање прстена, постигнута је кувањем у глацијалној сирћетној киселини.



При одређивању тачке топљења 2-амино-анилида 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3) у капилари опажа се да супстанца убрзо, пошто се истопила на 241-243°, поново очвршћава на нешто вишој температури и да се онда топи тек на 325⁰⁵), јер 2-амино-анилид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3) губи при загревању молекула воде, при чему се затвара прстен и тада настаје 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин, који се топи на 325°.

Целујући алкохолним раствором сребронитрата на 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин постаје среброва со састава $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Ag}_2$, у којој су водоникови атоми, везани за азот у оба имидазолова прстена, замењени сребром.

Експериментални део

Добијање 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридина из цинхомеронске киселине о-фенилендиамина.

Еквимолекулске количине цинхомеронске киселине и о-фенилендиамина добро се трљањем измешају и ставе у епрувету. Епрувета се унесе у парафинско купатило које се загрева постепено до 170°, где почиње реакција. Потом се уз непрекидно постепено загревање температура повиси до 200° и загрева, све док не престане издвајање мехура. Реакциони продукт се раствори у анхидриду сирћетне киселине и кува око 10 минута. По охлађењу искристалише жуто обојени лактам 4-[бензимидазил-(2)] пиридин-карбонске киселине (3), који се оцеди, а раствор концентрише, да би се на тај начин готово сва количина лактама издвојила при хлађењу. Потом се раствор постепено разблажи водом и додатком амонијака, на топло, таложи 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин. У циљу чишћења сиров продукт се загревањем раствори у пиридину уз додаток животињског угља, оцеди и по охлађењу таложи водом. Прекристалисан из веће количине алкохола топи се на 325°. 0,0181 gr супстанце сушене 4 часа на 110° (746 mm Hg, t. = 22°) дало је 3,68 ml N₂. За C₁₉H₁₃N₅ израчунато 22,50% N₂, нађено 22,78%.

Добијање 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридина из 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) и о-фенилендиамина.

4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонска киселина -(3), коју су добили *Леко* и *Басшић*⁶⁾ дејством разблаженог калијумхидроксида на лактам 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3), добро се измеша са еквимолекулском количином о-фенилендиамина и загрева у парафинском купатилу. Реакција почиње на 220° уз пенушање, услед издвајања воде. Продукт реакције се раствори у врелом анхидриду сирћетне киселине, потом пажљиво разблажи водом и на топло таложи амонијаком. Прекристалисавањем талога из алкохола уз додатак животињског угља добију се бели кристали, који под микроскопом показују облике карактеристичне за кристале дибензимидазилпиридина; топе се на 325°. Када се они помешају са кристалима дибензимидазилпиридина, који је изолован из смеше, после топљења цинхомеронске киселине са о-фенилендиамином, не долази до снижења тачке топљења.

Добијање 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридина из лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) и о-фенилендиамина.

Најпре се добије 2-амино-анилид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3), онако како га је добио *Басшић*⁷⁾, загревањем лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) и вишка о-фенилендиамина више часова у раствору бензола, из кога се издваја као нерастворан талог. Добијени продукт, опран бензолом и осушен, раствори се уз загревање и прокува у глацијалној сирћетној киселини. Потом се таложи амонијаком. Прекристалисан из разблаженог алкохола, уз додатак животињског угља, топи се на 325°. Помешан са кристалима дибензимидазилпиридина, који је добијен и на један и на други претходни начин, не показује никакву депресију приликом топљења у капилари.

Добијање среброве соли 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридина.

0,4 gr дибензимидазилпиридина раствори се у 50 ml 96-% алкохола и дода 10 ml концентрованог амонијака, па затим загреје до кључања. Тај се раствор постепено дода уз мешање врелом раствору од 1 gr сребронитрата у 5 ml воде и 25 ml 96-% алкохола. Одмах се издваја тежак бели талог, који се по охлађењу оцеди, испере водом, којој се дода неколико капи амонијака и најзад алкохолем. Принос 0,66 gr (75 % од теориског).

0,2011 gr супстанце дају 0,0817 gr сребра

0,2047 gr супстанце дају 0,0833 gr сребра.

За $C_{19}H_{11}N_8Ag_2$ израчунато 41,08, а нађено $\frac{40,65}{40,77} \% Ag$.

ИЗВОД

Топљењем еквимолекулских количина цинхомеронске киселине и *o*-фенилендиамина добијено је базно једињење тачке топљења 325° 3, 4-бис-[бензимидазил (2)]-пиридин. Његова је конституција доказана на тај начин, што се оно могло добити, како топљењем 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3) са *o*-фенилендиамином, тако и дејством *o*-фенилендиамина на лактам 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3), загревањем више сати у бенволовом раствору, при чему се најпре ствара 2-амино-анилид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3), који кувањем у глацијалној сирћетној киселини прелази у 3, 4-бис-[бензимидазил-(2)]-пиридин. Ради даље карактеризације овог једињења, начињена је среброва со састава: $C_{19}H_{11}N_5Ag_2$.

Завод за Органску хемију
Технолошког факултета у Београду

Примљено августа 1951

SUMMARY

3, 4-bis-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine

by

Borivoje Bastić

By melting of equimolecular quantities of cinchomeronic acid and *o*-phenylenediamine the 3, 4-bis-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine (I) is formed among the others products. Melting point 325°. The constitution is proved in two ways: 1) the compound is obtained by melting the 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid with *o*-phenylene diamine; 2) by acting of *o*-phenylene diamine on the lactam of 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid the *o*-amino-anilide of the acid is obtained, which by melting goes over in the 3, 4-bis-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine.

Faculty of Technology, Belgrade
Institute for Organic Chemistry

Received, August 1951

Литература

- 1) *Helv. Chim. Ac* IV, 436 (1921)
- 2) Гл. Хем. Др. 1 и 2, 42—46 (1940—1946)
- 3) *Леко и Басџић*, Гл. Хем. Др. књ. 16, св. 3 (1951)
- 4) *Б. Басџић*, *loc. cit.*
- 5) *Б. Басџић*, Гл. Хем. Др. (у штампи)
- 6) Гл. Хем. Др. књ. 16, св. 3, стр. 176 (1951)
- 7) Гл. Хем. Др. (у штампи).

ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

ГОДИШЊИ ИЗВЕШТАЈ

Двадесетосмог јануара 1952 године одржана је редовна годишња скупштина Српског хемиског друштва у амфитетатру Технолошког факултета Техничке велике школе у Београду са овим дневним редом:

- 1) Бирање председника, записничара и два оверача записника;
- 2) Читање извештаја о раду друштва у 1951 години:
 - а) Извештај Управног одбора
 - б) Извештај благајника
 - в) Извештај Надзорног одбора;
- 3) Дискусија о поднетим извештајима;
- 4) Давање разрешнице Управи за рад у протеклој години;
- 5) Одређивање смерница рада и утврђивање буџета за наредну годину;
- 6) Бирање Управног, Надзорног и Редакционог одбора за наредну годину;
- 7) Разно.

Скупштина је отворена један час доцније од заказаног времена на основу чл. 15 Друштвених правила. У 18 часова проф. д-р. А. *Леко* отвара скупштину и предлаже за председника скупштине *Светолика Дреновца*, дипл. хем. Скупштина једногласно усваја предлог.

Председник *С. Дреновац* предлаже за записничаре инж. *Владимира Алмажана* и инж. *Велимира Цанића*, а за овераче записника д-р *Радивоја Живадиновића* и *Матију Шуговића*, што Скупштина једногласно прихвата.

Председник даје реч секретару Друштва инж. *Слободану Кончар-Ђурђевићу* који чита извештај Управног одбора о раду у протеклој години.

Од фебруара 1951 год. до јануара 1952 год. одржано је 12 редовних састанака:

- 1) 5-II-51 Д-р инж. *П. С. Тутунџић* и инж. *С. Ђорђевић*: Електрична проводљивост природних минералних вода. — V. Минералне воде Пећске Бање. Присутно 84 особе.
- 2) 5-III-51 Д-р *В. Мићковић* и *М. Љ. Михаиловић*: Редукција ацетиленских киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида;

- Д-р инж. *П. С. Тутунџић* и инж. *С. Б. Борђевић*: Електрична проводљивост минералне воде Сијаринске Бање.
Присутно 80 лица.
- 3) 2-IV-51 Инж. *Олга Ђурковић*: О животу и раду Живојина Јоџића; Инж. *Б. Бастић*: О 2-(γ -пиридил)-бензимидазолу; Д-р *Сретен Шљивић*: Одређивање малих количина олова флуоресценцом, и Инж. *Борђе Димитријевић*: Ипатјевљева лабораторија за високи притисак и катализу на Нортвестерн Универзитету (С. А. Д.).
Присутно 160 лица.
- 4) 3-V-51 Д-р *А. Леко* и инж. *Б. Бастић*: О кондензационом продукту између цинхомеронске киселине и о-февилендиамина; Инж. *С. Комчар—Ђурђевић*: Извештај о седници Координационог одбора хемских друштава ФНРЈ, одржаној у Београду 13 и 14 априла 1951 год.;
- 5) 4-VI-51 Инж. *А. Косицки*: Зависност између доње топлотне моћи и количине ваздуха потребног за сагоревање чврстог горива. Инж. *Б. Бастић*: О отварању прстена лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин карбонске киселине -(3) и о 3,4 - бис-[бензимидазил(2)]-пиридину. Инж. *С. Комчар—Ђурђевић* и *М. Митровић*: Испитивања граничног слоја при кретању флуида помоћу атсорпције.
Присутно 84 лица.
- 6) 20-VI-51 *Dr. Paul Wenger*, као гост: Улога микрохемских реакција у модерној техници анализа.
Присутно 150 лица.
- 7) 22-VI-51 *Dr. Paul Wenger*, као гост: Аналитичка хемија у савременој науци.
Присутно 115 лица.
- 8) 28-VIII-51 *Dr. P. E. Krugelis*, као гост: О нуклеинским киселинама.
Присутно 80 лица.
- 9) 10-IX-51 Д-р инж. *П. С. Тутунџић* и инж. *С. Младеновић*: Кулометриско квантитативно одређивање тиосулфата јодом, и Добијање волуметриских раствора јода електролизом. *Е. Доброцветов*: О једном новом начину одређивања титра калијумбихромата.
Присутно 72 лица.
- 10) 1-X-51 Д-р инж. *П. С. Тутунџић* и инж. *Ј. З. Аљанчић*: Електро-металуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда. — IV. Бакроносни црвени пешчари Источне Србије. Д-р *А. Хоровиц*: Справљање карбоксиметилцелулозе од индустријских отпадака вискозе и котонина. Д-р *А. Леко* и инж. *В. Цанић*: О растварању калаја у перхлорној киселини.
Присутно 80 лица.
- 11) Д-р инж. *П. С. Тутунџић* и инж. *Г. В. Павловић*: Електро-металуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда. — V. Бакроносни пропилитисани андезити Источне Србије. Д-р *Вукић Мишовић*: Извештај са прославе Америчког хем-

ског друштва, XII-ог Међународног конгреса за чисту и примењену хемију и XVI Међународне уније за чисту и примењену хемију.

Присутно 100 лица.

- 12) 3-XII-51 Инж. *С. Кончар-Ђурђевић*: Адсорпција под хидродинамички одређеним условима. II Зависност интензитета обојења од брзине протицања флуида.
Инж. *Душан Живановић*: Одређивање волфрама.
Присутно 46 лица.

Док је 1949 год. дато 11 реферата, 1950 шеснаест, дотле је 1951 изнето 24 реферата. У 1949 год. састанцима на којима су реферисали домаћи аутори присуствовало је просечно 60 особа, 1950 год. 68 а 1951 год. 88 посетилаца просечно.

Д-р. *Paul Wenger* из Женева био је гост Технолошког факултета у Београду, али на његова предавања су позивани писмено и преко штампе и наши чланови.

И ове године је Управа у заједници са Друштвом инжењера и техничара хемиско технолошке струке НР Србије организовала циклус предавања под заједничким именом „Настава хемије“. У овом циклусу одржано је 5 предавања:

- 1) 21-V-51 Д-р *Боривој Стевановић*: Тестови у настави хемије.
Присутно 50 лица;
- 2) 18-VI-51 *Миленко Милић*: Како место у настави треба да заузме хемија у гимназији.
Присутно 62 лица;
- 3) 22-X-51 Инж. *Даница Безуховић*: Настава хемије за средње школе хемиско-технолошког смера.
Присутно 36 лица;
- 4) 19-XI-51 Д-р *Вукић Мишовић*: Настава хемије на универзитетима.
Присутно 60 лица;
- 5) 17-XII-51 Инж. *Слободан Кончар-Ђурђевић*: Хемиско инжењерство на техничким великим школама.
Присутно 44 лица.

Овај циклус предавања је просечно посећивало 50 особа што према просечној посети од 130 у 1949 год. и 78 особа у прошлој години указује на слабо интересовање за питања која су у овом циклусу третирана.

И поред свих тешкоћа које су биле везане за штампање наших публикација, у току 1951 год. отштампан је знатно већи број табака него што је то у ранијим годинама учињено. Док се од 1944 године до закључно 1948 год. штампало просечно око 20 табака годишње, 1950 године 38, дотле је у 1951 години отштампано 59 табака.

1951 године изашао је из штампе Јубиларни број Гласника хемиског друштва поводом педесетогодишњице друштва (на 20 штампаних табака у 2.000 примерака од којих 500 примерака на бољој хартији). У Јубиларном броју објављен је 21 рад, од тога 7 радова страних научника (из С.А.Д., Француске, Швајцарске, Пољске и Бугарске) и 14 домаћих (6 из Загреба, 1 из Љубљане и 7 из Београда).

До краја децембра 1951 год. изашле су из штампе 3 свеске „Гласника“ (свака по 5 штампаних табака) и то:

Књига XVI, свеска 1 са 6 оригиналних радова (10 сарадника)

Књига XVI, свеска 2 са 5 оригиналних радова (7 сарадника)

Књига XVI, свеска 3 са 8 оригиналних радова (11 сарадника)

Књига XVI свеска 4 почела је да се слаже децембра 1951 год. Она садржи 7 оригиналних радова са 9 сарадника.

У књизи XVI укупно је објављено 26 оригиналних радова на којима је радило 37 сарадника, од којих се готово једна трећина први пут појављује са својим радовима било уопште, било у нашем часопису.

У 1951 години изашле су из штампе свега 3 свеске Хемиског прегледа, ма да је материјал спремљен и за остале три свеске. У 1951 години Преглед се штампа у 800 примерака. Претплата на Преглед због штампарских трошкова подигнута је са 120 на 240 динара. Број претплатника се повећао на 397. У објављене три свеске отштампано је 13 већих чланака и радова и то из теорије хемије, из наставе хемије, из технике извођења огледа, о проблемима наше хемиске индустрије, затим реферати из појединих области хемије. У рубрици „Новости из науке и технике“ објављено је 37 мањих или већих приказа. Поред тога објављено је још неколико приказа и реферата са стручних саветовања и изложби. Преостале три свеске — 4, 5, и 6 садржаће приближно исти број радова.

У току 1951 год. отштампани су рукописи: „Угаљ као извор енергије и хемиска сировина“ (6 штампаних табака) од *З. и Ј. Аљанчића* и „Наша храна“ (9 штампаних табака) од д-р *Милке Радоичић* и д-р *Р. Живадиновића*.

Током 1951 године Српско хемиско друштво примило је за размену 177 свезака од 27 разних часописа из иностранства и 24 свеске од 7 часописа из наше земље. У току 1951 год. у библиотеку је ушло 27 домаћих књига из свих области хемиске литературе.

Наставна секција Српског хемиског друштва одржала је у овој години 6 пленарних седница. На првој од седница одржао је дипл. хем. *Слободан Ристић* последње предавање из циклуса „Теориске и експерименталне основе модерне атомистике.“

На осталим седницама Наставне секције дискутовало се о проблемима и тешкоћама на које наставници наилазе у своме раду, о начину како да се уклоне, о плану и програму наставе хемије, о помоћи млађим наставницима у експерименталној настави, о уџбеницима, о обиму појединих одељака из наставног прадива.

Секција за популаризацију хемије у току 1951 године није на свима пољима своје делатности показала исту активност. У току 1951 год. одржана су ова популарна предавања:

Д-р *А. Лeko* „Поводом открића нових елемената“ преко Радио Београда и „*Lavoisier*, оснивач модерне хемије“ на Коларчевом универзитету;

Д-р инж. *П. С. Тутунџић* „Хемија — творац нових материја“ преко Радио Београда и „Атомска енергија у служби човечанства“ на Народном универзитету VII рејона;

Д-р *А. Хоровиц* „На чему је човек писао током векова“ на Народном универзитету VII рејона.

Поред тога наши су чланови одржали још четири научно-популарна предавања преко Радио Београда.

Одбор за Енциклопедиски речник је прикупљених 15.000 појмова прекуцаних у 3 примерка ставио на расположење члановима Редакционог одбора да изврше потребну селекцију.

Трећа година рада Подружнице у Новом Саду протекла је у интензивном раду. Бројно стање чланства је и ове године остало исто са укупно 31 чланом, пошто се број хемичара и хемиских техничара у Новом Саду у међувремену није битно променио. Пошто је Подружница током ове године званично пријављена то њена предавања од ове године имају право јавности.

У циљу стручног уздизања свога чланства Подружница је током 1951 год. приредила следећа предавања:

- 1) Четрдесет година у хемиској индустрији — Инж. *Ваго Јулијo*.
- 2) Вода за биолошко мочеење кудеље — Инж. *Слани Људевит*.
- 3) АСНEMA IX — Инж. *Кончар-Бурђевић*.
- 4) Хемизам пијаћих вода — Инж. *Марић Тамара*.
- 5) Цепане уранског језгра — *Малчић Стеван*.
- 6) О хемиском инжењерству — Инж. *Кончар-Бурђевић*.

Предавања су била пропраћена живом дискусијом са просечном посетом од око 50% чланова подружнице.

1 октобра 1951 год. основана је Подружница у Нишу. У чланство се уписало 18 лица, од којих око 50% присуствује састанцима. При оснивању Подружнице инж. С. Кончар Ђурђевић одржао је предавање: „Атсорпција под хидродинамички одређеним условима; II Зависност интензитета обојења од брзине протицања флуида.“

Према извештајима чланова Управе подружнице постоји нада да ће Подружница поћи путем правилног развитка.

Да би се члановима наших подружница омогућило што живље учешће у хемиском животу уопште, Управа Српског хемиског друштва шаље у Подружнице на извесно време часописе које прима за размену и сноси један део путних трошкова извесном броју чланова које позива у Београд да би присуствовали значајнијим предавањима.

У току 1950 године основан је Координациони одбор хемиских друштава ФНРЈ. Задатак овог одбора је да координира рад свих хемиских друштава у земљи. У току 1951 године рад Координационог одбора у коме је Српско хемиско друштво заступљено са два стална члана и даље је усмераван на извршење постављених задатака. Мада се овај одбор још увек налази у периоду свога образовања ипак се са доста оптимизма смеју очекивати позитивни резултати његовог рада. Сматрамо да је потребно да напоменемо да је благајна Координационог одбора припојена из чисто административних разлога благајни Српског хемиског друштва, с тим да њоме може да располаже само Координациони одбор. У благајни и у књиговодству Српског хемиског друштва води се засебна рубрика Координационог одбора, мада се новац налази на текућем рачуну Српског хемиског друштва.

У чланство Српског хемиског друштва уписан је укупно 391 члан. Од тога броја Друштво у Београду има 354 члана, Подружница у Новом Саду 31 члана, а Подружница у Нишу 18 чланова. У току 1951 год. у Друштво се уписало 34 нова члана.

Да би с једне стране активисало неактивне чланове Друштва и да би с друге прикупило дужну чланарину од чланова који је нису плаћали, Управа се поново сваком члану писмено обратила с молбом да измири своју дужну чланарину. Међутим још увек извештан број чланова није се одазвао овој својој обавези. Делимице потешкоћу у општењу са члановима чине промене адреса о чему нас чланови не обавештавају. И нередовно излагање часо-

писа претставља знатне тешкоће у раду Управе у вези са члановима.

Током 1951 год. Српско хемиско друштво је изгубило једног свог члана, који је био и члан Управе: д-р *Светозара Јовановића*, професора Универзитета.

Да би се дошло до што тешње сарадње са Друштвом инжењера и техничара хемиско технолошке струке НРС, Управа Српског хемиског друштва је кооптирала у току године члана Управе овога Друштва, инж. *Милана Лазаревића*. Сарадња са овим Друштвом огледа се нарочито, као и прошлих година, у одржавању заједничких састанака.

Управни и Надзорни одбор током 1951 године одржао је 6 седница, поред неколико ужих састанака Претседништва.

Извештај о стању благајне прочитала је инж. *Зора Марковић*.

Дипл. хем. *Светолик Дреновац* прочитао је извештај Надзорног одбора о прегледу рачуна, рачунских докумената и благајничке књиге.

По саслушању свих извештаја окупштина их је без примедбе примила и дала разрешницу старој Управи.

У име старе Управе инж. *Кончар-Ђурђевић* прочитао је на годишњој скупштини предлог плана рада Друштва за 1952 год. План рада Друштва за 1952 год. гласи:

1) Организациони сектор

- а) Повисити број чланова на 400 и истовремено уредити питање дуговања чланарине.
- б) Основати подружницу у Зрењанину; са оснивањем нове Подружнице приступиће се изради плана за њу, водећи рачуна о општим задацима Друштва, као и о посебној проблематици саме подружнице.
- в) Наставити са прикупљањем хемиске литературе на нашем језику, а нарочито оне која претставља историски материјал, као и сепарата југословенских научника — хемичара.
- г) Повећати размену публикација са иностранством за 5 часописа.
- д) Организовати Састанак хемичара НР Србије.
- ђ) Обратити изузетну пажњу повећању броја претплатника за Хемиски преглед и Гласник хемиског друштва.

2) Научно-стручни сектор

- а) У циљу стручног уздизања својих чланова и давања могућности за изношење оригиналних радова и за дискусију по њима, организовати стручне састанке једанпут месечно на којима ће се читати, односно приказивати оригинални радови, мишљења и запажања. Настојати да дискусија при томе буде што шира;

- б) Организовати циклус од 5—6 предавања. По могућству у првом полугодишту одржати најмање два предавања из овог циклуса;
 - в) Приказивати поједине публикације у Хемиском прегледу;
 - г) Издати 4, а ако је потребно и 6 свезака Гласника хемиског друштва;
 - д) Издати 6 бројева Хемиског прегледа;
 - ђ) Наставити са израдом рукописа Хемиског енциклопедиског речника;
 - е) Спремити и отштампати рукописе: „Историјати хемије“ који су реферисани на I Саветовању хемичара НР Србије. Отштампати рукопис: „Књижевна и научна сарадња Југословена у развиту хемије“ од професора А. Станојевића;
 - ж) Третирати привредну и наставну проблематику кроз Хемиски преглед;
 - з) Помоћи привреди у разради перспективног рада хемиске индустрије у НР Србији, дискусијом, чланцима и одржавањем посебних састанака посвећених овоме питању.
- 3) *Наставна секција*
- а) Ради упознавања са најновијим резултатима хемије за наставнике београдских средњих школа организовати низ информативних предавања у оквиру наставне секције;
 - б) Обрађивати питања наставе у Хемиском прегледу.
- 4) *Популаризација хемије*
- а) Одржати 6 научно-популарних предавања у Београду или у унутрашњости;
 - б) Отштампати предавања добитника Нобелове награде одржана при добијању исте;
 - в) Помоћи домаћим стручно-популарним часописима у настојањима у популаризацији хемије давањем стручно-популарних чланака и мишљења по разним питањима;
 - г) Помоћи средњошколским хемиским кружоцима у њиховом раду.

Благајник инж. *Зора Марковић* прочитала је предлог фин. плана за 1952 који је усвојен.

За чланове кандидационог одбора *Светозар Дреновац* је предложио и годишња скупштина примила: Д-р *А. Хоровица*, инж. *Б. Ристића*, *Персиду Илић*, дипл. хем., проф. д-р инж. *П. Тутунџића*, инж. *С. Кончар-Ђурђевића*, проф. инж. *Ђ. Димитријевића*, дипл. фарм. *Б. Рашајског*, проф. д-р *Ђ. Стефановића*, *М. Чупића*. Уместо отсутног *Б. Рашајског* у Кандидациони одбор је ушла *Косовка Костић*.

Кандидациони одбор је предложио и Скупштина примила да буду:

Чланови Управног одбора: Александар Леко, Панта Тутунџић, Вукић Мићовић, Миленко Ђелап, Слободан Кончар-Ђурђевић, Милош Младеновић, Момчило Мокрањац, Павле Трпицац, Александар Дамански, Александар Хоровиц, Персида Илић, Радмила Жежељ, Косовка Костић, Зора Марковић, Даница Безуховић, Велимир Цанић, Душан Виторовић, Синиша Станковић, Спасоје Ђорђевић, Владимир Алмажан, Ђорђе Стефановић, Ђорђе Димитријевић, Божидар Рашајски, Зденко Диздар, Слободан Ристић, Миленко Милић, Јован Илић, Милан Лазаревић.

Чланови Надзорног одбора: Светолик Дреновац, Миро Арсенијевић, Даринка Николић, Наталија Бајић, Миољуб Тодоровић.

Чланови Редакционог одбора: Александар Леко, Вукић Мићовић, Панта Тутунџић, Ђорђе Стефановић, Ђорђе Димитријевић, Миленко Милић, Александар Хоровиц, Божидар Рашајски.

Скупштина је закључена у 19,30 часова.

На седници од 12-И-1952 године одбори су се конституисали овако:

УПРАВНИ ОДБОР

Претседник: Александар М. Леко

Потпретседници: Вукић Мићовић и Панта Тутунџић

Секретари: Слободан Кончар-Ђурђевић и Велимир Цанић

Благајник: Зора Марковић

Књижничар: Спасоје Ђорђевић

Чланови: Милош Младеновић, Момчило Мокрањац, Александар Дамански, Александар Хоровиц, Павле Трпицац, Ђорђе Стефановић, Ђорђе Димитријевић, Миленко Милић, Синиша Станковић, Јован Илић, Персида Илић, Радмила Жежељ, Зденко Диздар, Слободан Ристић, Даница Безуховић, Милан Лазаревић, Косовка Костић, Божидар Рашајски, Владимир Алмажан, Миленко Ђелап, Драган Виторовић.

НАДЗОРНИ ОДБОР

Претседник: Светолик Дреновац

Потпретседник: Миољуб Тодоровић

Чланови: Миро Арсенијевић, Даринка Николић, Наталија Бајић

РЕДАКЦИОНИ ОДБОР

Уредник Гласника: Александар М. Леко

Уредници хемиског прегледа: Миленко Милић и (још непопуњено).

Чланови: *Александар Леко, Панта С. Тутунџић, Вукић Мићовић, Александар Хоровиц, Ђорђе Стефановић, Ђорђе Димитријевић, Миленко Милић, Божидар Рашајски.*

НАСТАВНА СЕКЦИЈА

М. Милић, А. Леко, П. Илић, В. Мићовић, Р. Жежељ, Д. Безуховић.

СЕКЦИЈА ЗА ПОПУЛАРИЗАЦИЈУ ХЕМИЈЕ

С. Ристић, А. Хоровиц, С. Кончар-Ђурђевић

СЕКЦИЈА ЗА ТЕРМИНОЛОГИЈУ

В. Мићовић, С. Ристић, А. Леко, П. Тутунџић, А. Хоровиц, М. Милић.

ОДБОР ЗА ЕНЦИКЛОПЕДИСКИ РЕЧНИК

П. Тутунџић, А. Леко, В. Мићовић, М. Младеновић, М. Мокрањац, П. Трпинац, Ђ. Димитријевић, А. Хоровиц.

ОДБОР ЗА САСТАНАК ХЕМИЧАРА НР СРБИЈЕ

П. Тутунџић, В. Мићовић, С. Кончар-Ђурђевић, В. Цанић, Б. Бастић, Ј. Илић, Д. Делић, Д. Виторовић.

УПРАВА ПОДРУЖНИЦЕ У НОВОМ САДУ ЗА 1952 Г.

Претседник: *Виктор Кунц*
 Потпретседник: *Људевит Слани*
 Секретар: *Тамара Марић*
 Благајник: *Стеван Малчић*

Чланови: *Мина Нестор, Лесковац Смиља, Павловић Ранко*

Надзорни одбор

Претседник: *Ваго Јулијо*
 Чланови: *Хинић Душан и Бутор Александар*

УПРАВА ПОДРУЖНИЦЕ У НИШУ ЗА 1952 Г.

Претседник: *Станимир Р. Арсенијевић*
 Секретар: *Славка Бошњаковић*
 Благајник: *Верослава Стојановић*
 Књижничар: *Радмила Радовановић*

Надзорни одбор

Душан Радовановић.....

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l'Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

S O M M A I R E Vol. 17

N^o 1

	Page
<i>N. A. Pushin, I. I. Rikovski and M. Smiljanich</i> : Refractive indices of certain organic compounds at different temperatures and their temperature coefficients	86
<i>P. S. Tutundžić et G. V. Pavlović</i> : Recherches électrométallurgiques de minerais d'oxydes cupriques du pays.—V. Les andésites propylit'sési cuprifères de la Serbie orientale	61
<i>Borivoyé Bastić</i> : 3, 4-bis-[benzimidazol-(2)]-pyridine	67

Comité de Rédaction:

Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Prof. Dr. ing. *P. S. Tutundžić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. *Dj. Dimitrijević*, Chim. dipl. *M. Milić*, Dr. *A. Horovic*, Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, четири свеске) износи 400 динара. Цена једној свесци је динара 100.

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 Револуције 73.

Пажња ауторима

Редакција Гласника хемиског друштва моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу;

проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,
Технолошки факулт., Београд

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком 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 2 пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 25 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 180 дин., до 1 табака — 300 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 480 дин., до 2 табака 600 дин.

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE**

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique, Belgrade

1952

„Гласник хемиског друштва“ је истовремено и стручни часопис Универзитета и Великих школа у Београду за теориску и примењену хемију

„Гласник“ излази тромесечно

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Јованка М. Живојинов:</i> Зависност притиска од температуре кључања и одређивање топлоте испаравања етанола . . .	81
<i>Ексакуситодијан Доброцвешов:</i> Један нов начин одређивања титра раствора хромата и бихромата помоћу металног сребра	89
<i>Бојан Залешел:</i> Поларографско одређивање кадмијума у концентрацијама цинка и осталим продукцијама производње цинка са великим садржајем гвожђа	92
<i>Бојан Залешел:</i> Поларографско одређивање <i>Ni</i> и <i>Co</i> у рудама	101
<i>Божидар Симић:</i> Брзина разлагања <i>L</i> -аскорбинске киселине крвне плазме <i>in vitro</i>	109
<i>Мајеја Шуговић:</i> О дејству хлора на уранова једињења у рудама	113
<i>Душан Живановић:</i> Колориметриско одређивање никла помоћу Klett-Summerson-овог фотоелектричног колориметра	119
<i>Слободан Кончар-Ђурђевић:</i> Могућност примене адсорпције у колориметрији разблажених раствора. — Претходно саопштење	127
<i>Некролог</i>	130
<i>Библиографија</i>	133

Редакциони одбор:

Проф. д-р **А. М. Лeko**, проф. д-р инж. **П. С. Тутунџић**, проф. д-р **В. М. Мићовић**, проф. д-р **Ђ. Стефановић**, проф. инж. **Ђ. Димитријевић**, дипл. хем. **М. Милић**, д-р **А. Хоровић**, дипл. фарм. **Б. Рашајски**.

Зависност притиска од температуре кључања и одређивање топлоте испаравања етанола

од

Јованке М. Живојинов

У својим радовима Д. Милосављевић¹⁾ је показао како Clausius-Clapeyron-ова једначина може послужити као полазна тачка за истраживање везе између притиска и одговарајуће температуре кључања течности. За извршени број супстанци²⁾ ми смо извршили проверавања у том правцу. У једном свом каснијем раду³⁾ Д. Милосављевић даје коначни облик једначини за везу између притиска и одговарајуће температуре кључања:

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

где је $p_k \left[\frac{kg}{cm^2} \right]$ критични притисак, $p \left[\frac{kg}{cm^2} \right]$ притисак под

којим се врши кључање, $T_k [^{\circ}K]$ критична температура и $T [^{\circ}K]$ температура кључања.

Величина a је константна вредност за све супстанце и износи 6,55, док експонент n има различите вредности за разне супстанце. За $n=1$ једначина (1) претставља познату *van der Waals*-ову једначину, добивену емпириским путем 1891 г., а која само приближно даје везу између притиска и температуре засићене паре.

У циљу проверавања једначине (1) израчунали смо експонент n за читав низ експериментално добивених вредности за притисак p и одговарајућу температуру T за етанол. Узети парови вредности за p и T , као и израчунате одговарајуће вредности за n дате су у табл. 1. Отступања вредности за n крећу се у границама експерименталних грешака за p , T , p_k и T_k . Средња вредност за n износи 1,275.

У циљу даљег проверавања константности величине n израчунали смо њену вредност још и за интервал од $78,3^{\circ}$ до 120° С. Добивене вредности за n дате су у табл. 2. Средња вредност за n износи 1,260. У поређењу са раније добивеном вредношћу видимо да разлика лежи у границама експерименталних грешака.

Таблица 1

Напон zasiћене паре етанола; $p_k = 63,1 \text{ at}$, $t_k = 243,1^\circ \text{ C}^*$

$t^\circ \text{C}$	$T^\circ \text{K}$	$\frac{T_k}{T}$	$p \text{ at}^{**}$	$\frac{p_k}{p}$	$\ln \frac{p_k}{p}$	n
-2,7	270,46	1,9087	0,0136	4639,70	8,446	1,281
22,7	295,86	1,7450	0,0680	927,94	6,833	1,283
34,9	308,06	1,6758	0,1360	463,97	6,140	1,282
48,3	321,46	1,6060	0,2720	231,98	5,447	1,277
56,9	330,06	1,5641	0,4080	154,65	5,042	1,276
63,2	336,36	1,5348	0,5440	115,99	4,754	1,274
68,3	341,46	1,5119	0,6800	92,79	4,581	1,272
72,5	345,66	1,4935	0,8160	77,33	4,348	1,269
76,4	349,56	1,4769	0,9520	66,28	4,194	1,269

*International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, Edward Washburn, New York and London, 1929.

**Chemical Engineers' Handbook, John Perry, New York and London, 1941

Напомена: Рачун је вршен помоћу логаритамских таблица.

Таблица 2

Напон zasiћене паре етанола*; $p_k = 63,1 \text{ at}$, $t_k = 243,1^\circ \text{ C}$

$t^\circ \text{C}$	$T^\circ \text{K}$	$\frac{T_k}{T}$	$p \text{ at}$	$\frac{p_k}{p}$	$\ln \frac{p_k}{p}$	n
78,3	351,46	1,4689	1,0930	61,08	4,112	1,267
80	353,16	1,4618	1,1042	57,14	4,045	1,267
90	363,16	1,4215	1,6135	39,11	3,666	1,263
100	373,16	1,3884	2,3015	27,42	3,311	1,260
110	383,16	1,3473	3,2095	19,66	2,979	1,257
120	393,16	1,3181	4,3830	14,50	2,667	1,254

*International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, Edward Washburn, New York and London, 1929.

Што се тиче топлоте испаравања течности, за њу је Д. Милосављевић добио овај израз³⁾:

$$r = ARTan\left(\frac{T_k}{T}\right)^n \quad (2)$$

где је: $r \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right]$ топлота испаравања, $A \left[\frac{\text{kgm}}{\text{kcal}} \right]$ топлотни ек-вивалент, $R \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right]$ гасна константа; a је поменута кон-станта 6,55, чију је вредност нашао Д. Милосављевић, а n је, као што смо већ споменули, константна величина за сваку одређену супстанцу.

Када се топлота испаравања изражава у $\left[\frac{kcal}{kg} \right]$ онда је

$$AR = \frac{1,987}{M}$$

где M означава молекулску тежину посматране течности. Тада једначина (2) прелази у облик:

$$r = \frac{1,987}{M} a n T \left(\frac{T_k}{T} \right)^n \quad (3)$$

У циљу проверавања једначине (3) израчунали смо топлоту испаравања етанола ($M = 46,0686$); за n смо узели средњу вредност из таблица 1 и 2 ($n = 1,268$). Једначина (3) прелази тада у облик:

$$r = \frac{1,987}{46,0686} \cdot 6,55 \cdot 1,268 T \left(\frac{T_k}{T} \right)^n \left[\frac{kcal}{kg} \right] \text{ тј.}$$

$$r = 0,3588 T \left(\frac{T_k}{T} \right)^n \left[\frac{kcal}{kg} \right] \quad (4)$$

За $T = 273,16^\circ K$, $T_k = 516,26^\circ K$ и $\left(\frac{T_k}{T} \right)^n = 2,244$ добили смо:

$$r = 0,3588 \cdot 273,16 \cdot 2,244 \left[\frac{kcal}{kg} \right] = 219,957 \left[\frac{kcal}{kg} \right]$$

За топлоту испаравања етанола на $0^\circ C$ експериментално је нађено:

$r \left[\frac{kcal}{kg} \right]$	$r \left[\frac{kcal}{gr-mol} \right]$
229,0	10,55 John 1893
220,9	10,17 Young 1910
236,5	10,89 Regnault 1862
239,1	11,01 Svensson 1895

(Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1927)

Наша се вредност највише приближује вредности, коју је добио Young 1910 г.

Ми смо даље израчунали топлоту испаравања за различите вредности n , које смо узели из табл. 1 и 2, да бисмо утврдили да ли ће нам се израчуната вредност увек највише приближавати оној вредности, коју је добио Young. Тако добивене вредности за $t = 0^\circ C$ унели смо у таблицу 3.

Из таблице 3 види се да се добивене вредности највише приближују вредности, коју је добио Young.

У таблицу 3 унели смо и топлоте испаравања етанола на $0^\circ C$ изражене у $\left[\frac{Joule}{gr} \right]$; њена експериментално утврђена вре-

дносност износи $920 \left[\frac{\text{Joule}^4}{\text{gr}} \right]$. Из таблице се види, да се експерименталне и израчунате вредности најбоље слажу за $n = 1,268$, што одговара средњој вредности израчунатој из таблица 1 и 2. Вредности се разликују само за 0,5 Joule-а.

Таблица 3

Топлота испаравања етанола на 0°C , израчуната по једначини (4)

$r \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right]$	$r \left[\frac{\text{kcal}}{\text{gr-mol}} \right]$	n	$r \left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}} \right]$
218,56	10,07	1,260	914,8
219,68	10,12	1,268	919,5
219,96	10,13	1,270	920,7
220,66	10,16	1,275	923,7
221,65	10,21	1,282	927,8
221,79	10,22	1,283	928,4

Помоћу једначине (4) израчунали смо топлоту испаравања етанола на његовој температури кључања, тј. на $78,319^\circ\text{C}$. Овде смо за $T = 351,479^\circ\text{K}$, $T_k = 516,26^\circ\text{K}$ и $\left(\frac{T_k}{T}\right)^n = 1,628$ добили:

$$r = 0,3588 \cdot 351,479 \cdot 1,628 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] = 205,34 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] \text{ одн.} = 859,44$$

$\left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}} \right]$. Експериментално добивена вредност износи 855

$\left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}} \right]^4$). Као што видимо и овде је постигнуто добро слагање.

Најзад смо помоћу једначине (4) израчунали топлоте испаравања етанола за различите температуре, наиме за оне, за које смо могли доћи до експерименталних података. Израчунате и експериментално добивене вредности унете су у табл. 4 и 5.

Таблица 4

Топлоте испаравања етанола на различитим температурама

$t^\circ[\text{C}]$	$T^\circ[\text{K}]$	$\left(\frac{T_k}{T}\right)^n$	$r \left[\frac{\text{Joule}^*}{\text{gr}} \right]$	$r \left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}} \right]$	$r \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right]$	$r \left[\frac{\text{kcal}}{\text{gr-mol}} \right]$
			нађено	израчунато		
0	273,16	2,241	920	919,5	219,68	10,12
20	293,16	2,049	910	902,3	215,57	9,93
40	313,16	1,885	900	886,5	211,78	9,76
60	333,16	1,752	880	871,9	208,30	9,59
78,3	351,46	1,628	855	859,4	205,34	9,46
80	353,16	1,618	850	853,4	205,07	9,45

*International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, Edward Washburn, New York and London, 1929.

Таблица 5

Топлите испаравања етанола на различитим температурама

$t^{\circ}[C]$	$T^{\circ}[K]$	нађено		израчунато	
		$r \left[\frac{kcal}{gr} \right]^*$	$r \left[\frac{kcal}{gr-mol} \right]^*$	$r \left[\frac{kcal}{gr} \right]$	$r \left[\frac{kcal}{gr-mol} \right]$
100	373,16	197,1	9,08	202,06	9,31
120	393,16	184,2	8,48	199,25	9,18

*Landolt-Börnstein, Physikallsch-chemische Tabellen, Berlin, 1928.

Таблице показују да је постигнута добра сагласност.

Тако смо при овом испитивању дошли до резултата, да 1) експонент n у једначини D . Милосављевића има константну вредност за температурни интервал од тројне до критичне тачке етанола и 2) да се израчунате вредности за топлоту испаравања етанола на основу једначине (4) и експериментално добивене вредности врло добро слажу за температурни интервал, у коме се може применити једначина стања идеалних гасова.

На завршетку овог испитивања потражили смо још вредност молекуларне ентропије испаравања етанола. Познато је, да је према Trouton-овом правилу количник из молекуларне топлоте испаравања течности под притиском од једне атмосфере и апсолутне температуре кључања течности, тј. молекуларна ентропија испаравања, константна величина за све течности и да износи:

$$\frac{M \cdot r}{T} = 21,5 \left[\frac{kcal}{kg-mol} \right]$$

Међутим за молекуларну ентропију испаравања D . Милосављевић је добио вредност:

$$\frac{M \cdot r}{T} = 1,987 a \cdot n \left(\frac{T_k}{T} \right)^n \left[\frac{kcal}{kg-mol} \right]$$

односно уношењем константне величине $a = 6,55$:

$$\frac{M \cdot r}{T} = 13,014 n \left(\frac{T_k}{T} \right)^n \left[\frac{kcal}{kg-mol} \right] \dots \dots \dots (5)$$

Примењујући овај израз за израчунавање молекуларне ентропије испаравања етанола, а узимајући при том за константу n средњу вредност добивену из табл. 1 и 2, добили смо:

$$\frac{M \cdot r}{T} = 13,014 \cdot 1,268 \left(\frac{516,26}{351,46} \right)^{1,268} \left[\frac{kcal}{kg-mol} \right] = 26,86 \left[\frac{kcal}{kg-mol} \right]$$

Експериментално нађена вредност износи $26,79^5$). Ове се вредности далеко боље слажу, но она коју даје Trouton-ово правило.

И з в о д

Веза између притиска p и одговарајуће температуре кључања T дата је једначином (1) *Д. Милосављевића*, у којој је $a = 6,55$ универзална константа, док је експонент n константна величина за сваку посматрану супстанцу. Ради проверавања ове једначине израчунали смо вредност n за етанол за различите температуре. Резултати су дати у табл. 1 и 2.

Д. Милосављевић је нашао, да се помоћу једначине (4) може израчунати топлота испаравања различитих тела, и то за свако стање на које се може применити једначина стања идеалних гасова. Примењивањем те једначине на етанол, нашли смо његову топлоту испаравања на 0°C (табл. 3), а затим, за још неке температуре (табл. 4 и 5). Показало се да се израчунати и експериментални резултати врло добро слажу.

Најзад смо употребом једначине (5) нашли вредност за молекулску ентропију испаравања етанола. И овде смо дошли до далеко бољег слагања са експерименталним податком но што даје познато Trouton-ово правило.

Техничка велика школа у Београду,
Завод за физику.

Примљено новембра 1951

R É S U M É

La liaison entre la pression et la température d'ébullition correspondante et la détermination de la chaleur de vaporisation pour l'alcool éthylique

par

Jovanka M. Živojinov

La liaison entre la pression p et la température d'ébullition correspondante T est donnée par l'équation (1) de D. Milosavljević, dans laquelle a est une constante universelle ($a = 6,55$), tandis que l'exposant n est une quantité caractéristique pour chaque corps que l'on observe. Pour vérifier que cet exposant est une quantité constante pour un corps donné, nous avons calculé sa valeur pour l'alcool éthylique pour différentes températures. Les résultats obtenus se trouvent dans les tables 1 et 2.

D. Milosavljević a aussi trouvé, qu' à l'aide de l'équation (4) on pouvait calculer la chaleur de vaporisation de différents corps pour tous les états auxquels on peut appliquer l'équation de l'état des gaz parfaits. Par l'application de cette équation à l'alcool éthylique à 0°C nous avons calculé la chaleur de vaporisation de l'alcool éthylique à 0°C (table 4) et pour quelques autres températures encore (tables 5 et 6) et nous avons trouvé une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Nous avons calculé aussi l'entropie moléculaire de vaporisation de l'alcool éthylique par l'application de la formule (5).

École polytechnique de Belgrade.
Institut de Physique.

Recu en novembre 1951.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1) *D. Milosavljević*, C. R. Acad. des Sciences **224**, 1345 (1947), *Д. Милосављевић*. Веза између притиска и одговарајуће температуре кључања течности, Наука и техника, Београд (1947)

2) *J. Живојинов*. Прилог одређивању зависности температуре кључања од притиска, Гласник хем. др., Београд **13**, 24 (1948).

3) *Д. Милосављевић*, Притисак zasiћене паре, Гласник хем. др., Београд, **14**, 13 (1949).

4) *Edward W. Washburn*, International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, New-York and London, 1929.

5) *John H. Perry*, Chemical Engineers' Handbook, New-York and London, 1941.

Један нов начин одређивања титра раствора хромата и бихромата помоћу металног сребра

од

Ексакустодијана Доброцветова

Калијум-дихромат је стандардна супстанца за одређивање титра волуметриских раствора тиосулфата¹). Са калијумдихроматом квантитативно се одређује двовалентно гвожђе и баријум²). При овим одређивањима полази се од чврсте соли, која може релативно лако да се добије у сасвим чистом стању.

Ако би пак било потребно да се већ начињеном раствору поново одреди титар, онда се то мора вршити посредством других волуметриских раствора, чије установљење титра захтева мерења на теразијама и друге аналитичке операције.

Ми смо међутим нашли да се титар раствора хромата и бихромата може одредити, врло једноставно и сасвим тачно, растварањем чистог металног сребра у разблаженој сумпорној киселини у присуству хромата и бихромата, што се дешава према овим једначинама:



Из једначина излази, да израз $\frac{1000 a}{107.88}$ одговара броју мили-

литара нормалног раствора хромата, одн. бихромата, где a претставља количину раствореног сребра.

За одређивање титра ми смо употребили плочу од чистог сребрног лима (р. а. Мерск) површине око 36 cm^2 . У високом пехару од јенског стакла налазило се 200 ml 10% -не сумпорне киселине и додато је од 5 до 20 ml раствора бихромата. Измерена сребрна плоча унета је у раствор, који је загреван до благог кључања. Боја бихромата прелази од црвене у плаву. После извесног времена загревање се прекида, сребрна плоча вади и испира над пехаром са дестилисаном водом, суши и мери. Затим се поново потапа у исти раствор, загрева, испира, суши, мери. Ово се понавља дотле, док се не постигне константна тежина плоче. Према нашем искуству са плочицом од 36 cm^2 површине потребно је два

и по до три часа загревања. Вероватно је, да би се са плочицом веће површине трајање растварања скратило.

У једном огледу узето је 4,9040 gr $K_2Cr_2O_7$ и растворено до литра (волуметриски фактор = 1,00067). У 200 ml 10%-не сумпорне киселине додато је 15 ml раствора бихромата, затим је унета сребрна плочица, чија је тежина износила 4,4310 gr. Загревање је трајало два и по часа. После тог времена плоча је извађена, испрана над пехаром, сушена и измерена. Плочица је изгубила 0,1610 gr у тежини. Она је поново стављена у раствор и после загревања од пола часа испрана је, сушена и мерена. Губитак је сада износио 0,1620 gr. Поновним потапањем у раствор и загревањем плочица није више губила у тежини.

Утврђен губитак одговара

$$\frac{1000 \cdot 0,1620}{10,788} = 15,016 \text{ ml} \cdot \frac{1}{10} n K_2Cr_2O_7.$$

Волуметриски фактор износи 1,00056 место 1,00067. Срачунато на сребро узетих 15 ml раствора одговарало би 0,16193 gr сребра, док је непосредним мерењем нађено 0,1620 gr.

У другом огледу узето је 20 ml горњег раствора $K_2Cr_2O_7$ и хром је одређен јодометриски. Утрошено је 20,07 ml $\frac{1}{10} n Na_2S_2O_3$ што одговара 0,1618 gr сребра уместо 0,1620. Овде је отступање нешто веће.

За даљи један оглед измерено је 1,5239 gr чистог $K_2Cr_2O_7$ и растворено у 1 литру дестилисане воде. У 10 ml оваквог раствора, разблажених са 10%-ном сумпорном киселином, унета је сребрна плочица, која је после двочасовног загревања изгубила 0,0335 gr. То одговара 3,105 ml $\frac{1}{10} n K_2Cr_2O_7$. Срачунато на целокупну количину раствора то чини 1,5232 gr $K_2Cr_2O_7$. Разлика износи 0,0007 gr.

Извршен је оглед и са концентрованијим раствором $K_2Cr_2O_7$. Тако је у једном литру воде растворено 11,8536 gr $K_2Cr_2O_7$. Од овог раствора узето је 5 ml и на поменути начин растварана је сребрна плочица за време од три часа. Губитак у тежини износио је 0,1304 gr, што би одговарало 12,087 $\frac{1}{10} n K_2Cr_2O_7$. За целокупну количину то износи 11,84695 gr $K_2Cr_2O_7$. Разлика је 0,00665 gr.

За 5 ml овог последњег раствора утрошено је 12,05 ml $\frac{1}{10} n Na_2S_2O_3 = 11,811 \text{ gr } K_2Cr_2O_7$. Разлика је 0,0426.

Из ових огледа се види, да су слагања са непосредно измереном количином бихромата боља, но кад се одређивање врши са волуметриским раствором тиосулфата. Ми стога смемо да тврдимо,

да је метода са сребрном плочом тачнија од методе са тиосул-
фатом, чији је титар одређен јодометриски.

Техничка велика школа, Београд
Хемиско-технички завод

Примљено 10 септембра 1951

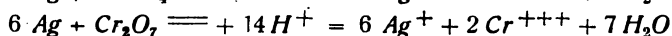
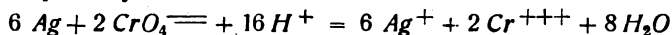
S U M M A R Y

A New Method of Standardisation of Potassium Dichromate Solution

by

Eksakustodijan Dobrocvetov

The acid solution of Potassium Dichromate dissolves a determined quantity of silver:



This fact can be used for standardisation of Potassium Dichromate solution.

4,9040 g $K_2Cr_2O_7$ were dissolved in water and made up to 1 liter. 15 ml of this solution were added to 200 ml of sulfuric acid (10 per cent). In this solution weighed silver plate (p. a. Merck) of about 36 cm² surface was immersed and the solution kept boiling during three hours. After that time the silver plate was taken out, washed and weighed. The loss amounted to 0,1620 g. This corresponds to 4,903738 g of $K_2Cr_2O_7$. The difference amounts to 0,00026 g. If the determination of chromium in the solution is performed by means of $\frac{1}{10} n Na_2S_2O_3$, one obtains 4,917852 g of $K_2Cr_2O_7$. The difference amounts to 0,01385 g.

In an other experiment 1,5239 g of $K_2Cr_2O_7$ was dissolved in 1 liter. With 10 ml of this solution the silver plate lost 0,0335 g. This corresponds to 3,105 ml $\frac{1}{10} n K_2Cr_2O_7$, i. e. 1,52362 g of $K_2Cr_2O_7$. The difference amounts 0,00028 g.

5 ml of a solution, that contained 11,8536 g of $K_2Cr_2O_7$ in 1 liter, dissolved 0,1304 g of silver; that corresponds to 12,087 ml of $\frac{1}{10} n K_2Cr_2O_7$, i. e. 11,8622 g $K_2Cr_2O_7$. The difference amounts to 0,0086.

Faculty of Technology, Belgrade
Chemical Technical Institute

Received, September 10, 1951.

Литература

- 1) F. F. Treadwell, Quant. Analyse, стр. 554 (1922); I. M. Kolthoff и E. B. Sandell, Anorg. kvant. analiza, стр. 566 (1951).
- 2) В. И. Пейрашев. Объемный анализ, стр. 233, 234 (1946).

Поларографско одређивање кадмијума у концентратима цинка и осталим продуктима производње цинка са великим садржајем гвожђа

од

Бојана Залетела

Кадмијум даје у већини у пракси уобичајених помоћних електролита јасно оцртане дифузионе струје које су директно пропорционалне његовој концентрацији. То је несумњиво један од разлога, да се кадмијум почео већ врло рано поларографски испитивати. Од 1929 год., када имамо објављен први рад (1) о кадмијуму, па до данас објављено је много радова, препоручених за његово одређивање како изолованог (2, 3, 4, 5), тако и у комбинацијама са другим елементима (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), тако да можемо да кажемо, да је питање поларографског одређивања кадмијума темељито обрађено.

У нашој теми имамо посла углавном са следећом комбинацијом елемената у којој је потребно тачно одредити кадмијум: *Fe*, *Cu*, *Pb*, *Cd* и *Zn*.

Као што је познато, у смеси различитих елемената на поузданост одређивања поларографског таласа елемента, који се први редукује на капљућој живиној електроди, не утичу количине осталих присутних елемената. На тај начин могу поларографски бити одређени трагови *Fe (III)*-јона у присуству свих горе поменутих елемената, јер први талас на поларограму одговара редукцији *Fe (III)* у *Fe (II)*. Други талас показује редукцију *Cu (II)* у метално стање. Ако је концентрација *Cu* приближно једнака или већа од концентрације *Fe (III)*, на поларографско одређивање *Cu* не утиче у знатној мери присутно гвожђе. Ако је концентрација *Cu* мања од концентрације *Fe (III)*, онда је тачност поларографског одређивања *Cu* мања, него кад *Fe (III)* нема. Зато је потребно, ако хоћемо да тачно одредимо *Cu*, претходно отстранити провалентно гвожђе. Иза таласа *Cu* долази талас који одговара редукцији *Pb*. За тачно одређивање *Pb* вреди исто што смо горе напоменули; треба дакле претходно отстранити *Cu* и *Fe*. На одређивање кадмијума, чији се талас налази иза таласа *Pb*, утиче према томе присуство *Fe*, *Cu* и *Pb*; овај утицај треба отстранити, ако желимо да за *Cd* добијемо што тачније резултате.

Однос наведених елемената у концентратима цинка Трепче и Межице, које смо испитивали, приближно је следећи:

Fe	Cu	Pb	Cd	Zn
13%	0,50%	0,10%	0,20%	49%

Из претходно наведеног и из овог односа излази да је потребно елиминисати Fe (III), а да се кадмијум може одредити у присуству наведених количина бабра и олова.

За елиминисање фери-гвожђа постоје следеће могућности:

1) таложње Fe са амонијаком као хидроксида, који ће са собом да повуче и олово;

2) редуковање фери-гвожђа у феро-стање који даје поларографски талас тек иза таласа кадмијума, тако да више не смета.

У првом случају се поларографише Cu и Cd, док у другом случају Cu, Pb и Cd.

С обзиром на тенденцу фери-хидроксида да на својој површини апсорбује различите јоне, ми смо на први поступак за одвајање гвожђа гледали са резервом, очекујући за кадмијум сувише ниске резултате, нарочито још и стога што је у нашем случају однос Fe/Cd врло велик, нпр. 65 : 1 за цинков концентрат Трепче. Из тих разлога ми смо обратили већу пажњу на могућност примене наведене друге могућности за отклањање утицаја Fe (III) гвожђа.

За такву редукацију постоје следеће практичне могућности:

а) цементирања бабра и редуковања гвожђа додатком металног алуминијума и

б) редукација помоћу малих количина хидроксиламина, који иначе сам не утиче на поларографске таласе.

Ово су углавном принципи којих се држе скоро сви аутори.

Експериментални део

Апарат — *Heyrovsky—Zbrojovka*, тип V 301/1947. Рађено са осетљивошћу галванометра $7,0 \cdot 10^{-8} \text{ A/mm}$. Време капања $t = 3,8 \text{ sek. кап}^{-1}$, живин ток $m = 1,7 \text{ mg. sek}^{-1}$. Температура 17° C . Напон на мосту 3,9 волти. Нормална електрода — каломелова засићена електрода (KZE). У циљу смањивања осцилација паралелно укључен електролитски кондензатор од 2000 микрофарада.

A — поступак (Fe таложено амонијаком као хидроксида)

1 *g* концентрата у волуметриској тиквици од 100 *ml* раствори се у 10 *ml* концентроване хлороводоничне киселине + 2 *ml* концентроване азотне. Испари се до половине запремине и дода још 1—2 *ml* концентроване азотне киселине ради потпуног растворања. Остави се да се охлади, дода 30 *ml* концентрованог амонијака + 3 *ml* засићеног раствора натријум-сулфита (Na_2SO_3) + 2 *ml* 1% раствора желатина и напуни дестилисаном водом до црта. Добро се измеша, остави да се талог слегне и после тога пипетом

узму аликвотни делови бистрог раствора изнад талога на следећи начин:

5 ml раствора + 1 ml стандардног раствора Cd

5 ml раствора + 0,5 ml стандардног раствора Cd + 0,5 ml воде

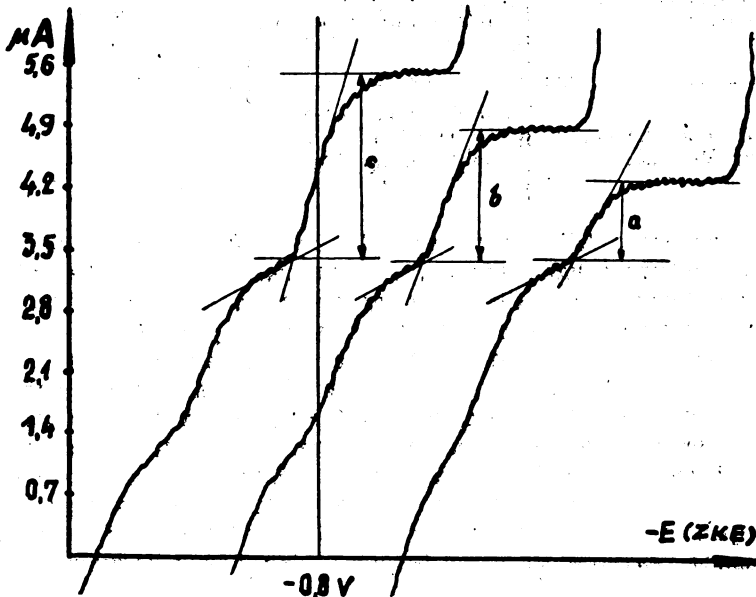
5 ml раствора + 1 ml дестилисане воде.

Стандардни раствор Cd спреmlен је на следећи начин:

Одвагано је 1,1903 gr $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ »Merck« р. а. са 0,17% нечистоћа, растворено у 1000 ml воде. 3×100 ml овог раствора третирано је даље по стандардној H_2S методи за одређивање кадмијума (20) и на крају Cd одређен као сулфат. Добијена је средња вредност 0,0929 gr $CdSO_4$.

Производ $0,0929 \cdot 10 \cdot 0,5392$ нам даје титар нашег стандардног раствора, који садржи 0,5010 gr Cd/l.

25 ml овог раствора у волуметриској тиквици од 100 ml допунимо водом до црте. Добијени стандардни раствор садржи 0,000125 gr Cd/ml.



Сл. 1

Поларограм се израчунава по методи стандардног додатка (13) или по методи двоструког додавања (14) која је нарочито подесна код малих количина кадмијума.

Метод стандардног додатка:

a = дифузиона струја Cd у узорку без додатка, у mm,

b = дифузиона струја Cd са стандардним додатком (0,5 ml стандардног раствора Cd), у mm,

$$\% \text{ Cd} = \frac{a \cdot 0,0000625 \cdot 2000}{(b - a) \cdot \text{одвага}}$$

Метода двоструког додавања:

b = дифузиона струја Cd са стандардним додатком (0,0000625 gr Cd)

c = дифузиона струја Cd са двоструким додатком (0,000125 gr Cd) у mm,

$$\% \text{ Cd} = \frac{(2b - c) \cdot 0,0000625 \cdot 2000}{(c - b) \cdot \text{одвага}}$$

Добијени су ови резултати:

Zn-концентрат	Нађено Cd у ‰	Средња вредност
Год. композит 1949 Трепча	0,199 0,194 0,178 0,197 0,195 0,176 0,187 0,192 0,203 0,177	0,190 ‰
14. композит од нов. 1950, Межица	0,195 0,188 0,205 0,190 0,181 0,192 0,194 0,188 0,200 0,191	0,192 ‰

B — поступак (Си цементиран, Fe редуковано са Al-листићима)

Концентрат или цинкова руда раствори се у концентрованој хлороводоничној киселини у волуметриској тиквици додајући кап по кап концентроване азотне киселине, која је потребна за потпуно растварање. После охлађивања и разблажења са дестилисаном водом дода се врло чистог алуминијума у листићима. Када се растварање заврши, дода се желатин, па се затим раствор допуни прокуваном дестилисаном водом до црте. Одмах иза тога се полапрографише, пазећи да се на ваздуху феро-гвожђе не оксидише.

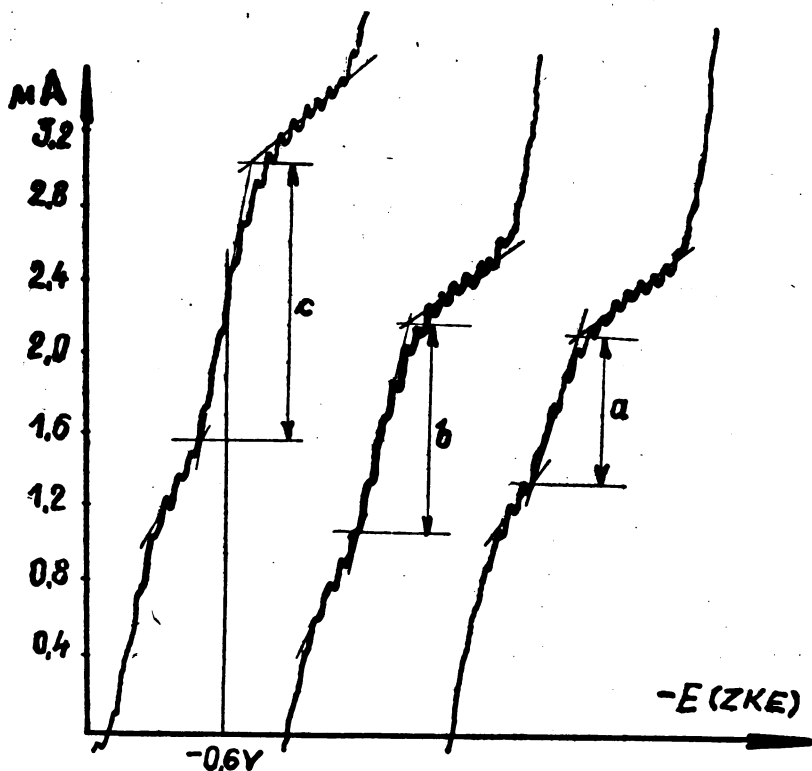
Овом методом, међутим, препорученом у литератури (17), добијали смо резултате који се не могу репродуковати и сви су углавном знатно нижи од наведених у претходном поступку:

Zn — концентрат	Нађено Cd у ‰
Год. Композит 1949	0,175 0,149!
Трепча	0,028! 0,149

По овоме изгледа да се са алуминијумом поред бакра цементирају и знатне количине кадмијума. Метода је као неподесна остављена.

C — поступак (фери-гвожђе се хидроксиламин-хидрохлоридом редукује у фери-гвожђе) (15, 16)

1 *gr* концентрата раствори се у волуметриској тиквици од 100 *ml* са 10 *ml* концентроване *HCl* + 30 капи концентроване азотне киселине, која је потребна за потпуно растварање узорка. Испари се до сува, дода два пута по 5 *ml* концентроване *HCl* и испарава до сува. Затим се дода 2 *ml* концентроване *HCl* + око 15—20 *ml* дестилисане воде + 5 *ml* 10%-ног раствора хидроксиламин-хидрохлорида. После кратког загревања раствор потпуно избледи, што је знак да се је гвожђе редуковало. Остави се да се охлади, дода 2 *ml* 1%-ног раствора желатина и прокуваном дестилисаном водом допуни до црте. Пипетом се узму аликвотни делови раствора и поларографише се после претходног истеривања раствореног кисеоника увођењем водоника за око 5 минута, по методи стандардног (13) и двоструког додатка (14).



Сл. 2

- 5 *ml* раствора + 1 *ml* дестилисане воде
- 5 *ml* раствора + 0,5 *ml* дестилисане воде + 0,5 *ml* стандардног раствора *Cd*
- 5 *ml* раствора + 1 *ml* стандардног раствора *Cd*
- 1 *ml* стандардног раствора *Cd* садржи 0,000125 *gr Cd*.

Добијени су следећи резултати:

Zn-концентрат	Нађено Cd у %	Средња вредност
Год. композит 1949, Трепча	0,190 0,198 0,205 0,174 0,205 0,192 0,208 0,184	0,196 %
1. комп. Нов. 1950, Межница	0,221 0,194 0,194 0,204 0,187 0,196 0,189 0,171 0,199 0,212 0,218 0,180 0,245 0,171 0,189	0,205 %

Поред тога добијали смо задовољавајуће резултате и без претходног истеривања кисеоника увођењем водоника. Ова метода изгледа згоднија него она под А, јер се овде ради са раствором без јако волуминозног талога Fe-хидроксида.

У циљу проверавања поступка на репродуктивност резултата током времена, јер ипак постоји мали талог који би евентуално могао извесну количину Cd адсорбовати, као и утицај бакра и олова на одређивање кадмијума, ми смо анализирали низ вештачких смеша приближног састава концентрата. Раствор који садржи Cu — 0,0060 gr, Pr — 0,0010 gr, Fe — 0,1300 gr, Zn — 0,4875 gr и Cd — 0,0020 gr, испарили смо до сува и затим даље радили према изнетом поступку С. Добијени су следећи резултати (рачунато као у % у концентрату):

Узето 0,200% Cd	Нађено Cd у %	Средња вредност	Релативна грешка
После 1 дана	0,200 0,199	0,200	± 2%
После 6 дана	0,198 0,182	0,195	
После 8 дана	0,198 0,196 0,191 0,193 0,190 0,189 0,185 0,179 0,184	0,192	
После 9 дана	0,184 0,187 0,200 0,199	0,192	
После 10 дана	0,200 0,204 0,181 0,192	0,194	

Из података у табели се види да се добијају добри резултати са релативном грешком од ± 2%.

ИЗВОД

Кадмијум се може тачно одредити у продуктима производње цинка са високим процентом пвожђа, ако се оно отстрани таложењем са амонијаком или редукује хидроксиламином.

Ради упоређења добијених резултата са предложеним поступцима дајемо табелу:

Zn-концентрат	Нађено Cd у % (средње вредности)	
	Поступак А	Поступак С
Год. Композит 1949 Трепча	0,190	0,196
14. композит Нов. 1950, Межица	0,192	0,205

Поступак са одвајањем гвожђа амонијаком даје за око 4—5% (релативних) ниже резултате него поступак са редукцијом гвожђа у феро облик. Ово посматрано отступање било би уствари још веће, ако би се узела у обзир коректура запремине, услед прилично обилног талога Fe-хидроксида у волуметриској тиквици из које узимамо аликвотне делове изнад талога пре поларографисања. Код поступка С ових незгода нема, раствор је чист, тако рећи без талога.

Време које је потребно за једну анализу по једном или другом поступку приближно је једнако и износи око 5 сати, а код сериских анализа око 20 минута. Ово се време може још више скратити, ако испаравање вршимо у чашама уместо у волуметрским тиквицама.

У циљу упоређивања резултата, који су добијени предложеним поступцима, са резултатима добијеним другим методама, дајемо табелу која се односи на исти цинков концентрат Трепче (18):

Zn-концентрат Трепча

Метода одређивања	Садржина Cd у %
Таложeње са H_2S	0,18
Таложeње са β -нафтохинолином	0,21
Галваноелектричне методе: методом Лурје-а модификацијом Живановића	0,11 0,17
Поларографска одређивања поступак А	0,190
поступак С	0,196

Узимајући у обзир могућности евентуалног извора прешака код ових метода, н.пр. узастопно таложeње са H_2S и цеђења, неспецифичност β -нафтохинолина и опасност од поновног прелажења у раствор (18) или непотпуног издвајања галваноелектричним методама, сматрамо да је поларографски метод анализе кадмијума у продуктима фабрикации цинка од свих ових поступака најтачнији, најбржи и најједноставнији, уз то још нарочито подесан за сериске анализе у погону.

Институт за металургију
Београд

Примљено, марта 1951

S U M M A R Y

Determination of Cadmium by Polarography in Zinc Concentrates with a High Amount of Iron

by

Bojan Zaletel

The investigated zinc concentrates of the Yugoslav mines contain on an average: iron — 13 per cent, copper — 0,5, lead — 0,1, cadmium — 0,2 and zinc — 49 per cent.

In these cases it is necessary to remove the iron or to reduce it previously into the ferrous state.

If the iron is removed by ammonia and the solution then analysed by polarography the results are too low, the bulky precipitate probably has an influence on the volume.

Therefore, it is better to reduce the ferric iron by hydroxylamine before the polarogram is made up.

The analysis requires five hours to be effected. In routine analysis about 20 minutes are sufficient for one determination.

Institute for Metallurgy,
Belgrade.

Received, March, 1951.

Литература

- 1) *I. Pines*—Chem News 139, 196 (1929)
- 2) *M. Dobryzynski*—Coll. Cz. Chem. Comm. 2, 134 (1930)
- 3) *K. Suchy*—ibid, 3, 354 (1931)
- 4) *G. Sartori*—Gazz. Chim. Ital. 64, 8 (1934)
- 5) *I. Pines*—Coll. Cz. Chem. Comm 1, 387 (1929)
- 6) *R. Kraus, J. Novak* Coll. Cz. Chem. Comm. 10, 534 (1938)
- 7) *A. A. Козлова, М. А. Поршнов*—Зав. лаб. 9, 277 (1940); Ch. Zbl. 1942, II, 2304
- 8) *Spalenka M.*—Metallurgia 33, 106 (1945)
- 9) *R. C. Hawkins, H. G. Thode*—Ing. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 71 (1944)
- 10) *M. Spalenka*—Z. Anal. Chem. 126, 49 (1943) Brit. Ch. Abstr. C 158 (1944)
- 11) *Д. П. Мабуга*—Жур. Опшч. хим. 13, 391 (1943) Brit. Ch. Abstr. C 154 (1944)
- 12) Анон.—Amer. Soc. for Test. Mat., Specification E 40—46 T
- 13) *A. Soholander*—„Introduction to Practical Polarography“ Jul. Gjellerups For., Kobenhavn 1950, стр. 53
- 14) *П. Н. Коваленко*—Жур. анал. хим. 2, 334 (1947)
- 15) *W. C. Bray, M. E. Simpson, A. A. Mc Kenzie*—Jour. Am. Chem. Soc. 41, 1366 (1919)
- 16) *R. Strubl.*—Coll. Cz. Chem. Comm. 10, 466 (1938)
- 17) *I. M. Kolthoff, J. J. Lingane*—„Polarography“ Interesc. Publ. N. Y. 1946, стр. 340,
- 18) *Д. Живановић*—Гласник хем. друштва 14, 273 (1950)
- 19) *P. Delahay*—Bull. Soc. Ch. France 527 (1948)
- 20) *W. Scott*—„Standard Methods of Chemical Analysis“ V Ed, Van Nostrand co. nc. N. Y. 1948 стр 201

Поларографско одређивање *Ni* и *Co* у рудама

од

Бојана Залетела

Истовремено поларографско одређивање *Ni* и *Co* налази на тешкоће, јер се ова два сродна елемента у већини помоћних електролита у својим поларографским карактеристикама мало разликују. Њихови полуталасни потенцијали су међусобно мало раздвојени, па је према томе и истовремено одређивање *Ni* и *Co* отежано или онемогућено, јер таласи теже да се слију у један заједнички.

Циљ нашега рада био је да нађемо подесан поступак, који би се могао применити на тачно одређивање *Ni* и *Co* у несиликатној руди приближног састава: *Fe* око 5%, *Ni* од 0,70—0,05%, *Co* од 0,20—0,02%. Обзиром на врло различит састав појединих узорака, било је потребно да поступак не буде осетљив на велике варијације у садржини компонената и да буде подесан за извођење сериских анализа.

Одређивањем *Ni* и *Co* једног поред другог бавило се досада више аутора:

1) *Thanheiser* и *Massen* (1) препоручују амонијачни помоћни електролит; они су нашли да су таласи доста добро раздвојени и да талас *Ni* претходи таласу *Co* за око 0,2 V. У електролиту ове врсте радили су и *Stackelberg et al.* (2).

2) *Емилијанова* (3) је радила у 6N CaCl_2 и нашла да талас *Ni* претходи таласу *Co* за око 0,2 V.

3) *Hohn* (4) је испитивао понашање *Ni* и *Co* у растворима *KCN* и нашао да талас *Co* претходи таласу *Ni* за око 0,14 V. *Stackelberg* (5) међутим наводи, да се *Hohn*-ови резултати не могу репродуковати.

4) У електролиту *KCNS* радили су *Verdier* (6), а детаљније обрадили понашање *Ni* и *Co* *Lingane* и *Kerlinger* (7); они су утврдили да се полуталасни потенцијали прилично разликују; талас *Ni* претходи таласу *Co* за око 0,3 V.

5) Раствори који садрже пиридин најпогоднији су према литературним подацима, јер најбоље одвајају таласе ових двају елемената. На томе су радили *Stackelberg et al.* (2), *Klinger et al.* (8), и *Lingane* и *Kerlinger* (7). Полуталасни потенцијали разликују се за око 0,3 V.

По појединим од горњих метода одређивали су *Ni* и *Co* још Плетенев у *Ni* руди (9), Маљуга (10), Портнов и Сушенцова у пиролизиту (11), Стромберг и Зељанскаја (12), а West и Dean у *Ni*-рудџи и челику (13).

Покушавајући у пракси да применимо једну од наведених метода, која би требало да одговара свим наведеним разликама у односу *Ni* : *Co* уз велике количине *Fe* које је требало елиминисати, дошли смо до следећих закључака:

1) Одређивање *Ni* и *Co* у аликвотном делу раствора након таложења *Fe* са BaCO_3 по *Thunheiser*-у (1), показало се у нашем случају као неподесно; таласи су у већини случајева сувише мало раздвојени да би омогућили тачно мерење.

2) У помоћном електролиту: NH_3 — NH_4Cl добијали смо у појединим случајевима толико раздвојене таласе да би се могли мерити, али у већини случајева један заједнички са добро образованом дифузионом струјом *Co* и малим коленом код *Ni* који се није могао мерити.

3) У пиридинском раствору добијали смо одлично раздвојене таласе *Ni* и *Co*. Нарочито је талас *Ni* добро формиран и врло подесан за прецизно премеравање; на таласу *Co*, међутим, у зависности од концентрације пиридина радо наступају максимуми који онемогућавају мерење, а код већих концентрација *Co* тај талас је толико положен да мерење више није могуће.

4) У флуоридном раствору према West-у (13) нисмо добијали добре резултате; облик крива у толикој мери зависи од *pH*, па чак и од свежине желатина, да поступак за практичан сериски рад не долази у обзир. Поред тога криве су толико развучене да се таласи тешко могу мерити.

На основу ових претходних проверавања појединих поступака у нашим условима, нисмо могли ниједан од њих да применимо за тачно одређивање *Ni* и *Co* једног поред другог. Амонијачни поступак даје најподеснији талас за обрачунавање суме *Ni* + *Co* у рудама. Пиридински поступак даје једино за *Ni* погодан талас за мерење у свим случајевима. Подешавање концентрације пиридина би, с обзиром на различите концентрације *Fe* које треба таложити, као и на различите степене киселости који би наступили растварањем различитих руда по једном обрасцу, било тешко изводљиво у сериском раду.

Поступак који би био универзалан за све врсте руда и најразличитије међусобне варијације у саставу *Fe*, *Ni* и *Co*, у досада објављеним радовима нисмо нашли.

Као једну од могућности, која би задовољила наше услове изабрали смо следећу: 1) Треба одредити најпре тачан садржај *Ni* из пиридинског раствора (то су оптимални услови за одређивање *Ni*), а затим 2) интерполацијом већ познатог садржаја *Ni* израчунати *Co* из укупне садржине *Ni* + *Co*, изражене у заједничком таласу у амонијачном раствору (то су оптимални услови за доби-

јање доброг заједничког таласа $Ni + Co$). Претпоставили смо да ћемо у том случају одредити како Ni , тако и Co са најмањом релативном прешком.

Експериментални део

Апарат: *Heyrovsky — Zbrojovka*, тип V 301/1947; помоћна електрода била је каломелова, засићена електрода; напон на мосту 4-V, паралелно је укључен електролитски кондензатор од 1800 μF ; време капања 3,0 сек/кап, а рађено по методи стандардног додатка. Стандардним растворима Ni и Co одређен је тачан садржај Ni и Co класичним методама, диметилглиоксимом одн. алфа-нитрозо-бета-нафтолом.

Поступци:

а) пиридински: 2 g руде упари се у чаши са 1 делом HCl конц. + 3 дела HNO_3 конц. до сува. Остатак се са 2 ml HCl конц. поново упари до сува, затим се дода тачно 2ml HCl конц. и са 20—30 ml воде пренесе у волуметриску тиквицу од 100 ml. После тога дода се у обрцима уз јако мућкање тачно 5 ml пиридина, охлади се, дода се 2 ml 0,5% раствора желатина и водом допуни до црте. Остави се да се слегне, пипетом узме бистар раствор са површине и поларографише се по методи стандардног додатка са претходним истеривањем раствореног кисеоника увођењем водоника за време од око 10 мин.

- A) 5 ml раствора + 1 ml станд. раствора Ni
- B) 5 ml раствора + 1 ml станд. раствора Co
- C) 5 ml раствора + 1 ml воде

Талас Ni наступа при — 0,78 V ZKE, талас Co при — 1,07 V ZKE (Зас. каломелска електрода).

б) амонијачни поступак: 2 g руде се на исти начин раствори, упари, дода се HCl и из чаше помоћу дестил. воде пренесе у волум. тиквицу од 100 ml. Затим се дода 40—50 ml смеше (1 : 1) раствора $2N NH_4Cl + 2N NH_3$ уз јако мућкање, после тога још 2ml 0,5% раствора желатина + 4 ml засић. раствора Na_2SO_3 , охлади се и водом допуни до црте. Аликвотни делови бистрог раствора изнад талога узимају се пипетом и по методи стандардног додатка поларографишу се:

- a) 5 ml раствора + 1 ml стандардног раствора Ni
- b) 5 ml раствора + 1 ml стандардног раствора Co
- c) 5 ml раствора + 1 ml воде

Код оба поступка први је део, растварање руде, уствари и нај-
дужи; можемо зато да радимо уместо са две одваге свједном, а
касније након разблаживања са водом поделити на два дела, која
даље обрађујемо на један и други начин.

Израчунавање

Тачан садржај Ni у испитиваном волумену одређује се путем
стандардног додатка у пиридинском поступку. Повећање дифузионе
струје $Ni + Co$ у амонијачном раствору услед додавања стан-
дардне количине Ni показује, каква висина таласа у тој средини
одговара додатој количини Ni . На основу тих података израчуна се
колика висина у mm одговара количини Ni , коју смо одредили у
пиридинском раствору. Одузимањем ове висине од висине суме
 $Ni + Co$ добија се део висине таласа који одговара садржини Co .
Помоћу повећања у висини коју проузрокује стандардни додаток
 Co у тој средини израчуна се садржина Co у руди. У случају да се
у пиридинском раствору појави добар талас Co , може се он евент.
и ту путем станд. додатка директно одредити; у таквим случаје-
вима могла би се аналогно горњем да израчуна из амонијачног
раствора количина Ni .

Слика 1 показује поларограм једног таквог одређивања Ni и
 Co у руди.



Сл. 1

Осетљивост галванометра је $1,33 \cdot 10^{-7} A/mm$

Темп. $17^{\circ} C$; остало као што је раније наведено

1 ml станд. раствора Ni садржи $0,000252 gr Ni$

1 ml станд. раствора Co садржи $0,0000505 gr Co$

Таласи A, B и C добијени су из пиридинског раствора

Таласи a, b и c добијени су из амонијачног раствора

Висине таласа: A — $36,0 mm Ni +$ станд. додаток Ni

B — $15,0 mm Ni +$ станд. додаток Co

C — $15,0 mm Ni$

a — 55,3 mm Ni + Co + станд. додатак Ni

b — 32,8 mm Ni + Co + станд. додатак Co

c — 27,0 mm Ni + Co

Садржај Ni у испитиваној запремини пириноског раствора:

$$\frac{C \times \text{станд. дод. Ni}}{A - C} = \frac{15,0 \times 0,000252}{21,6} = 0,000175 \text{ gr Ni}$$

Висина која одговара добијеном садржају Ni у амонијачном раствору:

$$\begin{array}{r} a - c = 28,3 \text{ mm} \longrightarrow 0,000252 \text{ gr Ni} \\ x \longleftarrow 0,000175 \text{ gr Ni} \\ \hline x = \frac{0,000175 \cdot 28,3}{0,000252} = 19,65 \text{ mm} \end{array}$$

Део висине заједничког таласа који одговара Co:

$$\begin{array}{r} \text{Ni} + \text{Co} = 27,0 \text{ mm} \\ - 19,65 \text{ mm} \\ \hline 7,35 \text{ mm} \text{ припада Co} \end{array}$$

Садржај Co:

Стандардни додатак Co проузрокује повећање: b — c

$$\begin{array}{r} b - c = 5,8 \text{ mm} \longrightarrow 0,0000505 \text{ gr CO} \\ 7,35 \text{ mm} \longrightarrow y \\ \hline y = \frac{7,4 \cdot 0,0000505}{5,8} = 0,0000644 \text{ gr Co} \end{array}$$

$$\% \text{ Ni у руди} : \frac{0,000175 \cdot 20 \cdot 100}{\text{одвага}} = \frac{0,350}{2,0000} = 0,175\% \text{ Ni}$$

$$\% \text{ Co у руди} : \frac{0,0000644 \cdot 20 \cdot 100}{\text{одвага}} = \frac{0,1288}{2,0000} = 0,064\% \text{ Co}$$

Услов за добијање тачних резултата у овом раду је тачно одређивање Ni у пиридинском раствору. Података, како утиче велики талог Fe у пиридину на одредиву количину Ni, да ли и у којој мери наступа оклузија на том талогу, нисмо нашли, а сматра се да талог у пиридину не апсорбује остале присутне јоне као што је то случај са амонијачним талогом гвожђа. Амонијачни талог Fe-хидроксида апсорбује и извесне количине Ni и Co. Апсорпцију Ni могућно је присуством већих количина NH₄-соли практично елиминисати, док ће мале количине Co још остати апсорбоване. Узимајући у обзир све ово, ми смо на вештачким смешама просечног састава наших узорака руда хтели да проверимо тачност, коју можемо да очекујемо у нашем поступку код одређивања Ni и Co у присуству великих количина Fe. Смеше смо направили помоћу стандардних раствора, упарили до сува и поступали даље тачно по изнетом поступку. Добијени су следећи резултати:

Узето у %	Нађено % после	Одступање	Рел. грешка %	Поступак
<i>Fe</i> 5,00				
<i>Ni</i> 0,198	1/2 ^h 0,184	-0,013	- 6,5	Одређен из <i>Pу</i> .
	3 ^h 0,173	-0,025	- 12,6	Одређен
	0,181	-0,017	- 8,6	Израчунат
	24 ^h 0,195	-0,003	- 1,5	Одређен
	0,191	-0,007	- 3,5	Одређен
	0,193	-0,005	- 2,5	Израчунат
	0,188	-0,010	- 5,1	Израчунат
<i>Co</i> 0,117	3 ^h 0,115	-0,002	- 1,8	Одређен из <i>Pу</i> .
	0,124	+0,007	+ 6,0	Израчунат
	0,126	+0,009	+ 8,0	Израчунат
	24 ^h 0,121	+0,004	+ 3,4	Одређен
	0,128	+0,011	+ 9,4	Одређен
	0,112	-0,005	- 4,0	Израчунат
	0,120	+0,003	+ 2,5	Израчунат

Директна одређивања у пиридинском раствору:

а) укупни просек

	Узето	Нађено	Рел. грешка
<i>Ni</i>	0,198 %	0,187 %	- 5,6 %
<i>Co</i>	0,117 %	0,121 %	+ 3,4 %

б) просек вредности одређиваних после стајања талога 24^h

	Узето	Нађено	Рел. грешка
<i>Ni</i>	0,198 %	0,194 %	- 2,5 %
<i>Co</i>	0,117 %	0,125 %	+ 5,4 %

Индијектна израчунавања посредством резултата из пиридинског раствора:

а) укупни просек

	Узето	Нађено	Рел. грешка
<i>Ni</i>	0,198 %	0,187 %	- 5,6 %
<i>Co</i>	0,117 %	0,120 %	+ 2,5 %

б) просек вредности израчунатих после 24^h

	Дато	Нађено	Рел. грешка
<i>Ni</i>	0,198 %	0,190 %	- 3,8 %
<i>Co</i>	0,117 %	0,116 %	- 1,0 %

Према горњим резултатима излази, да је најбоље, ако одређујемо Ni након 24^h стајања из пиридинског раствора, и на основу те вредности израчунамо Co из амонијачног раствора. У том случају радимо са најмањим релативним грешкама, Ni са 2,5% а Co са 1% што је сасвим задовољавајуће. На основу добијених резултата сматрамо да постоји извесна оклузија Ni на пиридинском талогу Fe , и то на свежем талогу јача, док је касније старењем талоба мања. С обзиром на адсорпцију Co на амонијачном талогу Fe -хидроксида и наш начин израчунавања, то се међусобно донекле компензира тако да су добијени резултати за Co тачнији него што би иначе били.

Ради упоређивања дајемо резултате анализе неких руда Ni и Co , које су рађене по изнетом поступку поларографски и станд. гравим. методама, Ni диметилглиоксимом, а Co алфа-нитросо-бета-нафтолом:

Узорак	Ni %		Co %	
	гравим.	поларогр.	гравим.	поларо гр.
1	0,21	0,204	0,05	0,051
2	0,31	0,315	0,07	0,060
3	0,30	0,292	0,04	0,047
4	0,33	0,323	0,10	0,083
5	0,18	0,175	0,07	0,064
6	0,10	0,093	0,02	0,015
7	0,32	0,324	0,06	0,052
8	0,42	0,419	0,09	0,088
9	0,07	0,052	0,09	0,078
10	0,22	0,210	0,28	0,225
11	0,05	0,044	0,03	0,036
12	0,69	0,686	0,06	0,062

Из добијених резултата можемо закључити да поступак сасвим задовољава за сериске анализе.

И в в о д

Дат је поступак за тачно одређивање Ni и Co у присуству Fe у Ni - и Co -рудама, подесан за сваки однос $Ni : Co$. Помоћу садржаја Ni , који је одређен у пиридинском раствору, израчунава се Co интерполацијом из укупног садржаја $Ni + Co$, који је претстављен заједничким таласом у амонијачном раствору. Пошто су изабрани оптимално формирану таласи за меревање, Ni и Co одређује се са најмањим релативним грешкама.

S U M M A R Y

Polarographic determination of Ni and Co in ores

by

Bojan Zaletel

A procedure is given for accurate determination of *Ni* and *Co* in presence of *Fe* in *Ni*- and *Co*-ores, applicable to any ratio *Ni* : *Co*.

From the amount of *Ni*, determined in pyridin solution, *Co* is calculated by means of interpolation from the total amount of *Ni* + *Co*, obtained as coincident wave in ammoniacal solution. In this way best formed waves are used for estimations, and both *Ni* and *Co* are determined with minimum relative errors.

Institute for Metallurgy
Belgrade

Recived, June 1951

Литература

- 1) *Thanheiser G., Massen G.* Arch. Eisenhüttenw. **10**, 441, (1937)
Ch. Z. 1937, I, 1412 Naturwiss. **25**, 426 (1937); ChZ 1937, II, 4072.
- 2) *Stackelberg M. v., Klinger P., Koch W., Krath E.* —
— Arsh. Eisenhüttenw. **13**, 249 (1939); ChZ. 1939, II, 3854, Gh.Z. 1940, 'I, 1032
- 3) *Emel'anova N. V.* — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **44**, 528 (1925); CZ 1925, II, 1259
- 4) *Hohn H.* „Chemische Analysen mit dem Polarographen“, Berlin 1937
- 5) *Stackelberg M. v.,* „Polarographische Arbeitsmethoden“, Berlin 1950, Walter de Gruyter, стр. 159
- 6) *Verdier E. T.* — Coll. Czech. Chem. Comm **11**, 233 (1937), Ch. Zbl. 1940, II, 1258
- 7) *Lingane J. J., Kerlinger H.* — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 77 (1941), Ch. Zbl. 1942, II, 2825
- 8) *Klinger P., Koch W., Blaschczyk G.* — Angew. Chem. **53**, 537 (1940), Ch. Zbl. 1941, II, 2149
- 9) *Плешенов С. А., Арефьева Т. В.* — Труды Всес. Конф. Анал. Хим. **2**, 447 (1943), Реф. (5) — стр. 386
- 10) *Малуга Д. П.* — Жур. опшч. хим. **13**, 391 (1943); Реф. (5) стр. 886
- 11) *Поршнов М. А., Сушенцова Г. J.* — Зав. лаб. **10**, 462 (1941); CZ 1943, I, 307
- 12) *Шролберг А. Г. Зеланскаја А. J.* — Жур. опшч. хим. **15**, 303 (1945)
- 13) *West P. W., Dean J. F.* — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 686 (1945), Ch. Zbl. 1947, II, 835

Брзина разарања *l*-аскорбинске киселине крвне плазме *in vitro*

од
Бождара Симића

Одређујући *l*-аскорбинску киселину у крвној плазми дошли смо до експерименталних података да се *l*-аскорбинска киселина крвне плазме *in vitro* смањује извесном брзином која је пропорционална времену протеклом од узимања узорка до титрације, па према томе резултат титрације, добијен обрачуном на уобичајени начин, не даје стварну вредност садржаја *l*-аскорбинске киселине у крви *in vivo*, тим пре што време од узимања узорка крви до титрације може бити доста дуго.

Применом једног фактора који би био експонент брзине разарања *l*-аскорбинске киселине могла би се извршити корекција. Ако би се као фактор брзине разарања *l*-аскорбинске киселине крвне плазме *in vitro* узела брзина разарања изражена у *mg* на 1.000 *ml* крвне плазме у минуту онда би се могла учинити корекција резултата под условом да је познато време од узимања узорка до титрације.

Напомињемо да смо вршећи корекцију добијених резултата уз помоћ овог фактора добили вредности које су биле у складу са здравственим стањем испитиваних лица, наиме, кривуља која показује кретање садржаја витамина С у крвној плазми студенткиња и ученика у привреди у времену од децембра 1950 до маја 1951, налази се у границима зоне хиповитаминозе С, док кривуља добијена обрачуном на уобичајени начин залази у зону скорбута тј. не одговара здравственом стању испитиваних лица⁸).

Ова испитивања су вршена у Београду од 1-XII-1950 до 31-V-1951 г.; узорци крви узимани су од студенткиња и ученика у привреди.

Експериментални део

Брзина разарања *l*-аскорбинске киселине *in vitro* одређена је на следећи начин: у првој серији огледа је од сваког лица узимана крв у два маха у размаку од 1—2 часа. Време од узимања узорка до титрације тачно је бележено. Из разлике у времену и разлике у концентрацији *l*-аскорбинске киселине, одређивана је

брзина разарања *l*-аскорбинске киселине *in vitro*. Извршено је 6 анализа.

Поред овога извршено је још 69 анализа с том разликом што је од сваког лица одмах узето довољно крви за две анализе. Плазма је издвојена центрифуговањем крви у току 20 минута. Једна анализа извршена је одмах после центрифуговања, а друга након извесног времена.

l-Аскорбинска киселина је одређена по методи *Farmer* и *Abt*¹⁾ с том варијацијом, што је за одређивање узимано 2 ml плазме и додавано је 2 ml редестилисане воде, као и 4 ml 5% метафосфорне киселине. За титрацију је узимано 2 ml филтрапа а титрација је вршена помоћу 0,0025% *p*-дихлорфенолиндофенола. Плазма је држана на собној температури око 20°. Као антикоагулационо средство употребљен је калијум оксалат, 1,5 mg на 1 ml крви.

Запажено је при титрацији стандардног раствора витамина С у 3% раствору метафосфорне киселине, који је чуван на 3° у тамној боци, да се концентрација витамина С смањује брзином од око 6×10^{-4} mg на 1 литар раствора у минуту, што указује на прогресивно разарање витамина С у стандардном раствору. С обзиром на ову чињеницу за израчунавање брзине разарања *l*-аскорбинске киселине *in vitro* узимана је разлика у времену од тренутка узимања крви до тренутка титрације, а не до тренутка додавања метафосфорне киселине крвној плазми.

За одређивање брзине разарања *l*-аскорбинске киселине крвне плазме *in vitro* извршено је укупно 75 анализа. Време од титрације првог до титрације другог филтрата било је између 30 — 70 минута.

У табели су дати следећи резултати:

I) Резултати добијени узимањем узорака крви на први начин (6 анализа).

II) Резултати свих анализа (75 анализа).

Прва Серија — I

0,0144 0,0160 0,0190 0,0046 0,0078 0,0065

средња вредност: 0,0018 *мг* на литар у минуту

Друга серија — II

0,0144	0,0160	0,0190	0,0046	0,0078	0,0065	0,0052	0,0064
0,0120	0,0370	0,0300	0,0032	0,0450	0,0220	0,0110	0,0052
0,0135	0,0047	0,0133	0,0220	0,0097	0,0095	0,0095	0,0047
0,0047	9,0040	0,0190	0,0330	0,0230	0,0080	0,0180	0,0076
0,0150	0,0160	0,0160	0,0074	0,0084	0,0133	0,0058	0,0065
0,0026	0,0320	0,0058	0,0075	0,0160	0,0150	0,0150	0,0118
0,0052	0,0025	0,0104	0,0105	0,0052	0,0142	0,0047	0,0046
0,0031	0,0205	0,0029	0,0200	0,0270	0,0240	0,0080	0,0070
0,0077	0,0037	0,0025	0,0025	0,0021	0,0140	0,0210	0,0270
0,0150	0,0043	0,0130					

средња вредност: 0,0126 *мг* на литар у минуту

Из ових резултата се види да се *l*-аскорбинска киселина разара у границама од 0,002—0,037 mg на 1 литар крвне плазме у току једног минута. Ова два броја означавају минималну и максималну брзину разарања *l*-аскорбинске киселине у испитиваним узорцима док средња вредност тј. аритметичка средина (*Sa*) износи 0,0126 mg на 1 литар плазме у минуту. Ову аритметичку средину узимамо као фактор брзине разарања *l*-аскорбинске киселине крвне плазме *in vitro*, претпостављајући да се процес разарања креће аритметичком регресијом тј. праволинијски. Узимајући у обзир стандардну девијацију (*SD*) добијена је следећа вредност:

$$Fv = 0,0126 \pm 0,008956 \text{ mg на } 1.000 \text{ ml крвне плазме у мин}^*).$$

Израчунавање стандардне девијације вршено је по формули:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(d^2 f)}{\sum(f)}}$$

Стога при одређивању садржаја *l*-аскорбинске киселине у крвној плазми корекцију резултата треба извршити додавањем вредности добијене множењем броја 0,0126 временом (израженим у минутима) од узимања узорка крви до титрације.

Овакав начин обрачуна сматрамо довољним за рутински рад, док би при специјалним студијама требало водити рачуна о наведеној вредности за стандардну девијацију.

Закључак

У вези експерименталних резултата може се извести следећи закључак:

1) *l*-Аскорбинске киселине крвне плазме разара се *in vitro*. То разарање је пропорционално времену између узимања узорка крви и титрације, према томе стваран садржај витамина С у крви *in vivo* је већи но што се добија титрацијом.

2) Применом фактора брзине разарања *l*-аскорбинске киселине крвне плазме *in vitro* добија се тачнија слика о садржају *l*-аскорбинске киселине у крвној плазми *in vivo*.

Хигијенски институт
Београд

Примљено 9 априла 1952 г.

Vitesse de la diminution de l'acide ascorbique du sang in vitro

par

Božidar Simić

En recherchant le contenu de l'acide ascorbique dans la plasma du sang des étudiantes et des apprentis l'auteur a constaté

*) *F* = фактор
v = брзина

que la concentration de l'acide ascorbique dans le sang in vitro diminue avec une vitesse proportionnelle au temps qui s'écoule du moment de la prise de sang jusqu'à la titration.

L'auteur a trouvé pour le facteur de la vitesse de la diminution $K = 0,0026 \pm 0,000956$ mg (1.000 ml) dans une minute.

L'auteur pense que l'on peut arriver, en utilisant ce facteur, à une plus réelle valeur de la concentration du vitamine C dans le sang in vivo.

C'est pourquoi il faut corriger le résultat obtenu d'après les méthodes ordinaires, en lui ajoutant la valeur obtenue par la multiplication de 0,0026 avec le temps (en minutes) qui s'écoule du moment de la prise de sang jusqu'à la titration.

Institut d'Hygiène
Belgrade

Reçu le 9 avril 1952

Bibliographie

1. Günther F. Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden für das chemische pharmakologische und ärztliche Laboratorium. Stuttgart, 1950.
2. В. В. Лоз. Основы титриметрии в аналитической химии. Белград, 1952.
3. H. J. Cant. Beitrag C. 2 zur Ascorbinsäure und Ascorbinsäure in vivo und in vitro. Archiv für Pharmazie, 1952, 7, 1-2.

О дејству хлора на уранова једињења у рудама*

од

Матеје Шуговића

Испитивања дејства хлора на оксиде неких елемената започео је још Davy 1811 године. Овим испитивањима бавили су се још Weber, Kangro и Flüge, Spitzin, Gay-Lussac и Thenard, Kangro и Jahn и Oersted.¹⁾

Хлоровање уранових оксида помоћу хлора вршили су Peligot²⁾, C. Rammelsberg³⁾, H. E. Roscoe⁴⁾, H. Loebel⁵⁾, A. Roderburg⁵⁾, W. Biltz и A. Voigt⁶⁾, W. Biltz и C. Fendius⁷⁾, Stacey и Wilkinson⁸⁾.

W. Kangro и R. Jahn поред оксида неких других елемената хлорују и оксид урана U_3O_8 .

Овим испитивањима утврђено је, да хлор дејствује на све оксиде свих елемената, разуме се под одређеним условима.

Извесни при том добивени хлориди јесу испарљиви. У испарљиве хлориде спадају и уранови хлориди.

При овим испитивањима хлоровање није вршено само елементарним хлором. Многа једињења хлора, како органска тако и неорганска, употребљавана су као средства за хлоровање. Тако према наводима Katz-а и Pabinovisch-а⁹⁾ за хлоровање UO_2 употребљавани су ови неоргански хлориди: NH_4Cl , $CuCl$, KCl , Hg_2C_2 , $CaCl_2$, $BeCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $HgCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, PCl_3 , $FeCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_5 , $TaCl_5$.

Реакције су извођене или на температурама гачака топљења употребљених соли или на температурама између 250° и 800° . У случајевима, када је температура била изнад тачке топљења употребљеног хлорида, реакција је извођена у бомби. Огледи су показали, да неки хлориди под наведеним условима нису реаговали, а да су други реаговали делимично. Једино потпуно претварање UO_2 у UCl_4 извршено је помоћу берилијумхлорида на 500° .

Хлороводоник је такође употребљаван.

* Пријатно ми је да се и овом приликом захвалим г. г. професорима Павлу Савићу и др инж. Бранку Божићу на саветима који су ми веома користили у току рада.

Сумпормоноклорид је исто тако добро средство за хлоровање, те је доста често употребљаван. Њега је први применио *E. F. Smith*¹⁰) 1898 године. Хлоровање, било само са сумпормоноклоридом или у смеси с хлором вршили су: *C. Matignon* и *F. Bougion*¹¹), *R. D. Hall* и *E. F. Smith*¹²), *M. A. Colani*¹³), *M. F. Bougion*¹⁴), *W. B. Hicks*¹⁵), *D. Lely* и *L. Hamburger*¹⁶), и *K. Agte*, *H. Becker-Rose* и *G. Heyne*¹⁷). Од органских једињења као хлорирајућа средства употребљавани су угљентетрахлорид и фозген. Тако, угљентетрахлорид примењује *E. Demarcay*¹⁸), *R. D. Hall* и *E. F. Smith*¹²), *P. Cambouhves*¹⁹) *P. Janasch* и *H. Harwood*²⁰), *P. Janasch* и *O. Loubi*²¹), *P. Janasch* и *R. Leiste*²²), и *H. A. Young* и *H. G. Reiber*²³). Фозген као хлорујуће средство примењују *E. Chauvenet*²⁴) (хлорује UO_2), *J. Barlot* и *E. Chauvenet*²⁵) (хлорују минерале: силикате и фосфате), *A. Rosenheim* и *M. Kelmy*²⁶) (хлорују U_3O_8).

Као што се из овог прегледа види, хлор сам за себе није употребљаван као средство за хлоровање. То потиче отуд што друга хлорујућа средства имају извесна преимућства над хлором, узетим без икаквих других додатака (нижа реакциона температура, лакше руковање).

Међутим, интересантно је испитати могућност добијања уранових хлорида из његових једињења, која се јављају у природи, а посебно из његових оксида, узимајући за хлоровање само хлор без икаквих других додатака. *E. Peligot*²) врши хлоровање UO_2 помешаног са једнаким делом угља. Преко смеше је провођена струја хлора на температури црвеног усијања, при чему постају уранови хлориди (UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UO_2Cl_2). *C. R. Remmelsberg*³) хлорује смешу U_3O_8 и угља у размери 4 : 1, да би смањио количину органских хлорида. *H. E. Roscoe*⁴) добија уранпентахлорид поред урантетрахлорида дејствујући струјом сувога хлора на умерено загрејану смешу угља и неког урановог оксида или оксихлорида. По њему на 235° , а у струји угљендиоксида, уранпентахлорид се разлаже потпуно на урантетрахлорид и хлор, али дисоцијација почиње већ на 120° . *H. Loebel*⁵) врши хлоровање у специјалној апаратури. Кад хлорује смешу урантриоксида са вишком животињског угља (наглашава, да је боље употребити животињски угаљ него дрвени) урантриоксид се квантитативно претвара у хлориде и продукт не садржи угљеника. *A. Roderburg*⁵) добија урантетрахлорид хлорујући U_3O_8 са хлором по методи *Peligot*-а, употребљујући угаљ од тршчаног шећера. *W. Biltz* и *A. Voigt*⁶) добили су UCl_4 хлоровањем UO_2 помешаног с угљем од шећера у односу 5 : 1. Хлоровање је вршено хлором. Температура реакције била је температура црвеног усијања. Награђени UCl_4 цури као растоп из цеви, која је мало косо напнута. Поред UCl_4 добили су нешто и UCl_5 , од којег су се ослободили дестилацијом. *W. Biltz* и *C. Fendius*⁷) препоручују да се мешавина од три дела UO_2 и једног дела угља од шећера прекрије истим угљем и тек онда да се врши хлоровање у циљу добијања чистог UCl_4 . Овако раде, да би избегли стварање UO_2Cl_2 . *Stacey* и *Wilkinson*⁸) хлорују U_3O_8 , да

би добили UCl_4 . Они пропуштају доста брзу струју сувог хлора преко смеше U_3O_8 (72 gr) и угља од шећера (14 gr) у дужој цеви од »ругех«-стакла на температури од 500° . При тој реакцији гради се и UCl_5 , који они претварају у UCl_4 загревањем на 400° у атмосфери CO_2 . На тај начин они потврђују налаз H. Roscoe-a, иако су радили под нешто измењеним условима.

Сва ова испитивања вршена су на чистим оксидима урана. О испитивањима дејства хлора на уранове руде у литератури нема података. С обзиром на важност уранових једињења ми смо покушали екстракцију уранових једињења из његових руда, вршећи реакцију само са хлором без икаквих других додатака. Наша испитивања имају оријентациони карактер. Детаљнији и потпунији радови су у припреми. Ми смо ипак приступили најпре испитивању услова хлоровања чистог U_3O_8 као најпостојанијег природног урановог једињења.

Хлоровање је извођено у стакленој цеви облика U . Овакав облик узет је зато што је у почетку рађено са електричном пећи облика лонца, која је имала отвор са горње стране.

Измерена количина оксида стављена је у U -цев, а ова у електричну пећ* Једним крајем цев је била спојена са испиралницом за гасове запремине 140 ml. У истој се налазило 80 ml хлороводоничне киселине (1 : 2); испиралница је била спојена са U -цеви у обрнутом смислу, како би се при хлађењу избегао улазак течности у саму цев. За ову испиралницу била је везана још једна испиралница, а даље је једна стаклена цев одводила гас напоље у атмосферу. Хлор је увођен кроз други крај U -цеви непосредно из бомбе. Како сама U -цев, тако и сви делови апаратуре били су од »ругех«-стакла. Сви су спојеви били брушени, осим на споју довода хлора из бомбе и одвода из друге испиралнице, где су употребљена гумена црева. Заптивање апаратуре било је контролисано овлаженом хартијом, натопљеном раствором скроба и калијум-јодида.

У току провођења хлора цев, у којој се налазио U_3O_8 , загревана је постепено. На температурама од 200° , 300° , 400° , 500° , 600° и 650° C није се могла констатовати нека видљива реакција. На температури између 650° и 700° C цев је толико омекшала, да њезино кривљење није дозвољавало даљи рад. Брзина протока хлора износила је један мехурић у секунди. Хлоровање је трајало 4 часа.

Киселина у испиралници обојила се жутозеленом бојом. После реакције хлађење је извођено у слабој струји хлора. По хлађењу супстанца из U -цеви пренета је квантитативно у чашу испирањем са врелом водом. Непромењени U_3O_8 одвојен је цеђењем. Слабо жуто обојен филтрат испарен је скоро до сува на пешчаном купатилу, остатак пренет у порцеланску зделу и помоћу концентроване сумпорне киселине преведен у уранилсулфат.

Одређивање урана извршио сам титрацијом са 0,1n раствором $KMnO_4$ из микробирете, пошто је претходно извршена редук-

* Lindberg Engineering Company, Chicago.

ција са Cd по методи *W. Treadwell-Lilhy-Rheiner-a²¹*). Нађено је, да је свега 1% од употребљеног U_3O_8 хлоровано.

Раствор хлороводоничне киселине из испираница, испитан на присутност урана помоћу калијумфероцијанида дао је негативну реакцију. У једном другом огледу није се могло констатовати никакво дејство хлора на U_3O_8 ; целокупна количина остала је нетакнута.

Пошто су ова два огледа показала, да се хлоровање U_3O_8 под наведеним условима врши веома слабо или никако, приступило се хлоровању на температурама вишим од 700° .

Сада је хлоровање вршено у кварцној цеви, која је лежала хоризонтално у електричној пећи.* Температуру је показивао урађени термоелемент.

Апаратура је била састављена овако: оба краја кварцне цеви штрчала су 10—15 *cm* из електричне пећи. За излазни крај цеви спојена је испираница са водом постављена у обрнутом смислу; за ову испираницу спојена је друга испираница, а од ове једна стаклена цев водила је гасове напоље у атмосферу.

У порцеланском чунићу измерена количина U_3O_8 смештена је у цев. Хлоровање је вршено на 700° , 800° и 900° C. Брзина струјања хлора била је око 60 мехурића у минуто. Време трајања хлоровања за сваку назначену температуру било је 2 часа. Оба штрчећа краја кварцне цеви хлађена су млазевима воде.

Хлоровање није било квантитативно, јер је у чунићу било још непромењеног U_3O_8 . Стога је хлоровање вршено на 1000° C под осталим истим условима. Сада је хлоровање било потпуно. У чунићу није било више непромењеног U_3O_8 .

На тај начин јасно је показано под којим се условима U_3O_8 може квантитативно хлоровати.

После овог пређено је на хлоровање концентрата руде, која је садржавала урана и торијума поред гвожђа, фосфата и других примеса. Концентрат руде испитан је најпре на *Geiger-Müller*-овом бројачу. 1,0004 *gr* концентрата равномерно распоређено на раму од дрвета и целулоида показивало је 10.079 удара у минуто. Спонтана јонизација била је 70 удара у минуто.

Око пола грама ове руде подвргнуто је хлоровању у апаратури истој као и код хлоровања U_3O_8 . Тек на температури од 200° почело се са провођењем хлора. Температура је постепено расла, онако како је то сама пећ дозвољавала, кад је укључена максимална дозвољена јачина електричне струје. Ово је урађено у циљу што бржег постизања температуре од 1000° C.

На температури од 600° C мала количина заостале воде у првој испираници обојила се мркожутом бојом од $FeCl_3$.

После запревања од два и по часа постигнута је температура од 1000° C. На овој температури хлоровање је трајало 4 часа. На најближем хладнијем делу цеви иза чунића у правцу струјања хлора нахватао се сублимат испарљивих хлорида метала. У чу-

* Фабрикат предузећа Lindberg Engineering Company, Chicago.

нићу је заостао бео прах зеленкасте нијансе. Чунић са остатком пренет је у чашу и опран врелом водом. Процеђен и испран остатак је задржао зеленкасту нијансу. После сушења прах је испитан на бројачу и показивао је 3000 удара у минуту; спонтано 66. Гравиметриски одређен износио је 55,91% од употребљене количине руде.

Супстанца из цеви (хлориди) и из испиралица (раствори хлорида) пренета је квантитативно у чашу спирањем са врелом водом. У овом раствору доказане су велике количине урана поред гвожђа и других елемената, који су се налазили у руди и чији су хлориди испарљиви на овој температури. Испитивањем овог раствора на уобичајени аналитички начин није се могло доказивати присуство торијума. Торијум, дакле, хлоровањем под овим условима није екстрахован из руде. У неекстрахованом пак остатку није се могла доказати присутност урана, што значи, да је сав уран екстрахован из руде. У неекстрахованом делу доказана је присутност великих количина торијума. На овај начин уран се може одвојити од торијума путем директног хлоровања са хлором без икаквих других додатака.

И в в о д

Руда која је садржавала урана и торијума подвргнута је директном дејству хлора у кварцној цеви на температури од 1000° С.

Оваквим хлоровањем руда је растављена на два дела:

1) Екстраховани део у којем се налази сав уран поред гвожђа и других елемената чији су хлориди испарљиви, и

2) Неекстраховани део у којем је остао сав торијум и други елементи, чији су хлориди неиспарљиви, поред непромењених састојака употребљене руде.

Институт за испитивање структуре материје при
Претседништву владе ФНРЈ — Хемиска лабораторија.

Примљено 24 октобра
1951 г.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Ueber die Chloreinwirkung auf Uranerzen

von

Mateja Šugović

In einem Quarzrohr wurde Erz, welches Uran und Thorium enthielt, bei der Temperatur von 1000° C directer Einwirkung des Chlors unterworfen. Durch solche Chlorierung wurde das Erz in zwei Teile zerlegt:

1) Der extrahierte Teil, welcher alles Uran neben Eisen und flüchtige Chloride enthielt, und

2) Der Rückstand, welcher alles Thorium neben unflüchtige Chloride und andere unangegriffene Bestandteile enthält.

Institut für die Untersuchung der Struktur der
Materie — Chemisches Laboratorium, Belgrad

Erhalten am 24 Oktober
1951.

Литература

1) Z. anorg. allg. Chem., **189**, 337 (1930) и **210**, 325 (1933); Z. f. Elektrochemie. Bd. **35**, 189 (1929); 2) Lieb Ann., **43**, 259, 278 (1842); 3) Gmelin, Syst. No. **55**, 124, (1936); 4) B. **7**, 1132 (1874); 5) Z. Anorg. Chem., **81**, 122, (1913), 6) Z. anorg. Chem., **133**, 281 (1924); 7) Z. anorg. Chem., **172**, 386 (1928) 8) B. D. D. A. **140**, Declass. No. 176 (1942); 9) *J. J. Katz & Rabino-
vitch*, The Chemistry of Uranium, 430-506 (1951); 10) C **1898**, I, 1115; 11) C. r. **138**, 631, 760 (1904); 12) C. **1905**, II, 1161; 13) Ann. Chim. Phys., (8) **12**, 59 (1907); 14) C. r., **146**, 1102 (1908); 15) C, **1911**, II, 1378; 16) Z. anorg. Chem. **87**, 229 (1914); 17) Z. anorg. Chem., **38**, 1121 (1925) 18) C, r., **104**, 111 (1887); 19) C. r. **150**, 175, 221 (1910); 20) J. pr. Chem., (2) **97**, 93 (1918) 21) J. pr. Chem., (2) **97**, 154 (1918); 22) J. pr. Chem., (2) **97**, 141 (1918); 23) U. S. A. E. C. Declass. Document MDDC-1729 (1948). 24) C. r. **152**, 88 (1911); 25) C. r. **157**, 1153 (1913); 26) Z. anorg. Chem., **208**, 31 (1932); 27) Helv. Chim. Acta, **4**, 551 (1921).

Колориметриско одређивање никла помоћу Klett-Summerson-овог фотоелектричног колориметра

од

Душана Живановића

Познато је, да је тачност фотоколориметриског одређивања, као и осетљивост доказивања уопште знатно већа при употреби *Klett-Summerson*-овог фотоелектричног колориметра него са *Pulfrich*-овим колориметром. Тако, на пример, код колориметриског одређивања протеинског азота помоћу биуретске реакције прешка са *Klett-Summerson*-овим апаратом износи $\pm 2,4\%$, док са *Pulfrich*-овим она износи већ $\pm 3,3\%$, при чему је још и осетљивост доказивања са првим апаратом око 4 пута већа¹). У поређењу са једним од најбољих спектрофотометара, са *Beckmann*-овим *Modell DU*, апарат *Klett-Summerson*-ов не заостаје много по тачности. Ово се, на пример, може лепо видети на основу извршеног низа проба челика на садржину бакра помоћу α -бензоиноксима, када су резултати добивени са једним или другим апаратом били скоро исти²).

У овом раду је детаљно обрађена метода колориметриског одређивања никла помоћу *Klett-Summerson*-овог апарата и дат је поступак, који се може применити за одређивање никла у челицима и рудама. Предложена метода је подесна нарочито за одређивање малих количина никла; поред тога она је брза и економична и захтева сасвим обичне и лако приступачне хемикалије.

Поступак се заснива на класичној реакцији доказивања никла са диметилглиоксимом. Мери се интензитет обојене мрље на хартији, која је натопљена раствором лимунске киселине и диметилглиоксима и која се ставља на површину метала који се испитује. Метал је претходно преливен минералном киселином³). *Clardy*⁴) је побољшао овај поступак тако, што је површину метала после напризања киселином приближно неутралисао, додао флуорид ради обезбојавања фери-јона, натријум-ацетат као пуфер и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ као стабилизатор боје.

При прецизном колориметриском семи-микро одређивању никла (2—50 γ) помоћу диметилглиоксима у присуству гвожђа и неких других метала, никал се најпре таложи у присуству амонијум-цитрата помоћу диметилглиоксима, талог раствори у пиридину

и боја онда пореди са стандардним узорцима никла помоћу фотоелектричног колориметра⁵). Код брзих колориметриских метода за одређивање никла обојени комплекс са диметилглиоксимом одржава се у раствору додатком оксидационих средстава. За ову сврху служи персулфат и хипохлорит⁶), али чешће јод⁷) или бром⁸). Додавањем оксидационог средства и цитрата или тартарата истовремено врши се одвајање никла од кобалта, а и фери-јон се одржава у раствору комплексом, тако да се колориметриско одређивање никла може спровести директно, без претходног одвајања гвожђа и осталих елемената. За завршно одређивање додаје се пиррофосфат као стабилизатор, али је још простије додати 1% -ни раствор желатина или 1—10% -ни раствор гумарабике. На тај начин може се одржати у раствору и до 0,04 *mg/l* никла при завршном колориметриском одређивању, без опасности да ће настати флокулација никловог комплекса.

Експериментални део

Ма да се за пробе челика препоручује растварање у *Specker*-овој киселини (смеси сумпорне и фосфорне киселине), овај начин растварања није подесан за растварање руда, ако се жели да се примене колориметриске методе због већег присуства силиката, који или слабе интензитет боје или делују као флокулатор, те на тај начин онемогућују завршно колориметрисање. Сличну појаву смо констатовали и код анализа шелита. Због тога мора руда да се раствара у смеси азотне и соне киселине (у односу 1 : 3 као у царској води, или у обрнутом односу 3 : 1), после чега се евентуално врши испаравање са сумпорном киселином.

Ми смо гвожђе у алкалној средини држали у растворном комплексу додавањем тартарата, који имају слично дејство као и цитрат-јони. Као оксидационо средство узели смо бромну воду. Стабилизацију боје извели смо по методи која потиче још од *Rollet-a*¹⁰) (а по пропису који је дао *Sandell*¹¹). Поступак смо ипак унеколико морали да изменимо, јер се показало, да се после додавања амонијака не сме повећавати даље *pH* раствора додавањем још и раствора *NaOH*, како се саветује по *Sandell*-у ради стабилизовања боје. Ми смо констатовали, да су тада скретања на галванометру мања, односно да екстинкција раствора толико опадне, да по додатку 10 *ml* 6*n*-*NaOH* испитивани раствор може да се обезбоји и тиме да се постигне сасвим супротан ефекат.

Ми смо даље додавали још и ацетатни пуфер (око 4,5), јер смо утврдили, да екстинкција задобија у амонијачној средини константну вредност тек у пуферованој средини. Ово се види из таблице 1.

Таблица 1

	α	pH (на 26°)	
а {	Подато 10 ml 6 <i>n</i> NaOH	11	12,16
	Без додатка NaOH	110	9,64
б {	Подато 2 ml. ацетатног пуфера	114	9,39
	" 5 " " "	114	9,22
	" 7 " " "	114	9,04
	" 10 " " "	114	8,78

а) без пуфера; б) са додатком пуфера (Na-ацетат — сирћетна киселина. pH око 4,5). И у једном и у другом случају амонијачна средина (10 ml конц. амонијака). pH мерено са пехаметром GM 4494 (Philips).

Да бисмо могли одређивати и веће количине никла, додавали смо као стабилизатор раствор желатина (око 2 ml 1%-ног раствора, тако да смо могли одређивати и пробе са преко 0,5% па све до 4% Ni узимајући за анализу 0,2 gr, а за колориметрисање 0,02 gr, што је иначе било немогуће услед флокулације комплекса после додатка оксидационог средства.

Мерења на колориметру вршили смо најраније после 15 минута, у сагласности са налазом Sandell-а, јер је тек после овог времена екстинкција константна. Време од 10 минута, како се покаткад саветује у литератури⁸⁾, сувише је кратко, јер се боја за ово време још не стабилизује, а и не развије се потпуно код малих количина никла. Ово се види из таблице 2.

Таблица 2

Промене на скали Klett-Summerson-овог апарата у зависности од времена

α	одмах
221	
200	после 5 минута
195	после 10 минута
190	после 15 минута
190	после 20 минута
190	после 25 минута

Стандардна проба никла са 0,836% Ni одн. 0,099162 mgr/ml Ni.

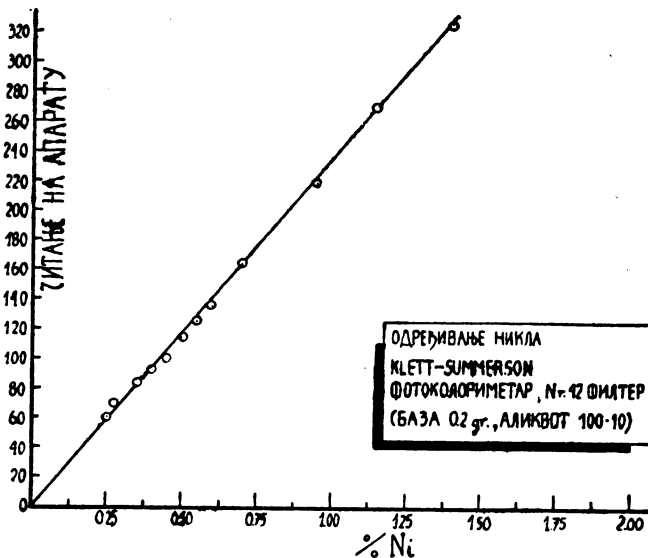
С друге стране не треба вршити мерења ни много касније од 15 минута, јер је показано¹²⁾ да због примеса вредност за пропустљивост раствора после дужег времена почиње опет да опада.

Ма да се обично узима филтар од 520—530 μ (на пример, 525 μ по Murray-Ashley-у⁸⁾) ми смо се одлучили за филтар са главном линијом 420 μ и опсегом пропустљивости од 400 до 450 μ . И F. Haywood⁷⁾ употребљава сличан филтар од 470 μ поред „шепе“ пробе као упоредног раствора, док филтар за 546 упо-

требљава само када је упоредни раствор дестилисана вода. У прилог нашег избора говоре и спектрофотометриска испитивања *Ferguson-Banks-a*¹³), који налазе да је први главни максимум апсорпције између 440 и 450 *mμ* за комплекс никла са диметилглиоксимом, док комплекс са ниоксимом треба мерити на 550 *mμ*. *M. Cooper*¹²) узима ипак 540 *mμ* због минималне апсорпције цитрата пвожђа. Ми смо са филтром 400—450 *mμ* (плави филтар *Nr. 42 Klett-Summerson*) добијали вредности које се лакше и тачније репродукују него са зеленим филтром.

Пошто је *Rollet*-ова метода одређивања никла емпиријска, било је потребно дати један стандардизован поступак¹⁴). Ми стога предлажемо овај начин анализе:

1) 0,2 *gr* руде раствара се у 15—20 *ml* смеше азотне и соне киселине (3 : 1, дакле обрнут однос него код царске воде) и испари до сува. Остатак се раствори у 5 *ml* конц. соне киселине, спере са врућом водом квантитативно у волуметриску боцу од 100 *ml* и допуни до црте.



Дијаграм 1 — Калибрисана крива за никал (на бази 0,2 *gr* мерења).

2) Цеди се кроз пуну, суву хартију и сув левак и први део филтрата одбаци. Од бистре течности пипетом се узме 10 *ml* (= 0,2 *gr*) и пренесе у другу волуметриску боцу од 100 *ml*. Сада се у ову боцу додају реактиви овим редом:

- 5 *ml* 20%-не винске киселине
- 5 *ml* засићене бромне воде
- 10 *ml* конц. амонијака ($d = 0,9$)
- 2 *ml* ацетатног пуфера (pH око 4,5)

2 ml свежег 1%-ног раствора желатина

5 ml 1%-ног алкохолног раствора желатина

Раствор, који мора да остане бистар разблажи се са дестилисаном водом до црте и добро промеша.

3) После 15 минута врши се фотометрисање на *Klett-Sumerson*-овом апарату са 10 ml у епрувети помоћу плавог филтра *Nr. 42*, пошто је претходно апарат подешен на „нулти“ положај помоћу следеће пробе, која садржи исте реактиве, само без никла. Резултати у процентима никла налазе се директно из дијаграма 1. Рачунски се долази до резултата формулом: $\% Ni = 0,00440 \alpha$.

Напомена. У случају веће концентрације никла, када читања на апарату прелазе скалу 400—500 узима се одговарајући аликуотни део.

Калибрисану криву на дијаграму 1 добили смо на начин, који су дали *Murrey-Ashley*⁸⁾ и *Foulke*¹⁶⁾. Спремили смо основни раствор никлове соли, чија је концентрација одређена гравиметричким путем (0,99162 mgr/ml Ni). Од овог раствора разблажујући 1:100 начинили смо стандардне растворе за колориметрисање (0,0099162 mgr/ml Ni) и са њима одредили скретања на галванометру. Резултати су дати у таблци 3.

Таблица 3

mgr никла	подеока на скали α	% Ni (за 0,2 gr. руде)
0,004958	58	0,25
0,005950	60	0,30
0,006941	82	0,35
0,007933	92	0,40
0,008925	103	0,45
0,009916	114	0,50
0,010908	125	0,55
0,011899	136	0,60
0,013883	170	0,75
0,018840	227	1,00
0,02378	285	1,25
0,028756	340	1,50

Резултати, које смо добили вршећи анализе руда по овом поступку, дати су у таблци 4.

Таблица 4

ознака руде	% Ni колориметриски			% Ni гравиметриски
	највећа	најнижа	средња	
	в р е д н о с т			
58/19	0,28	0,26	0,27	0,25
129	0,71	0,67	0,69	0,70
7	0,38	—	0,38	0,34
7	0,25	—	0,25	0,24
132	0,54	—	0,54	0,53
134	0,41	0,38	0,39	0,40
135	0,26	—	0,26	0,30
87	0,30	1,27	1,29	1,30
12	—	4,26	4,26	4,30

*H. Pieters*¹⁶) и сарадници испитивали су утицај хрома и кобалта и дали потребну корекцију, у случају њихова присуства. *M. Cooper*¹²) дао је корекцију резултата за никал, кад су присутни манган и бакар. Због тога ми нисмо испитивали утицај примеса на резултате за никал.

И в о д

Да би се у рудама колориметриски одредио никал, треба растварање вршити у смеси азотне и соне киселине, а не у *Specker*-овој киселини, јер тада иду веће количине силиката у раствор, које или слабе интензитет боје или делују као флокулатор.

Стабилизација боје врши се са 1%-ним раствором желатина.

Константна вредност екстинкције добија се у амонијачној средини и не треба поред пуфера додавати и натријумхидроксид, јер оптичка густина раствора може толико да опадне, да колориметрисање постане немогућним.

Колориметрисање треба вршити тек после 15 минута стајања. Али се ово време не сме много продужити.

За мерење се препоручује плави филтар Nr. 42.

Институт за металургију
Београд

Примљено септембра 1951

S U M M A R Y

The Colorimetric Determination of Nickel using Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter

by

Dušan Živanović

If nickel should be determined by colorimetric method, the ores must be dissolved in a mixture of nitric and hydrochloric acids (3:1, reverted aqua regia) and not in *Specker* acid (a mixture of sulfuric and fosforic acids), for that acid dissolves appreciable amounts of silicates, which weaken the color or provoke the flocculence of the nickel complex.

The stability of color is achieved using a solution of gelatine (one per cent).

The constant value of extinction is attained in ammoniacal solution to which the sodium acetate is added as buffer. The addition of sodium hydroxide is disadvantageous for the stability of color.

For the measurement the blue filter No. 42 is recommended.

Institute for Metallurgy
Belgrade

Received, September 1951

Литература

- 1) *P. Bandet* и *C. Giddey*, *Helv. chim. Acta*, 36, 879 (1948). 2) *R. Dunleavy*, *S. Wiberley* и *J. Harley*, *Anal. Chemistry* 22, 170 (1950). 3) *T. Williams*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 72 (1942). 4) *F. Clardy*, *U. S. P.* 2.452.036; cf. *British Abstracts*, C. 2 47 (1951). 5) *E. Passamaneck*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 17, 257 (1945). 6) *Jones*, *Analyst* 54, 582 (1929) 7) *F. Haywood* и *A. Wood*, *Analyst* 68, 206 (1943); *F. Haywood* и *A. Wood*, *Metallurgical Analysis* стр. 62, *Adam Hilger*, Ltd. London (1944). 8) *W. Murray* и *S. Ashley*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 1 (1938), 17, 380 (1945); *G. Makepeace* и *Craft*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 375 (1944); *A. Mitchell*, *Spectrophotometric Study of Colorimetric Methods for the Determination of Nickel*, M. S. Thesis, *Purdue University*, 1945. 9) *R. Mays*, *Chemist-Analyst (U. S. A.)* 35, 62 (1946); *G. Maasen*, *Z. Angew. Chem.*, 56 334 (1943); *A. P. Hall* и *Young*, *Analyst*, 71, 479 (1946). 10) *A. Rollet*, *Compt. rend.*, 183, 212 (1926). 11) *E. B. Sandell*, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, *Interscience Publishers*, N. Y. Second Edition, стр. 477 (1950). 12) *M. Cooper*, *Analyt. Chemistry*, 23, 875 (1951) 13) *R. Ferguson* и *C. Banks* *Anal. Chemistry*, 23, 448 (1951). 14) *N. Furman* и *B. McDuffie*, *Atomic Energy Commission, Classified Report, AEC-M-4234* (1947). 15) *D. Gardiner Foulke*, *Review of American Electroplaters Society* 32, 8 (1945); *Directions for Use with Fisher photoelectric Colorimeter*, Edition *Fisher Scientific Co. Phila. U. S. A.* 16) *H. Pieters*, *W. Haussen* и *J. Geurtz*, *Analyt. Chim. Acta* 2377 (1949).



Могућност примене атсорпције у колориметрији разблажених раствора

Претходно саопштење

од

Слободана Кончар-Ђурђевића

Доња праница концентрације која се може квантитативно колориметриски одређивати креће се око $10^{-5} \%$. Још већа разблажења већине бојених материја су безбојна за човеково око, као и за скоро све остале фотосензибилне пријемнике. Да би се могли колориметрисати и овако јако разблажени раствори, „безбојни раствори“, потребно је извршити претходно концентрисање испаравањем, или хроматографским путем, па тек тада извршити потребно колориметрисање. Тешкоће и недостаци ових поступака познати су.

Наша замисао при обради овога питања била је: извршити концентрацију помоћу атсорпције (или размењача јона) и тако добијен сам атсорбенс (или размењач) колориметрисати. За овај поступак треба да ове материје имају физички дефинисану и непроменљиву конституцију. Најбоље је, ако им се да изглед филма, изглед веома сличан хартији за завијање цигарета. Овако подесан филм атсорбенса или размењача јона може се добити према поступку (који је пријављен као патент) на тај начин што се фино самлевена оваква материја суспендује у раствору неког органског лепка (нитрата целулозе, вештачких смола итд.) и вицеступним прскањем наноси на одговарајућу површину. После сушења образује се довољно еластичан филм који се може лако сљуштити. Дебљина оваквог филма износи око $1/10 \text{ mm}$.

Сама атсорпција се врши тако што се овако добијен филм у виду кружића причврсти за доњи крај стаклене цеви дуге око 1 m са пречником од око $5\text{--}8 \text{ mm}$. Због константне висине течности у цеви, брзина протицања течности кроз филм биће константна, те су отуда одређени и услови под којима се добијају овакве динамичке изотерме. Истовремено се и са растворима познатих концентрација, под истим условима (исти филм активне материје, иста запремина течности, иста висина) врши сличан поступак. После колориметрисања добијених обојених површина, нашоњем измерених вредности у координатни систем: интензитет обојења — концентрација, одређује се непозната концентрација.

На овај начин је, према нашем досадашњем искуству, могуће доњу осетљивост колориметриских мерења померити још за неколико негативних потенци процента према већим разблажењима.

Београд, Техничка велика школа
Технолошки факултет
Завод за неорганску хемиску технологију

Примљено 13-11-1952 год.

S U M M A R Y

The Possibility of Applying Adsorption or Ion Exchange in the Colorimetry of Dilute Solutions Preliminary Report

by

Slobodan Končar-Djurđević

The lowest concentration limit which may be colorimetrically determined extends to about $10^{-5}\%$ of the colored substance. Still greater dilutions of most colored substances are colourless for the human eye, as well as for nearly all other photosensitive receivers. In order to determine colorimetrically even so very diluted solutions, »colourless solutions«, it is necessary to increase their concentrations by evaporation, or chromatographically. The difficulties and defects of such processes are well known.

We tried to increase the concentration by means of adsorption or ion exchange and to determine colorimetrically the coloured adsorbents (or ion exchangers) themselves. For this process the materials must have physically definite and unchangeable form. The best manner is to give them the appearance of a film, similar to cigarette paper. Convenient adsorbent — or ion exchanger — films may be obtained (according to a process for which the extension of a patent is claimed), by suspending such materials, in a very finely ground state, in solutions of some organic adhesives (nitrate of cellulose, synthetic resins etc.) and by manifold spraying of the emulsions over the convenient surfaces. After drying, an elastic film, which can be easily taken off, is formed. The thickness of such a film is only about $1/10$ mm.

The adsorption itself should be executed, by attaching such a film, cut in the shape of a disk, to the lower end of a glass tube 1 m long and whose diameter is about 6—8 mm. On account of the unchangeable height of the liquid in the tube, the rate of the flow of the liquid is constant through the film and therefore the conditions under which a dynamical isotherm of this kind is obtained, are definite. At the same time, a similar proceeding is done with known solutions and under the same conditions (the

film of the same active material, same volume of liquid, the same height). After the colorimetric determinations of the obtained coloured surfaces, the unknown concentration is determined by plotting the measured values in the coordinating system: the colour-intensities against the concentrations.

In this way, according to the experiences we have had so far, it is possible to shift the lowest limit of colorimetric measurements for several negative powers of percentage towards higher dilutions.

Beograd, Faculty of Technology
Institute for Inorganic Chemical Technology

Received, 13-II-1952.

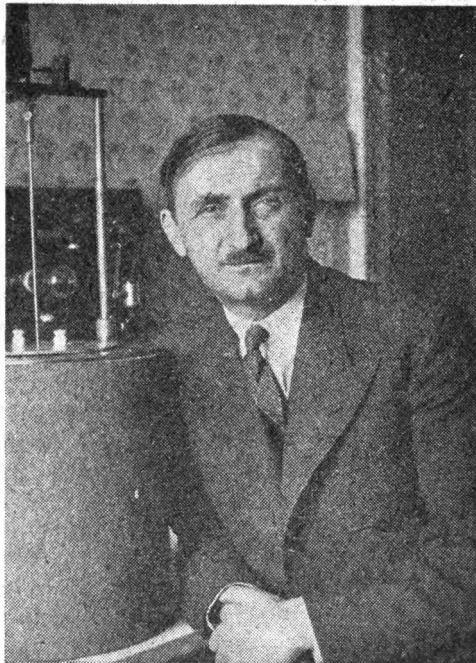
НЕКРОЛОЗИ

Д-р Павле Јовановић

шеф Отсека за унапређење производње Главне дирекције
„Ватросталног“ у пензији

На дан 11 марта 1952 године угасио се живот једног вредног хемичара, д-р *Павла Јовановића*.

Родио се 15 октобра 1893 године у Београду. Основну школу и гимназију учио је у Београду и 1912 године матурирао. Исте године уписује се на Технички факултет — Хемиски отсек у



Дрезди, где студира до 1914 године, када се враћа у земљу, ступа у Ђачку чету и одлази на фронт. У октобарској офанзиви бива рањен кроз обадве ноге. По оздрављењу враћа се на фронт, где лежи пегави тифус, а затим поново одлази у борбу. После преласка преко Албаније оглашен је за неспособног, те 1916 године одлази у Италију и у Фиренци продужује студије. Новембра месеца 1918 године завршава студије са докторском тезом: „Амалгам злата и сребра“ код професора *Параванија*.

По завршеним студијама одлази у Париз и децембра 1918 године ступа на рад у челичану у Момбару, где остаје до маја 1920 год.

Јуна месеца 1920 године постављен је за хемичара Главне рударске дирекције у Београду и одмах одлази у Железару у Варешу да својим знањем и стеченим искуством у Момбару помогне ратом опустошену тешку индустрију. Децембра месеца исте године опозван је из Вареша, да би у Београду оспособио Лабораторију Главне рударске дирекције за задатке који су стајали пред њом. Године 1922, после смрти дотадашњег шефа лабораторије *Косте Јовановића* постављен је за шефа исте лабораторије на коме положају остаје све до 1948 године, када је основан Национални институт за гориво и руде Министарства рударства и када одлази у Одељење за рударство истог Министарства.

За све време проведено у лабораторији лично је вршио аналитичка испитивања руда, метала, неметала, шкриљаца, чврстог и течног горива. Био је одличан аналитичар и познавалац најновијих аналитичких метода. Поред лабораториског рада пратио је страну литературу на немачком, француском и талијанском језику и трудио се да рударску лабораторију прошири и снабде најновијом апаратуром и да при раду примењује најновије методе, тако да је ту лабораторију подигао до тога степена да је корисно послужила подизању југословенске привреде. Поред тога она је била призната за интернационалне арбитражне спорове за рударске производе Бора, Третче, Љубије итд.

Ма да је највећи део свога лабораториског рада провео на испитивању чврстог и течног горива, после Другог светског рата 1945 године прихватио се проучавања ватросталног материјала те својим радом много допринео стварању Комбината ватросталног материјала у Аранђеловцу, где је уредио лабораторије и оспособио млађе кадрове.

Д-р *Павле Јовановић* нарочиту пажњу је посветио испитивању југословенског угља, па је 1925 године штампао: „Збирку анализа угља у Краљевини СХС“, а 1931 г. књигу „Привреда угља у Краљевини Југославији“. Обе књиге садрже податке којима се корисно послужила југословенска привреда.

Д-р *Павле Јовановић* је добро познавао могућности развика црне металургије у Југославији, познавајући квалитет и моћност гвоздених рудника у Југославији с једне стране, а квалитет угља са друге стране, па је 1922 године први поставио питање „Можемо ли имати металуршки кокс из домаћег угља“? Та мисао била му је водила у даљем раду, па је 1932 године патентирао „Поступак добијања кокса из оплемењеног угља; Патентни спис Бр. 9345 од 1932 и Патентни спис Бр. 9931 од 1933 године.

Своје чланке у вези са овим радовима штампао је у Хемиском гласнику и Рударско-топионичком веснику.

Био је члан првог редакционог одбора часописа Српског хемиског друштва.

Тешка болест приморала га је да затражи пензију, али он је ипак продужио да сарађује на подизању „Ватросталног комбината“, те ће његова смрт бити велики губитак за ту нашу младу индустрију.

БИБЛИОГРАФИЈА

Редакција Гласника хемиског друштва примила је ове књиге:

Dr. Lj Letica — ing. V. Smolčić, Tehnologija zubarskog materijala — kovanje. (Stomatološki udžbenici, knjiga peta) Medicinska knjiga, Beograd, 1951.

Технологија метала за зубаре подељена је у четири дела и то на: I Општа својства метала, II Метали и легуре употребљавани у зубарству, III Опште методе рада у лабораторији и IV Претклиничне вежбе. Оваква подела омогућава постепено и солидно улажење у технологију зубарског материјала и рад са металима и легурама.

Први део је по обиму највећи, па на први поглед изгледа, да је непотребно опширан. Међутим није тако. Зубном техничару, који ће стално радити са извесним металима и металним легурама, потребно је да добро познаје њихове особине и природу, како би што лакше упознао особине метала, који се употребљавају у зубарству и лакше их прерађивао. Сваком прерађивачу неких врста метала и легура потребно је њихово солидно опште познавање. Овај део то даје у довољној мери и на прикладан начин.

У другом делу писци се ограничавају на метале и легуре који се употребљавају у зубарству и због тога што су у првом делу дата потребна општа знања из познавања материјала, овај део је краћи, али потпуно довољан.

Писци су такође исцрпно и добро обрадили трећи део и напоследку дали најнужније претклиничне вежбе

Распореду излагања нема се шта приговорити, јер је добро постављен и изведен. Али би се извесне мање замерке могле учинити, да би се евентуално у другом издању могле извршити исправке. Тако на пример место „дијаграм стања“ треба рећи „криве хлађења“ (стр. 20), линеарне контракције очврслих метала треба ревидирати, јер су проценти скупљања узети сувише високо (стр. 25); граница између лаких и тешких метала је 3,8 (а не 5, стр. 26); челик садржи до 1,8% угљеника (а не 2%, стр. 27); изрази лот и лем, као и лотовање и лемљење употребљавају се тако, да се може помислити, да су то два различита појма (требало би усвојити домаће изразе лем и лемљење); за салмијак треба усвојити име нишадор; требало би објаснити штетан утицај легуре $Ag-Sn$ (стр. 96); тачка топљења гвожђа је 1528° ; сиво сирово гвожђе има исти проценат угљеника као и бело; заваривање (стр. 142) би требало више објаснити, исто тако и изразе „штени“ (стр. 172) и „кофердам“ (стр. 200).

Priručnik za ispitivanje životnih namirnica (švajcarski) — Analitičke metode za ocenjivanje životnih namirnica i predmeta opšte upotrebe. (Delo je izradilo Društvo švajcarskih hemičara analitičara po nalogu Federalnog oteka za unutrašnje poslove) — Prevodilac dr Aleksandar Janković. Originalni naslov dela: Manuel suisse des denrées alimentaires. Méthodes d'analyse et normes pour l'appréciation des denrées alimentaires et des objets

usuels. Ouvrage élaboré sur mandat du Département fédéral de l'intérieur par la Société suisse des chimistes analystes. Quatrième édition, revue et corrigée. — Zimmermann et Cie. S. A. imprimeurs et éditeurs — Berne 1939 — Savet za narodno zdravlje i socijalnu politiku Vlade FNRJ — Medicinska izdavačka preduzeće — Medicinska knjiga — Beograd 1952 — str. 372, 15 slika u tekstu i 15 tablica van teksta.

На конференцији санитарних хемичара ФНРЈ одржаној 1950 г. у Опатији — као што преводилац наводи у свом поговору— решено је, да се са 4-ог француског издања од 1939 г. преведе ова књига, код нас позната под именом »Schweizerisches Lebensmittelbuch«. Тиме је ова веома корисна књига постала приступачна сваком нашем хемичару који врши анализе животних намирница, јер до сада још нису изишли југословенски прописи за испитивање животних намирница. Преведени приручник поред прописа за испитивање животних намирница (за које се покушава да одомаћи неприкладан назив „прехранбени производи“), зачина, алкохолних и безалкохолних пића и дувана, као што су: млеко и млечни производи, сладолед, масти и уља за јело, месо и месни производи, производи за справљање чорба, житарице и махунасти плодови, брашно, производи од скробних сировина, хлеб, теста и прашкови за пудинге и кремове, пресован квасац и прашкови за растење теста, јаја и конзерве од јаја, дијетска храна, свеже и прерађено воће и поврће, мед, шећери и вештачка средства за заслађивање, бомбоцијски производи, воћни сокови и сирупи, пектици и производи који их садрже, вода за пиће и минералне воде, безалкохолна пића, кафа и замене кафе, чај и мате, какас и чоколада, зачини и кухињска со, со са додатком јодида и со за саламуру, вино, специјална вина, вино од воћа, пиво, алкохол и алкохолна пића, сирће, органске киселине: млечна, лимунска и винска, дуван и дувански производи, садржи такође још и прописе за испитивање помоћних средстава за справљање појединих животних намирница и пића, средства за обраду вина и јабуковаче (вински квасац, желатин, риље туткало и беланце од јајета, инфузоријска земља и каолин, танин, ензиматска средства за бистрење, сумпор, сумпордиоксид и сулфити, биљни и животињски угаљ), бсје за животне намирнице, средства за конзервисање.

Књига садржи и прописе за оцену амбалажног материјала за животне намирнице (метални и глеђосани судови, металне фолије, хартија и картон), као и прописе за оцену косметичких средстава, играчака, зидних и масних боја, петролеума, бензина и разних предмета (штоfoва, завеса, вештачког цвећа, средства за прање итд.). Због тога ће књига доорс доћи и онима који не производе или не купују животне намирнице, пића и зачине, већ материјал који ће бити употребљен при производњи животних намирница, као и предмета које обухвата санитарно-хигијенска контрола (боје за зид и уљане боје за дечије играчке) па и свима хемичарима који се баве испитивањем разног материјала.

Преводилац је уложио труда да текст књиге буде језично исправан, при чему је наишао на велику тешкоћу због „неуједначене терминологије“, па је, како сам каже, ове тешкоће савладао благодарећи помоћи наших стручних радника. Свакако је терминологија претстављала велику тешкоћу, али би се и иначе могле учинити неке замерке. На стр. 25 стоји да се резултати „израчунавају у *gr* за 100 *gr* супстанције“ или на стр. 203 „за садржаје веће од 0,15 *mgr* за *mg*“ иако се обично садржај каквог састојка изражава бројем грама у 100 *gr* супстанце, као што је то наведено на стр. 25 „*сст* алкохсла у 100 *сст* течности“. Исто тако исправније је рећи, да је концентрација титрованог раствора (стр.36) *gr* у литру него *gr* на литар. У нашој литератури уобичајен је израз: тачка запаљивости а не тачка упалјивости. Индикатор диметил-амино-бензол назван је „жути диметил“, док је уобичајено да се он зове „диметил-жуто“ аналого метил-оранжу. Ови примери указују на потребу израде заједничке номенклатуре, чиме би требало да се Српско хемиско друштво активније позабави.

Најзад, да поменемо и незгодну стилизацију дефиниције специфичне тежине (стр. 26). Каже се: Да би се специфична тежина воде са 4° довела на 15° и обратнс израчунавања се могу вршити по овим формулама:

$$d = \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = d = \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} \cdot 1,00087; \quad d = \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} 0,99913$$

Овде се свакако не мисли на довођење специфичне тежине воде са 4° на 15° и обратно, већ на превођење специфичне тежине супстанце од t° у односу на воду од t° на специфичну тежину од t° у односу на воду од 4° и обратно. Математички израз треба кориговати на облик:

$$d_{15^{\circ}} = d_{4^{\circ}} \cdot 1,00087; \quad d_{4^{\circ}} = d_{15^{\circ}} \cdot 0,99913$$

инж. С. Рашајски

Farmakoterapija, priručnik za praktičnog liječnika i medicinara.
Prof. Dr. Ivo Ivančević i Mr. Ph. Radovan Damaška. Treće do-
 punjeno izdanje, Medicinska knjiga, Beograd, 1952.

Пред рат 1939 г. изишло је I издање ове врло корисне књиге. Године 1949 појавило се је II прерађено издање. Чињеница, да је овај приручник био распродат за релативно кратко време, доказ је да је у нашој земљи владало велико интересовање за такву књигу, односно да се је очекивало да ће се појавити и њено треће издање.

Аутори овог приручника су проф. др. *И. Иванчевић*, предстојник фармаколошког института у Загребу и *Мр. Р. Дамашка*, шеф Уреда за контролу и унапређење производње „Пливе“. Ова књига није само плод рада све двојице стручњака већ је резултат и сарадње: проф. др *З. Павичића*, проф. др *М. Шварцвалда*, проф. др *Н. Скриванели-а* и Доц. др *М. Пражића*. С обзиром да је ову књигу саставио овакав колектив стручњака, она својим квалитетом обраде може врло корисно да послужи како студентима медицине и фармације такс и практичним лекарима и апотекарима.

Несумњиво да је задњих деценија *matéria medica* обogaњена обилем разних ново пронађених ефикасних и детаљно клинички проверених лекова; сетимо се само сулфонамида и других хемиотерапеутика, антибиотика, витамина B_{12} кортизона и осталих лекова витаминског и хормонског карактера. Из тих разлога је прерађено и допуњено поглавље „*Materia medica*“. Добра страна овог приручника је, између осталог, и што су сви лекови цитирани под новим именом (исменкатура Ph. Jug. II).

Такође је прерађено и поглавље „*Raspodjela lijekova po farmakodinamskom djelovanju*“. Ово поглавље је тако обрађено да може сваком студенту, као и лекару односно апотекару да послужи као одличан репериорум из фармакологије.

Рецептни део III издања исто тако се доста разликује од II издања. Овај одељак је знатно проширен, те сад има 991 рецепата (у II издању било је 768 рецепата). Рецептни део је употпуњен нсвијим препаратима, поједини лекови и рецепти су брисани и замењени ефикаснијим лековима односно њиховим комбинацијама а и сам распоред рецепата сада је много прегледнији.

У овој књизи добро је обрађен, између осталих, и одељак „*Akutna eksoгена trovanja*“. Ово поглавље има особите важности и за практичне хемичаре који су у лабораторији изложени опасности тровања: разним јетким отровима (киселинама, алкалијама и фенолима) солвенсима (хлороформом, етером, бензолом, угљен диоксидом. ...) и другим испарљивим и гасовитим отровима (аналином, амонијаком, цианводоником, водоник сулфидом, угљен моноксидом. ...) Овај одељак је обрађен врло солидно и на приступачан

начин. Поред iscrpних и карактеристичних симптома, изнета је и терапија — како указивање прве помоћи на самом месту несреће, тако и медикаментозна терапија коју треба, разуме се, да предузме лекар.

Врло важном поглављу „Inkopatibilija“ могли бисмо мало да за-
меримо. На страни 35 ад 2. „stvaranje nedjelotvornih spojeva glikozidi s
kiselinama, lužinama, sićurima (vrenje)“ поткрала се је стилска грешка на
основу које би се могло погрешно закључити да услед дејства киселина и
алкалија долази до врења, док се у ствари услед присутности наведених
електролита само потстиче хидролиза. Такође ни сирупи не изазивају врење,
већ они присутношћу сахарозе пружају погодан супстрат за развиће ми-
крофлоре која може својим ферментима да прсузрокује декомпозицију хе-
терозида. Уједно би се могло напоменути да је у свим новијим удбеницима
хемије, фармакогнозије и фармакологије усвојен назив хетерозиди, тј. на-
пуштен је стари назив гликозиди (ова група лексва се под овим именом
цитира кроз целу ову књигу). Будући да је у овој књизи већ усвојена нова
номенклатура материје медицине, било би потребно, конзеквентности ради,
држати се и нове хемиске номенклатуре.

На истој страни пасус 5. „ovlaženje smjese na pr. ... Camphora с
Chlorali hydras“ требало би уврстити у групу физичких а не хемиских ин-
копатибилитета. У наведеном случају, по досадањим испитивањима, не
долази до неких хемиских промена, већ је у питању један физички феномен
— снижење тачке топљења.

Б. Рашајски

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l'Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

S O M M A I R E Vol. 17

No 2

	Page
<i>Jovanka M. Zivojinov</i> : La liaison entre la pression et la température d'ébullition correspondante et la détermination de la chaleur de vaporisation pour l'alcool éthylique	81
<i>Eksakustodian Dobrocvetov</i> : A New method of Standardisation of Potassium Dichromate Solution	89
<i>Bojan Zaletel</i> : Determination of Cadmium by Polarography in Zinc Concentrates with a High Amount of Iron	93
<i>Bojan Zaletel</i> : Polarographic determination of Ni and Co in ores	101
<i>Božidar Simić</i> : Vitesse de la diminution de l'acide ascorbique du sang in vitro	109
<i>Mateja Šugović</i> : Über die Chloreinwirkung auf Uranerzen	116
<i>Dušan Živanović</i> : The Colorimetric Determination of Nickel using Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter	119
<i>Slobodan Končar-Djurdjević</i> : The Possibility of Applying Adsorption or Ion Exchange in the Colorimetry of Dilute Solutions. — Preliminary Report	127

Comité de Rédaction:

Prof. Dr. A. M. Lecco, Prof. Dr. ing. P. S. Tutundžić, Prof. Dr. V. M. Mitchovitch (Mičović), Prof. Dr. Gj. Stefanovic, Prof. Dj. Dimitrijević, Chim. dipl. M. Milic, Dr. A. Horovic, Pharm. dipl. B. Rašajski.

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, четири свеске) износи 400 динара. Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-906031.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа Булевар Револуције 73.

Пажња ауторима

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

**проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,
Технолошки факул., Београд**

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком 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 2 пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 25 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 180 дин., до 1 табака — 300 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 480 дин., до 2 табака 60 дин.

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE**



**Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО**

**Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO**

**Редакција:
Булевар Револуције 78
Техничка велика школа, Београд**

**Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique, Belgrade**

1952

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

„Гласник“ излази тромесечно

С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>Х. Ербрин</i> (Келн): Хроматографска анализа на хартији у служби хемиског испитивања	187
<i>Н. А. Пушин</i> : Дијаграми топљења бинарних система састављених из калај-тетрабромида и неких органских једињења	145
<i>Н. А. Пушин и М. Смиљанић</i> : О молекулској тежини бензоеве киселине	153
<i>Борђе Димитријевић и Јован Мићкић</i> : Добијање бензалдехида каталитичком хидролизом и оксидацијом бензилхлорида у парној фази I	155
<i>Боривоје Басић</i> : О отварању лактамског прстена лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине-(3)	165
<i>В. М. Миковић</i> : Прослава седамдесетогодишњице Америчког хемиског друштва, XII-ти Међународни конгрес за чисту и примењену хемију и XVI-та Међународна конференција за чисту и примењену хемију	171

Редакциони одбор:

Проф. д-р А. М. Леко, проф. д-р инж. П. С. Тутунџић,
проф. д-р В. М. Миковић, проф. д-р Ђ. Стефановић,
проф. инж. Ђ. Димитријевић, дипл. хем. М. Милић, д-р
А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски.

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

Књига 17

1952

Свеска 3

Хроматографска анализа на хартији у служби хемиског испитивања*)

од

Х. Ербринга (Келн)

1) Метода хроматографије на хартији спада данас у најмодерније аналитичке поступке хемиске лабораторије. Њено велико преимућство над другим методама састоји се у томе, што она омогућује да се благим средствима истовремено доказују хемиски врло сличне материје једна поред друге и онда када се налазе у врло малим количинама и то материје које се раније врло тешко или скоро никакко нису могле доказивати једна поред друге.

Хроматографија на хартији (папирографија¹) почива, историски посматрано, на два проналаска, с једне стране на капиларну анализу²), коју је крајем прошлог века разрадио холандски истраживач *F. Goppelsroeder*, а још пре њега предложио *C. H. F. Schönbein*⁴), и, с друге стране, на један нов начин извођења асорпционе анализе, који је дао генијални руски ботаничар *Цвет* почетком овог века, начин, који је сам проналазач већ тада назвао „хроматографском методом“ или кратко „хроматографијом“⁵) Данашњи модеран хроматографски поступак на хартији потиче од енглеских истраживача *R. Condsen-a*, *A. H. Gordon-a* и *A. J. P. Martin-a*⁶), који су дошли на мисао, да у подеоној хроматографији за раздвајање материја, како су је *Martin, Gordon и Syngе*⁷) године 1941—1943 разрадили специјално за аминокиселине, употребе траке од хартије на место силика-гела. Резултати су били толико убедљиви и изненађујући — при чему се има сматрати сретном случајношћу, што су именовани аутори употребили баш хартију *Whatman Nr. 1* — да данас већ постоји врло обимна литература из најразличитијих области рада о групама једињења, која су анализирана хроматографском методом на хартији.

2) Дајемо најпре кратак општи преглед теориске основе хроматографије на хартији.

Досада се уопште претпостављало, да се код ефекта раздвајања материје ради о чистој подеоној хроматографији. Ова претпоставка била је због тога нарочито прихватљива, што су се

*) Према предавању, које је проф. д-р *H. Erbring, Köln Rhein, Abt. Chemie Dr. Madaus & Co*, одржао у Српском хемиском друштву у Београду 15 фебруара 1952 год.

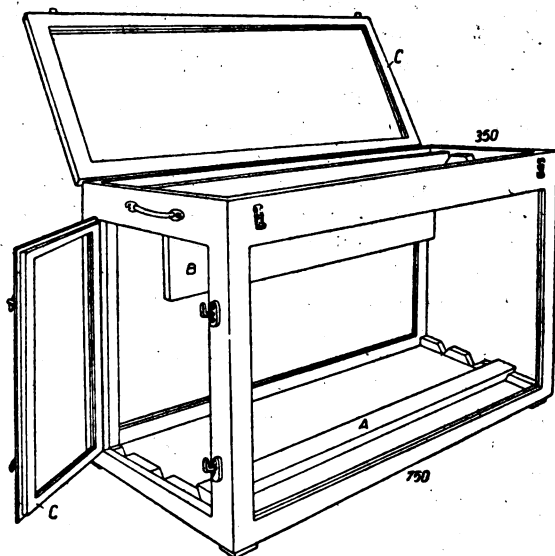
у већини случајева као течна фаза за развијање употребљавали раствори две компоненте, које се нису потпуно мешале, а од којих је једна компонента скоро без изузетка била вода. У новије време су међутим описани неочекивано добри ефекти раздвајања и са мешавином растворних средстава, која се потпуно мешају међусобом, дакле са мешавинама од две или више компонената, тако да се ту има сад непрекидан низ смеше растварача, где је свакако једна од компонената вода. И при нашим сопственим огледима ми смо употребљавали између осталог такве системе за развијање. Узимајући у обзир ову чињеницу изгледа да је потребно, да се укаже на то, да теориска обрада заснована искључиво на схватању појаве као подеоне хроматографије није по нашем мишљењу могућа, ако се не прихвати замисао о „секундарном раздвајању смеше“ у самој хомогеној течној фази, на пример у смеси етанол-вода. Ми бисмо штавише нагласили, да се принципски мора разликовати између два различита успостављања равнотеже, која задиру једно у друго и то између адсорпционе равнотеже између количина материја адсорбованих на целулозним влакнима и растворених у такозваној стационарној фази и подеоне равнотеже одговарајуће материје између стационарне и покретне фазе. Пошто покретна фаза (органска компонента) са места успостављања равнотеже стално одилази, мора се равнотежа непрестано поново успостављати. То значи, да се материја, пролазећи кроз све нове и нове равнотеже: целулозна влакна (раствор — као и расподеле, стационарна) покретна фаза — полако помера у правцу кретања течности. Изотермна брзина кретања одређена је према томе са три фактора: адсорпционим коефицијентом, подеоним коефицијентом и брзином усисавања употребљене врсте хартије.

У зависности од датог система преовлађиваће један или други механизам, тако да се о хроматографији на хартији може у једном случају говорити као о подеоној хроматографији, а у другом случају као о адсорпционој хроматографији. Овај последњи механизам преовлађује несумњиво тада, када, као што смо поменули, радимо са мешавином растварача као развијачем, која се састоји од компонената, који се потпуно мешају. Осим тога не смеју се ни електрехемиски процеси сасвим испустити из вида, који се одигравају не негативно наелектрисаној граничној површини између целулозних влакана и растварача материје, који се капиларно креће, као што се то види⁸⁾ из анализа помоћу хроматографије на хартији киселих или базних боја и као што је то познато из старијих колоидно-хемиских испитивања о путовању позитивно или негативно наелектрисаних колоидних честица боја у хартији за цеђење.

Када се узме у обзир, да је метода хроматографије на хартији позната тек од пре 6—7 година, човек се мора зачудити обимној литератури, која се односи на ову методу и која је објављена у свим часописима света. Не постоји можда данас група једињења, која нису испитивана овом новом методиком.

Ми ћемо у току овог рада на основу литературе дати приближан преглед о успешној примени ове методе.

3) Хроматографска комора, коју смо ми употребљавали, дата је схематски на сл. 1. Комора је удешена за узлазну и силазну хроматографију. Једна страна коморе служи као прозор. На тај начин се пуњење, пражњење, замена емаљисаних корита *A* може лако изводити. За време огледа комора је затворена подесним гу-



Сл. 1

меним заптивачем *C*, да би се спречило испаравање. Ми смо поглавито радили методом узлазне хроматографије. Од испробаних хартија за наше сврхе показала се врло подесном хартија Schleicher & Schüll Nr. 2043 b.

Помоћу микропипете стављали смо 4 мм³) раствора на претходно означено место, 4 цм удаљено од доње ивице хартије. У истој висини, али 4 цм бочно удаљено од првог места, може се ставити друга полазна тачка. Пошто су се полазне тачке осушиле, хартија се учврсти на даску *B*, која је обешена на горњим исечцима коморе, који у исто време могу да служе за држање корита, ако хоће да се ради силазном методом. После тога се у комору учврсти и други лист хартије потпуно натопљен раствором фазе за развијање, на сличан начин као и лист за анализу. Уношењем овог листа хартије постиже се, да се атмосфера брзо засити парам течности, која се употребљава за развијање, брже него када би се течност стављала у зделице и ове постављале на дну коморе. После неколико минута корита *A* (од којих је у слици нацртано само једно) напуне се развијачем и комора затвори. Ли-

стови хартије тада доњом ивицом улазе у течност, а полазне се тачке налазе око 2 *cm* изнад менискуса.

Течност продире у хартију и са полазних тачака односи различитим брзинама супстанце према њиховој растворљивости у воденој и органској фази или пак према апсорпционом понашању према целоузи. Под претпоставком, да на хартији постају оштро ограничене мрље, однос пређеног пута појединих материја према пређеном путу фронта растварача независан је од трајања огледа, независан је дакле од апсолутног пређеног пута и претставља према томе материјалну константу.

Ова константа (на пример 0,5, ако настала мрља лежи 10 *cm* удаљена од полазне мрље, а фронтална пруга усисаног растварача 20 *cm*) означава се са R_f , при чему је потребно дати у исто време услове огледа, као састав течности за развијање, температура и врста хартије. Ми смо као биљни екстракт употребљавали перколлат од осушеног и спрашеног корена *Hydrastis canadensis*, перколирајући са 60%-ним алкохолом у односу 1 : 10. За упоређивање узети поједини алкалоиди били су чисти, трговачки препарати. Као смешу течности за развијање хроматограма употребљавали смо 20%-ни раствор фенола, водом засићени бутанол, смешу бутанола и воде са додатком како глацијалне сирћетне киселине тако и амонијака, водом засићен кољидин (2, 4, 6-триметилпиридин) и најзад 94%-ни етанол. Најбољи резултати постигнути су са смешом кољидин-вода као и са 94%-ним етанолом. Поред Whatman-ове хартије употребљавали смо поглавито хартију Schleicher & Schüll Nr. 2043 b. Слике се односе на ову последњу врсту хартије. Положај мрље смо одређивали користећи се способношћу поменутих алкалоида за флуоресценцу. Резултати се одnose на собну температуру (20° C).

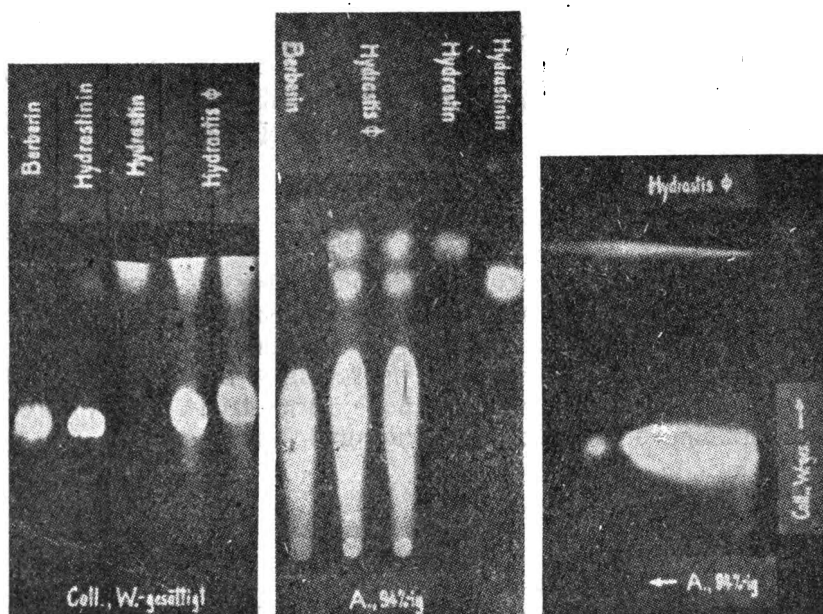
За развијање хроматограма подесни су уопште такви реактиви, који са материјама дају добро видљиве мрље. У избору подесних средстава за доказивање лежи главна тешкоћа ове иначе просте методе.

4) Ради приказивања испитивања појединих група материја дајем неке новије литературне податке. Они, које то буде интересовало, моћи ће тада лако наћи даљег потстрека.⁹⁾

За аминокиселине, историски пример за постанак ове методе, прихваћен је уопште нинхидрин као развијач¹⁰⁾, за специјалне проблеме цимталдехид растворен у метанолу¹¹⁾. Феноли, хроматографисани са смешом бутанол-бензол-вода могу се доказати са фосформолибденском киселином¹²⁾, антрахинон са магнезијумацетатом¹³⁾. Шећери се, уколико се то односи на редукујуће шећере, могу доказати редукцијом раствора сребронитрата¹⁴⁾. Финије разлике дају се постићи са анилиноксалатом, смешом анилин-фтална киселина, као и са хидрохлоридом *m*-фенилендиамина.¹⁵⁾ Доказивање дикарбонских киселина изведено је сасвим прецизно¹⁶⁾. Интересантан је и доказ деривата никотинске киселине¹⁷⁾, порфирина¹⁸⁾, ксантинских деривата¹⁹⁾, пурина²⁰⁾, глюкозида²¹⁾, сексуал-

них хормона²²) као и *NNR*-хормона²³). Постоје већ нарочито исцртне студије о хроматографском одређивању и доказивању алкалоида²⁴). И овде се за распознавање прибегло склоности ка флуоресценци поменутих материја у ултраљубичастој светлости. Ензими као амилазе, фосфатаза²⁵), као и антибиотици²⁶) испитивани су с успехом овом новом методом.

Поменућемо још, да је метода хроматографије на хартији нашла с добрим делом примену и у неорганској хемији и то при одвајању како катјона, тако и анјона.



Сл. 2

Сл. 3

Сл. 4

Овај кратак извод из новије литературе довољан је, да покаже какве је све разноврсне примене нашла већ данас ова метода.

5) Ми, с наше стране, детаљније смо се бавили одређивањем материја у лековитим биљкама помоћу хроматографије на хартији. Тако смо на пример главне материје биљке *Hydrastis canadensis* — берберин, хидрастин, хидрастинин, канадин — могли прилично детаљно да обрадимо. Приложени хроматограми (сл. 2—4) дају збирне резултате.

Сл. 2 показује хроматограм развијен са смешом колидин-вода. Сл. 3 исти хроматограм развијен са смешом етанол-вода.

Из сл. 2 види се, да берберин и хидрастин леже на истом месту. При развијању са етанолом (сл. 3) види се пак, да се у биљном

екстракту налази како хидрастин, тако и хидрастинин. Изведе ли се пак дводимензионална хроматографија, тј. хроматографише ли се у једном правцу са колидином, а у другом, окренутом за 90° са етанолом, онда се недвосмислено види, како се мрља хидрастинина издваја из мрље берберина, који се тада издужује у језичак (сл. 4). Тиме је доказано, да је мрљом берберина на сл. 2 прекривен хидрастинин, да према томе обе материје са смешом колидин-вода имају исту вредност R_f . Опширнији подаци о овим и сличним проблемима могу се наћи у оригиналном раду²⁸).

ZUSAMMENFASSUNG

DIE PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE IM DIENST DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

von

H. Erbring (Köln)

Es wird ein allgemeiner Ueberblick über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Papierchromatographie gegeben. Eine Apparatur zur serienmässigen Aufnahme von Chromatogrammen wird beschrieben. An Hand neuerer Literatur wird die erfolgreiche Anwendung der Methode demonstriert. Einige Chromatogramme pflanzlicher Zubereitungen werden gezeigt.

Литература

- 1) Dent, C. E., Biochem. J. 43, 169 (1949).
- 2) Види H. Platz, Ueber Kapillaranalyse und ihre Anwendung im pharm. Laborator. (Leipzig 1922); Schönbein—Rheinboldt у Houben-овим „Methoden“, 3. Aufl. 1, 291 (Leipzig 1925).
- 3) Goppelsroeder, F., Kolloid-Z. Bd. 4—6 (1909. 1910).
- 4) Schönbein, C. H. F., Verh. der Naturforschenden Ges.-llschaft zu Basel 1861, III, 249.
- 5) Види L. Zechmeister—L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode (Wien 1938).
- 6) Condsen, R., A. H. Gordon и A. J. P. Martin, Biochem. J. 38, 224 (1944).
- 7) Gordon, A. H., A. J. P. Martin и R. L. M. Synge, Biochem. J. 35, 91, 1358 (1941).
- 8) Zahn, H., Textil-Praxis 1951. 127.
- 9) Збирни реферати: Biochemical Soc. Symposia № 3 „Partition Chromatography“, (Cambridge 1950); F. Cramer, Monographie № 64 zu „Angew. Chem.“ и „Chemie—Ingenieur—Technik“ (Weinheim 1952), H. Hellmann, Z. für die gesamte Innere Medizin 6, 577 (1951) и E. Bayer, Arch. d. Pharmazie 285, 129 (1952).
- 10) S. Moore и W. H. Stein, J. biol. Chem. 176, 367 (1948).
- 11) Th. Wieland и L. Bauer, Angew. Chem. 63, 511 (1951).
- 12) R. F. Riley, J. Amer. Soc. 72, 5782 (1950).
- 13) S. Shibata, M. Takito и O. Tanaka, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2789 (1950).
- 14) F. Cramer, Angew. Chem 62, 73 (1950).
- 15) L. Novellie, Nature 166, 745 (1950).
- 16) M. A. Jermyn и F. A. Isherwood, Bioch. J. 44. 402 (1942) S. M. Partridge, Bioch. J. 42, 238 (1948); T. Wieland и E. Fischer, Nature, 36, 219 (1949).
- 17) B. Magasanik и E. Umbarger, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2308 (1950); J. G. Buchanan и сарадници J. Chem. Soc 53, 3162 (1950).
- 18) C. F. Huebner, Nature 167, 119 (1951)
- 18) R. Kehl и W. Stich, Z. physiol. Chem. 289,

6 (1951). 19) *Th. Wieland* и *L. Bauer* *Angew. Chem.* **63**, 511 (1951). 20) *R. M. Reguera* и *J. Asimov*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5781 (1950); *W. E. Cohn* и *C. E. Carter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4273 (1950). 21) *J. G. Buchanan* и сарадници, *J. Chem. Soc.* **50**, 3162 (1950) 22) *J. F. Nye* и сарадници *Arch Biochem.* **29**, 219 (1950); *J. M. Mc Mahon* и сарадници, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **75**, 799 (1950). 23) *R. B. Burton* и сарадници, *J. Biol. Chem.* **188**, 763 (1951). 24) *R. Munier* и *M. Macheboeuf*, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **32**, 192 (1950); *H. Erbring* и *W. Wulf*, *Kolloid. Z.* **125**, 100 (1952). 25) *K. V. Giri* и *A. Prasad*, *Nature* **167**, 859 (1951). 26) *D. H. Peterson* и *L. M. Reineke*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3598 (1950). 27) *F. H. Burstall* и сарадници, *J. Chem. Soc.* **50**, 516 (1950); *F. H. Pollard* и *J. Mc Omic*, *Endeavour* **10**, 213 (1951). 28) *H. Erbring* и *W. Wulf*, *Kolloid—Z.* **125**, 100 (1952).

Дијаграми топљења бинарних система састављених из калај-тетрабромида и неких органичких једињења

од
Н. А. Пушина

Способност стварања адитивних једињења код калај-тетрабромида знатно је слабија него код његових аналога, калај-тетрахлорида и титан-тетрахлорида. Као што је показано у једном ранијем раду¹⁾ титан-тетрахлорид ствара врло карактеристична једињења не само са аминима, већ и са фенолима, нитроједињењима, нитрилима, кетонима и др. Код калај-тетрахлорида ова способност изражена је знатно слабије, док је код калај-тетрабромида још више смањена. Калај-тетрабромид не даје једињења ни са фенолима, ни са једним од испитаних нитроједињења.

У овом раду наведени су резултати испитивања дијаграма топљења 10 бинарних система састављених с једне стране из калај-тетрабромида, а с друге стране из хинолина, азобензола, нафталина, α -нитронафталина, *o*-нитроанизола, *m*-динитробензола, фенола, *o*-нитрофенола, трихлорфенола и анхидрида фталне киселине. Проучене су, у границама могућности, пуне криве хлађења за све смеше. За оне смеше, које су се лако прехлађивале, у циљу што тачнијег одређивања температуре кристализације примењивали смо пелцовање одговарајућим кристалима. Осим тога за сваку смешу одређивали смо поред температуре кристализације и температуру топљења.

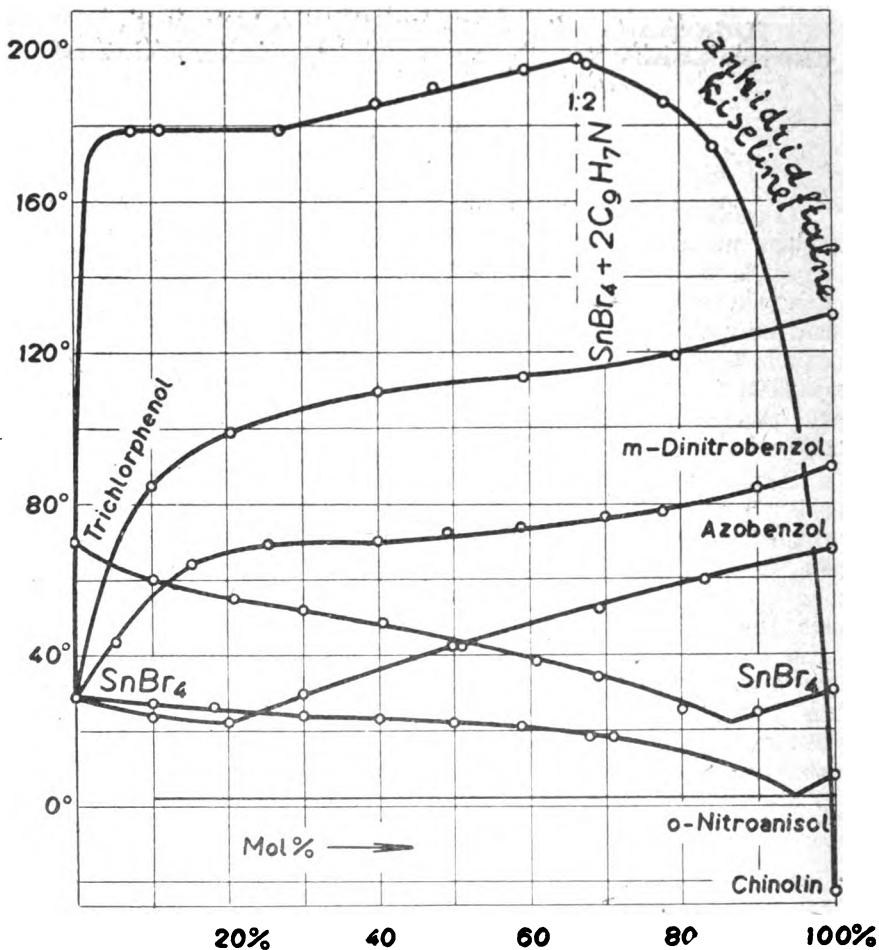
1) Систем $SnBr_4 +$ хинолин
(у сарадњи са Н. Васовићевом)

Таблица 1
 $SnBr_4 +$ хинолин

мол% хинолина	0	7,5	11	27	40	47,5	59,5	66,6	67,5	77,5	84,5	100
t_1	29,5	179	179	179	186,5	189,5	194,5	198	196	183	167	-23
t_2	29,5	29	28	27	—	—	—	—	—	—	—	—

При мешању калај-тетрабромида са хинолином излучује се велика количина топлоте и ствара се једињење које се тешко топи.

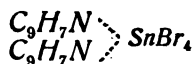
На дијаграму топљења овог система (сл. 1) опажамо две гране. Једна грана пење се стрмо од температуре топљења чистог хинолина ($-15,6^{\circ}$) и ствара оштро изражени максимум при концентрацији 66,6 мол % хинолина. Ово значи, да компоненте стварају молекулско једињење састава $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (тип 1 : 2). Настало једињење топи се на температури од 198° и аналогно је једињењу титан-тетрахлорида са хинолином, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, које су добили



Сл. 1

препаративним путем *O. C. Darmer* и *W. C. Fernelius*³⁾ и исто тако једињењима калај-тетрахлорида и калај-тетрабромида с анилином, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и $\text{SnBr}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, која су изоловали *W. Hilber* и *R. Wagner*⁴⁾ кристализацијом из раствора компонента у угљентетрахлориду и у нитробензолу.

Узимајући у обзир координациони број калаја 6 можемо молекулском једињењу калајтетрабромид-хинолин дати ову формулу:



Од максимума крива се спушта до концентрације од 27 мол % хинолина и температуре 179°. Одавде почиње друга грана, која иде хоризонтално од 73 мол % до 100 мол % калај-тетрабромида. У овом интервалу смеше се јављају у виду два течна слоја, који се међусобно не мешају и који настају при хлађењу растопљених смеша до температуре 179°. Доњи слој састоји се из калај-тетрабромида, чија се температура кристализације на 29,5° јасно опажала у интервалу од 0—40 мол % хинолина. Горњи слој садржи 73 мол % SnBr_4 и 27 мол % хинолина и претставља раствор SnBr_4 у растопљеном молекулском једињењу $\text{SnBr}_4 : 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

- 2) Систем $\text{SnBr}_4 + m$ -динитробензол:
- 3) Систем $\text{SnBr}_4 +$ анхидрид фталне киселине (у сарадњи са Л. Михајловићевом)

Таблица 2
 $\text{SnBr}_4 + m$ -динитробензол

мол% m -динитробензол	0	5	15	25,5	40	49,5	59	70	77,5	90	100
t_1	29,5	44	63,5	69	70	72	73,5	75,5	78,5	83,5	90
t_2	—	28	28	26,5	27	26	23	22	22	18	—

Таблица 3
 $\text{SnBr}_4 +$ анхидрид фталне киселине

мол% анхидрида фталне киселине	0	10	20,5	40	59,5	79,5	100
t_1	29,5	85	99	109	114	119	130
t_2	—	29	26	29,5	28,5	27,5	—

Дијаграми топљења оба система (сл. 1) слични су међусобом по томе, што се сваки од њих састоји из једне криве, која спаја тачке топљења чистих компонената. Температуру кристализације калај-тетрабромида можемо запазити у оба система на целој дужини дијаграма топљења. Одавде следи, да ни m -динитробензол, ни алдехид фталне киселине не граде са калај-тетрабромидом ни одређена молекулска једињења, ни чврсте растворе. У том погледу SnBr_4 разликује се од свог аналога TiCl_4 , који даје добро изражена једињења како са моно, тако и са динитро дериватима ароматичних једињења¹). Растворљивост у кристалној фази m -динитробензола и анхидрида фталне киселине у калај-тетрабромиду, ако и постоји, она је на сваки начин врло незнатна.

- 4) Систем $\text{SnBr}_4 +$ азобензол
- 5) Систем $\text{SnBr}_4 +$ нафталин
- 6) Систем $\text{SnBr}_4 + \alpha$ -нитронафталин

- 7) Систем SnBr_4 + фенол
 8) Систем SnBr_4 + *o*-нитрофенол
 9) Систем SnBr_4 + трихлорфенол
 10) Систем SnBr_4 + *o*-нитроанизол

(у сарадњи са Л. Михајловићевом, Н. Васовићевом и Ј. Убовићевом)

Таблица 4
 SnBr_4 + азобензол

мол% азо-бензола	0	10	20	30	50	69	83	100
t_1	29,5	24,5	22	30	42,5	52	60	68
t_2	—	—	22	20	20	18,5	17	—

Таблица 5
 SnBr_4 + нафталин

мол% нафталина	0	4	10	23	36,5	50	64,5	68,5	79	88,5	100
t_1	29,5	26,5	22	31	41	51	59	62,5	68,5	74	80
t_2	—	20	22	21	20	18,5	17	15	13	12	—

Таблица 6
 SnBr_4 + α -нитронафталин

мол% нитронафталина	0	10	20	30	40	50	58	60	70	74	89,5	100
t_1	29,5	25,5	22	28	35	41	45	46	49,5	51,5	57	60
t_2	—	20,5	21	20	20	21	20,5	—	20,5	20	17	—

Таблица 7
 SnBr_4 + фенол

мол% фенола	0	10	25	30	40	55	74,5	83,5	91	100
δ	29,5	29	28	27,5	27	25,5	29	31	34,5	41
t_2	—	—	20	21	22	25,5	23,5	20	17	—

Таблица 8
 SnBr_4 + *o*-нитрофенол

мол% нитрофенола	0	10,5	16,5	30	39,5	50,5	60	72,5	84,5	100
δ	29,5	25	22,5	21	14,5	28	32,5	36	40	15
t_2	—	—	16	18	18	17	17	16	16	—

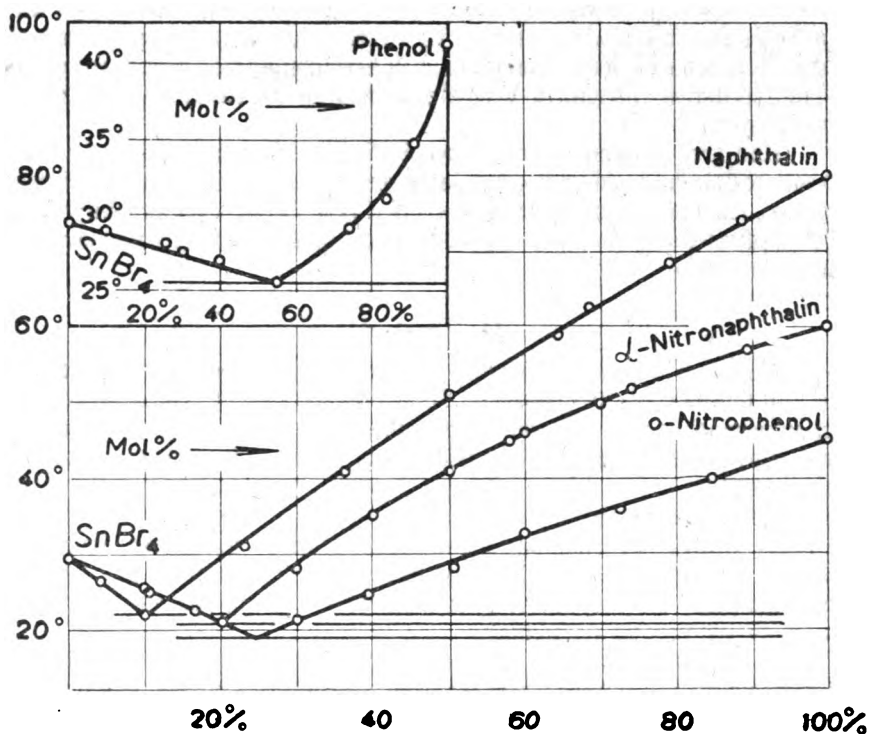
Таблица 9
 SnBr_4 + трихлорфенол

мол% трихлорфенола	0	10	20	31	39	49	59,5	70	79	90	100
t_1	29,5	24,5	25	34	39	43	47,5	51,5	55	60	65
t_2	—	22	21	21	20	20	18	17	14	—	—

Таблица 10
 $\text{SnBr}_4 + o$ -нитроанизол

мол% o -нитроанизола	0	10	18	30	40	50	59	68	71	100
t_1	30	27	27,5	24	23	22	21	20	18	8
t_2	—	—	2	-5	—	—	—	-3	—	—

Сваки дијаграм од горе набројаних 7 бинарних система састоји се из две гране (сл. 1 и 2), које се међусобно секу у еутектичкој



Сл. 2

тачки, којој одговарају следеће координате:

у систему

- SnBr_4 + азобензол: 20 мол% азобензола и 22°
- SnBr_4 + нафталин: 10 мол% нафталина и 23°
- SnBr_4 + α -нитронафталин: 20 мол% α -нитронафталина и 22°
- SnBr_4 + фенол: 55 мол% фенола и 25,5°
- SnBr_4 + o -нитрофенол: 25 мол% o -нитрофенола и 19°
- SnBr_4 + трихлорфенол: 13 мол% трихлорфенола и 22°
- SnBr_4 + o -нитроанизол: 95 мол% o -нитроанизола и +2°

Као што видимо, ни у једном од горе наведених система не опажа се ни стварање одређених једињења, као ни стварање чврстих раствора у нешто знатнијој концентрацији.

Отсуство једињења између азобензола и SnBr_4 потпуно се поклапа са отсуством једињења између азобензола, с једне стране, и SnCl_4 и SiCl_4^1), који су аналози калај-тетрабромида, с друге стране.

Боја растопљених смеша нафталина са SnBr_4 слична је боји самог брома. При хлађењу боја смеше постепено постаје све отворенија и најзад прелази у жуту. Евтектичка смеша је бледожуте боје, која на 0° изгледа готово бела.

Чињеница, да нафталин не ствара једињење са SnBr_4 , у пуној је сагласности с тиме, што таква једињења нафталин не ствара ни са SnCl_4 ни са TiCl_4^1). Изгледа, да тетрахалогениди IV групе периодног система не дају једињења с угљоводоницима, за разлику од трихалогенида елемената V групе периодног система, који их лако стварају⁵).

Као што је напред поменуто, SnBr_4 не ствара једињења ни са *o*-нитрофенолом, ни са *o*-нитроанизолом, као ни са α -нитронафталином. По томе се он разликује од SnCl_4 и TiCl_4 , који стварају карактеристична једињења жуте боје са овим и са другим нитроједињењима¹).

ИЗВОД

Методом термиске анализе испитани су 10 бинарних система састављених с једне стране из SnBr_4 , а с друге стране из хинолина, *m*-динитробензола, анхидрида фталне киселине, нафталина, α -нитронафталина, фенола, *o*-нитрофенола, трихлорфенола и *o*-нитроанизола.

Доказано је да

1) SnBr_4 ствара одређено молекулско једињење састава $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (тип 1 : 2), а у интервалу 73—100 мол% SnBr_4 при хлађењу растопљених смеша до 179° ствара два течна слоја, који се међусобно не мешају;

2) са свим осталим горе поменутиим органским једињењима SnBr_4 не ствара ни одређена једињења, ни чврсте растворе у нешто знатнијој концентрацији, већ даје само механичке смеше.

Завод за физичку хемију и електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено децембра 1948

Diagrams of Melting Points of Binary Systems of Stannic Bromide with Some Organic Compounds

by

N. A. Puchin

By the method of thermal analysis an investigation has been made of 10 binary systems composed of stannic bromide with quinoline, *m*-dinitrobenzene, phthalic anhydride, naphthalene, α -nitronaphthalene, phenol, *o*-nitrophenol, trichlorophenol and *o*-nitroanisole.

It has been proved:

1) that stannic bromide forms molecular compounds with quinoline: $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (1 : 2) and that in the interval of 73—100 mol per cent of SnBr_4 two nonmiscible layers are formed by cooling the melted mixture at 179°.

2) that with the other above mentioned organic compounds stannic bromide does not form, in any considerable concentration, either solid solutions or definite compounds, but it only forms mechanical mixtures.

The Institute of Physical Chemistry
and Elektrochemistry of the Techni-
cal Faculty — University of Belgrade

Received, Decembre 1948

Литература

1) *N. Puschin, Lj. Nikolić, A. Radojčin u. T. Voroponova*, Lieb. Ann. **551**, 259 (1942); 2) *J. Timmermans et M-me Hennaut—Roland*, Journ. chim. phys. **34**, 733 (1937). 3) *O. C. Dermer u. W. C. Fernelius*, Z. anorg. u. allg. Ch. **221**, 83 (1935), 4) *W. Hilber u. R. Wagner*, Lieb. Ann. **444**, 261 (1925). 5) *Б. Меншуткин*, Ж. Р. Ф. Х. О. **44** 1079 (1912); Изв. Петрогр. Политехн. Инст. **15**, 65, 95, 793 (1911); *Н. Пушкин и J. Кригер*, Ж. Р. Ф. Х. О. **46**, 559 (1914); *E. Vanstone*, Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 1491 (1914).

О молекулној тежини бензоеве киселине

од

Н. А. Пушина и М. Смиљанића

Познато је, да неке супстанце на разним температурама или у разним агрегатним стањима имају различиту молекулску тежину. Као класични пример за то може да послужи сумпор, чија молекулска тежина у растворима одговара формули S_8 , у стању паре на температури око 500° одговара формули S_6 , на 1000° — S_2 , док су изнад 1700° молекули сумпора једноатомни.

Али и на једној истој температури једна иста супстанца може да има различиту молекулску тежину ако је растворена у различитим растворачима. У број оваквих супстанци спада и бензоева киселина. За њу су *Nernst*¹⁾ а затим *Pound*²⁾ доказали, да су њени молекули у бензоловом раствору димерни.

Ми смо одредили криоскопском методом молекулску тежину бензоеве киселине у три растворача: у бензолу, етилендибромиду и сирћетној киселини. Као криоскопске константе узели смо за бензол број 5100, за етилендибромид 11800 а за сирћетну киселину 3900^8 .

У доле наведеној табlici (I) налазе се добијени резултати.

Таблица I

Растварач	Тежина растварача у грамама g	Тежина бензоеве киселине у грамама m	Снижење тачке мржњења растварача Δt	Криоскоп. константа K	Молек. теж. бензоев. кис. $M = \frac{Km}{\Delta t \cdot g}$
C_6H_6	26,10	1,2516	0,997 ^o	5100	245,3
C_6H_6	27,84	1,2508	0,930 ^o	5100	246,4
$C_2H_4Br_2$	62,74	0,9196	0,706 ^o	11800	245,0
CH_3COOH	34,73	1,1668	0,088 ^o	3900	121,4

Из резултата одређивања наведених у табlici I види се, да у сирћетној киселини молекули бензоеве киселине имају нормалан састав т.ј. они су једноставни и тачно одговарају формули $C_7H_6O_2$ ($M = 122$). У бензолу и етилендибромиду одређивања дају за моле-

кулску тежину бензоеве киселине двоструку вредност. У оба наведена растварача молекули бензоеве киселине су димерни и одговарају формули $(C_7H_6O_2)_2$. Наша одређивања потврдила су резултате *Nernst*-а и *Pound*-а у погледу димерности молекула бензоеве киселине у бензоловом раствору.

И з в о д

Криоскопском методом доказано је да бензоева киселина има различиту молекулску тежину ако је растворена у разним растворачима. Растворена у сирћетној киселини бензоева киселина има нормалну молекулску тежину ($M = 122$) и одговара формули $C_7H_6O_2$, док растворена у бензолу и етилендибромиду има двоструку молекулску тежину ($M = 224$) и одговара формули $(C_7H_6O_2)_2$.

Завод за физичку хемију и електрохемију Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено, децембра 1948

S U M M A R Y

On the Molecular Weight of Benzoic acid

by

N. A. Puchin and M. Smiljanić

By the cryoscopic method it has been proved, that benzoic acid possesses different molecular weights if dissolved in different solvents. In acetic acid benzoic acid has normal molecular weight ($= 122$), in benzene and ethylene dibromide the double molecular weight ($= 244$). In this case the formula of benzoic acid is $(C_7H_6O_2)_2$.

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

Received, December 1948

Литература

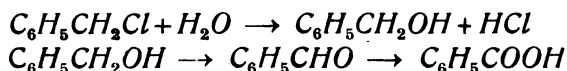
1) *W. Nernst*, Z. ph. Ch. **8**, 110 (1891); — 2) *A. W. Pound* a *J. R. Pound*, Jour. phys. Chem. **37**, 969 (1933); — 3) *F. M. Raoult*, Ann. chim. phys. (6) **2**, 66 (1884); *E. Paterno*, Gaz. chim. It. **19**, 640 (1899).

Добијање бензалдехида каталитичком хидролизом и оксидацијом бензилхлорида у парној фази. I

ОД

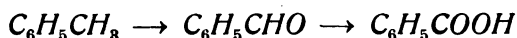
Ђорђа Димитријевића и Јована Мићића

Једновремену хидролизу и оксидацију бензилхлорида у парној фази помоћу прегрејане водене паре и ваздуха у присуству ванадијумпентоксида (V_2O_5) као катализатора извршили су први пут 1928 год. П. Шоригин, И. Кизбер и Е. Смољаникова¹). При томе се, као што и они наводе, могу очекивати следеће реакције:



Проучавајући ову реакцију са циљем да добију што бољи принос бензалдехида аутори су пошли од техничког продукта, који је садржавао 60—70% бензилхлорида (остатак је толуол).

Како међутим парцијална оксидација толуола, која у присуству V_2O_5 почиње већ на 300° С (оптимална температура 350—450° С), води до истих продуката реакције²),



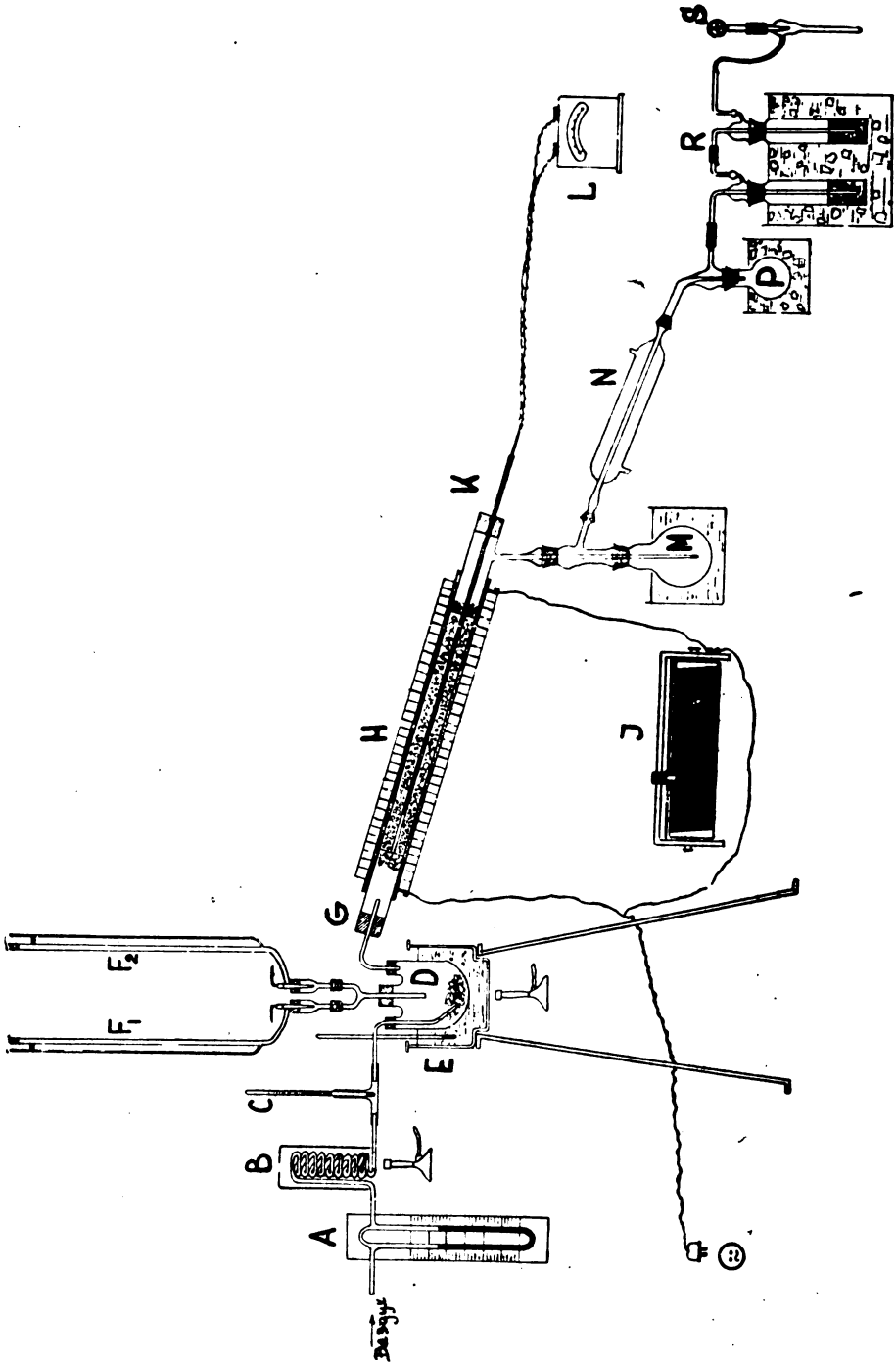
то рад са техничким бензилхлоридом, који је садржавао и до 40% толуола, није могао дати тачне податке о реакцији самог бензилхлорида.

Аутори у поменутом раду наводе само неколико најкарактеристичнијих резултата, добијених са катализатором припремљеним на различите начине, не дајући податке из којих би се добила детаљнија слика о овој реакцији. И поред напомене да ће рад бити продужен, доцније се нигде у литератури не налазе никакви нови подаци.

С тога смо сматрали да би било од интереса да испитамо исту реакцију радећи са чистим бензилхлоридом.

Апаратура и начин рада

Апаратура је дата на слици 1 и састоји се из струјомера за ваздух са живом (А), предгрејача (В), испаривача (D), реактора (G), кондензационог система од 2 балона, Liebig-овог кондензатора и 2



Сл. 1 — Схема апаратуре. — А — струјометар за ваздух, В — предгрејач, С — термометар, D — испаривач, Е — метално купатило, F_1 , F_2 — бирете, G — реактор, H — електрична пећ, I — отпорник, K — термоселеменат, L — милivolтметар, M — балон, N — кондензатор, P — балон, R — испиралике, S — водени шмрк.

испиралнице и воденог шмрка (S). Струјомер за ваздух баждарен је помоћу гасног сата. Предгрејач је направљен од бакарне цеви савијене у спиралу и обложене азбестом. Испаривач је трогрли балон запремине 250 ml у коме се налази мало стаклене вуне, а који се загрева металним купатилом са Rose-овом легуrom. Реакционе компоненте доводе се у испаривач помоћу 2 бирете (F_1 и F_2) које су, да би се остварила стална брзина довођења, модификоване тако да раде на принципу Mariote-ове боце. Реактор је цев од јенског стакла унутрашњег пречника 20 mm, дужине 80 cm; загрева се електричном пећи (H) чија се температура регулише помоћу променљивог отпорника (I). У реактору се налази слој катализатора дужине 43 cm, а на крајевима слоја су чепови од стаклене вуне. Према томе запремина каталитичке масе износи 135 cm³. Кроз средину целог слоја катализатора пролази танка цев у којој се помера термоелеманат пвожђе-константан (K) тако да се може мерити температура сваког дела слоја. У кондензационом систему балон (N) запремине 300 ml хлади се водом, други балон (P) запремине 100 ml и испиралнице са етанолом хладе се ледом.

Апаратура се пушта у рад помоћу воденог шмрка, којим се регулише брзина протока. Ваздух пролази кроз струјомер и загрева се у предгрејачу на 150° C. Загрејани ваздух улази у испаривач који се одржава на температури од 210—220° C и меша са парама бензилхлорида и воде који се одређеном брзином и у одређеном односу пуштају из бирета. Реакциона смеша одлази потом у реактор који се одржава на одређеној температури. Производи реакције кондензују се највећим делом у првом балону; остатак се хвата у другом балону и испиралницама.

Одређивање бензалдехида вршено је превођењем у адисионо једињење са натријумбисулфитом и јодометриском титрацијом вишка бисулфита³¹⁴). С обзиром да је константа дисоцијације бисулфитног једињења бензалдехида на 25° K = $1,0 \times 10^{-4}$, а на 0° још око 25 пута мања, то се под одређеним условима ово одређивање може да изведе са довољном тачношћу; грешка при одређивању износи по Kolthoff-у⁴) око 1 %.

При нашем раду употребљаван је за анализу 5%-ни раствор NaHSO₃ стабилизован додатком 10% алкохола. Према нашем искуству титар овог раствора се и поред додатка алкохола мења тако да се мора чекати најмање два дана док не постане константан.

Анализа је извођена тако да је кондензат из оба балона и испиралница разблажен алкохолом до запремине од 250 ml и за одређивање узимано по 10 ml, помешано са 10 ml раствора NaHSO₃ и остављено да стоји на леду уз чешће мућкање. Охлађеној проби, разблаженој са водом додато је 50 ml n/5 раствора јода и вишак јода титрисан је n/5 раствором натријумтисулфата. На исти начин одређиван је сваки пут и титар натријумбисулфита.

Бензоева киселина одређивана је поред соне киселине која се такође ствара при реакцији, методом неутрализације у присуству 2 индикатора. Раствор је титрисан са раствором NaOH уз метил-

оранж до неутрализације соне киселине па је затим додаван фенолфталеин и неутрализација вршена до краја. Разлика ове две вредности даје количину NaOH утрошену на неутрализацију бензоје киселине.

Справљање катализатора

Испитивано је више катализатора добијених таложењем ванадијумпентоксида на разним носачима. Као најбољи катализатор за ову реакцију показао се ванадијумпентоксид (V_2O_5) сталожен на пловућцу као носачу. У раствор амонијумметаванадата (NH_4VO_3) добијен дејством концентрованог амонијумхидроксида на $\text{V}(\text{OH})_5$ стављен је пловућац и уз стално мешање смеша је испаравана до сува на воденом купатилу. Комади пловућца, превучени жутом скрамом, сушени су потом у сушници на 110°C , а потом жарени у реактору на 400°C у струји ваздуха од $0,5\text{ l/min}$. Жарење је вршено у току 8 часова, све док комади пловућца нису добили мркоцрвену боју од издвојеног оксида. При справљању катализатора узимане су такве количине NH_4VO_3 односно $\text{V}(\text{OH})_5$ и пловућца да би се на крају добио катализатор са око 30% V_2O_5 у односу на носач.

Пре жарења у реактору може се код ових катализатора извршити и једна квалитативна проба за доказ у којој је мери катализатор сталожен на носачу. Ако се на комад носача превучен слојем амонијумметаванадата стави једна кап концентроване азотне киселине, овај се обоји црвено услед издвојеног оксида. При употреби пловућца као носача комад се хомогено обоји јако мркоцрвено.

После сваког огледа катализатор је регенерисан ради поновног коришћења. Регенерисање је извођено пропуштањем струје водене паре преко катализатора у току једног сата, а затим жарењем катализатора у струји ваздуха под истим условима као при справљању. Регенерисани катализатор задржавао је своју активност у потпуности.

Приказ и дискусија резултата

Укупно је извршено 19 огледа. Резултати огледа приказани су табеларним прегледом 1 а, б и в, и дијаграмима 1 и 2.

У првој серији огледа (1—8, таблица 1а, дијаграм 1), при константној температури од $375 \pm 5^\circ\text{C}$ и при константној брзини протицања ваздуха од $0,5\text{ l/min}$ повећавана је постепено брзина протицања бензилхлорида и то од $0,2\text{ ml/min}$ до $0,9\text{ ml/min}$. Истовремено је повећавана и брзина протицања воде од $0,4\text{ ml/min}$ до $1,8\text{ ml/min}$, тако да је однос количине бензилхлорида према количини воде у реакционој смеши био константан. Количина ваз-

Таблица 1

Редни број огледа	Температура у °C	Брзина протицања ваздуха у l/min .	Брзина протицања бензилхлорида у ml/min	Брзина протицања воде у ml/min	Однос брзине протицања бензилхлорида према брзини протицања ваздуха у ml/l	Принос бензалдехида у % од теориског	Принос бензоеве киселине у % од теориског	Укупна конверзија у %	Напомена			
a												
1	375 ± 5	0,5	0,2	0,4	0,4	35	55	90				
2			0,3	0,6	0,6	46	41	87				
3			0,4	0,8	0,8	52	31	83				
4			0,5	1,0	1,0	55	27	82				
5			0,6	1,2	1,2	65	24	89				
6			0,7	1,4	1,4	74	22	96				
7			0,8	1,6	1,6	66	18	84				
8			0,9	1,8	1,8	44	16	61				
b												
9	355 ± 5	0,5	0,7	1,4	1,4	44	16	60				
10	375 ± 5					74	22	96				
11	395 ± 5					45	30	75				
12	425 ± 5					32	37	69				
13	455 ± 5					25	41	66				
B												
14	375 ± 5	0,2	(0,20)	0,56	1,4	(17)	46	73	Вредности у заградама доби- вене су интерполацијом			
			(0,30)			(43)		(73)				
			(0,40)			(42)		(76)				
15			0,3			0,42		0,84		45	34	79
			(0,50)			(54)		(29)		(83)		
16			0,4			0,56		1,12		62	26	88
			(0,60)			(68)		(24)		(92)		
17			0,5			0,70		1,40		74	22	96
			(0,80)			(63)		(19)		(82)		
18	0,6	0,84	1,68	56	19	75						
	(0,90)	(46)	(18)	(64)								
19	0,7	0,98	1,96	33	17	50						

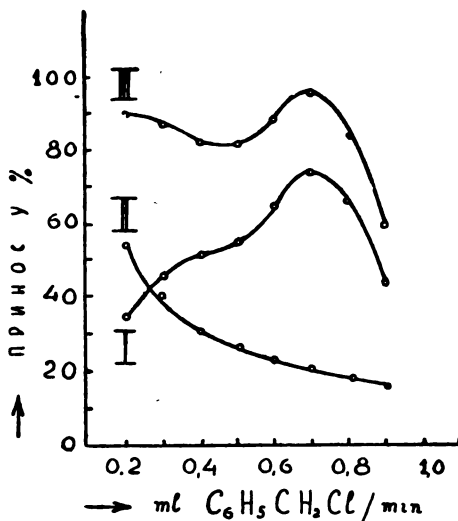
духа се међутим у односу на количину бензилхлорида стално смањивала.

Принос бензалдехида при томе најпре расте и код брзине протицања бензилхлорида од 0,7 ml/min . достиже максималну вредност од 74% од теориског, а затим опет опада. При овој оптимал-

ној брзини протицања бензилхлорида од $0,7 \text{ ml/min.}$ однос брзине протицања бензилхлорида према брзини протицања ваздуха износи $1,4 \text{ ml/l.}$ што претставља за око 50% већу количину ваздуха од стехиометриски израчунате.

Принос бензојеве киселине међутим највећи је на почетку, а затим стално опада. Процент укупне конверзије у погледу на ова два продукта достиже своју максималну вредност од 96% при

Дијаграм 1



Дијаграм 1. — Принос бензалдехида (I), принос бензојеве киселине (II) и укупна конверзија (III) у % у зависности од брзине протицања бензилхлорида у ml/min. , при константној брзини протицања ваздуха

истим условима при којима је принос бензалдехида највећи.

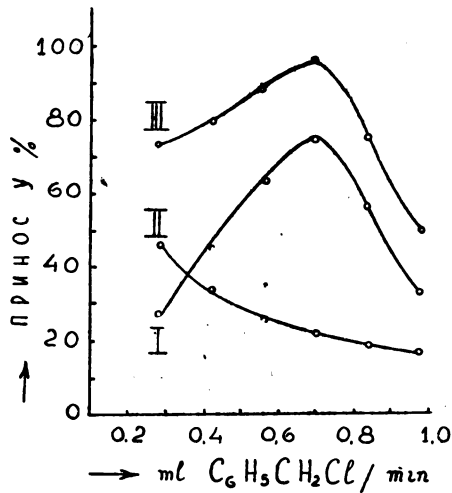
У другој серији огледа (9 — 13, таблица 1 б) одржавана је константна брзина протицања ваздуха од $0,5 \text{ l/min.}$, бензилхлорида од $0,7 \text{ ml/min.}$ и воде од $1,4 \text{ ml/min.}$, а варирана температура у границама од $355\text{—}455^\circ$. Показало се да при томе бензојеве киселине стално расте, док принос бензалдехида и укупна конверзија најпре расту, достижу максимум на температури од $375 \pm 5^\circ \text{C.}$, а затим поступно опадају. Ова вредност за оптималну температуру у складу је са налазом Шоригин-а и сарадника¹⁾, који наводе као оптималну температуру $360\text{—}380^\circ \text{C.}$

У трећој серији огледа (14—19, таблица 1 в, дијаграм 2) при константној температури од $375 \pm 5^\circ \text{C}$ повећавана је брзина протицања бензилхлорида од $0,28 \text{ ml/min.}$ до $0,98 \text{ ml/min.}$ При томе је повећавана и брзина протицања воде од $0,56 \text{ ml/min.}$ до $1,96 \text{ ml/min.}$ и брзина протицања ваздуха од $0,2$ до $0,7 \text{ l/min.}$ тако да је однос све три компоненте у реакционој смеси био константан. Количина ваздуха била је овде за око 50% већа од стехиометриски израчунате.

Као што се види из таблице и дијаграма са повећањем брзине протицања бензилхлорида принос бензоеве киселине стално опада, док принос бензалдехида почетно расте, достиже максимум код брзине од 0,7 ml/min., а затим опет опада. И овде максимални принос бензалдехида износи 74%, а максимална укупна конверзија 96%.

Огледи бр. 6, 10 и 17, изведени под истим условима, дали су идентичне резултате, што потврђује добру репродуктивност наших мерења.

Дијаграм 2



Дијаграм 2 — Принос бензалдехида (I), принос бензоеве киселине (II) и укупна конверзија (III) у % у зависности од брзине протицања бензилхлорида у ml/min. при константном односу компонената у реакционој смеси

На основу добивених резултата констатујемо да је трајање контакта поред температуре одлучујући фактор у погледу приноса бензалдехида и бензоеве киселине.

При дужем контакту оксидација води претежно до бензоеве киселине, што је и разумљиво, јер првобитно настали бензалдехид има довољно времена да се даље оксидише. Смањењем трајања контакта при сталном односу полазних компонената, повећава се укупна конверзија, а однос бензалдехида према бензоевој киселини у продукцима реакције мења се у великој мери у корист бензалдехида. Међутим при сасвим кратком контакту проценат укупне конверзије се јако смањује и то поглавито на рачун бензалдехида.

Упоредујући вредности из прве серије мерења (таблица 1 а) са вредностима добивеним интерполацијом у трећој серији мерења (таблица 1 в) видимо да је код истих брзина протицања бензилхлорида, а различитих количина ваздуха у реакционој смеси,

различит принос бензалдехида и бензоеве киселине. При томе се код мањих брзина протицања бензилхлорида при повећању количине ваздуха у односу на бензилхлорид повећава проценат укупне конверзије и то тако да се принос бензалдехида знатно повећава док се принос бензоеве киселине мало смањује.

Овај утицај односа количине ваздуха према количини бензилхлорида у реакционој смеси за разне брзине протицања бензилхлорида није систематски испитан и биће предмет нашег даљег испитивања.

И з в о д

Испитивана је реакција једновремене каталитичке хидролизе и оксидације чистог бензилхлорида у парној фази помоћу прегрејане водене паре и ваздуха. Рађено је са катализатором који садржи око 30% V_2O_5 нанесеном на пловућцу као носачу.

Испитан је утицај температуре, брзине протицања бензилхлорида уз сталан проток ваздуха, и брзине протицања бензилхлорида уз сталан однос бензилхлорида и ваздуха у реакционој смеси, на принос бензалдехида и бензоеве киселине.

Највиши принос бензалдехида од 74% од теориског уз истовремени принос од 22% бензоеве киселине, што значи 96% конверзије у погледу на ова два продукта, добивен је на температури од $375^\circ C$, при брзини протицања бензилхлорида од од $0,31 \text{ ml/cm}^3/\text{h}$ (ml бензилхлорида по cm^3 каталитичке масе на сат), брзине протицања воде од $0,5 \text{ ml/cm}^3/\text{h}$ и брзине протицања ваздуха од $0,5 \text{ l/min}$.

Београд, Техничка велика школа
Технолошки факултет
Завод за органску хемију

Примљено октобра 1951

S U M M A R Y

Preparation of Benzaldehyde by Vapor-Phase Catalytic Hydrolysis and Oxidation of Benzyl Chloride

by

Djordje Dimitrijević and Jovan Mičić

The vapor-phase catalytic hydrolysis and oxidation of benzyl chloride by superheated steam and air to produce benzaldehyde has been investigated. A catalyst containing 30 per cent V_2O_5 supported on granular pumice was used.

The effect of temperature, of the rate of benzyl chloride flow at a constant rate of air flow, and of the rate of benzyl chloride flow at a constant benzyl chloride/air ratio, on the yields of benzaldehyde and benzoic acid was measured.

The highest yield of benzaldehyde of 74 per cent was obtained at a temperature of 375° C, an hourly liquid space velocity of benzyl chloride and water of 0,31 ml/cm³/h and 0,5 ml/cm³/h, respectively, and a rate of air flow of 0,5 l/min. Under these conditions the yield of benzoic acid was 22 per cent and the total conversion 96 per cent.

Beograd, Technical University.
Faculty of Technology.
Institute of Organic Chemistry.

Received, October 1951

Литература

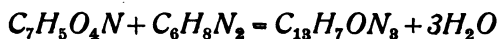
- 1) П. Шорыгин, И. Кизбер, Е. Смольяникова, Ж. прикл. хим 11, 149 (1929).
- 2) J. Walter, J. prakt. chem., N.F. 51, 107, (1895); W. G. Parks and R. W. Yula, Ind. Eng. Chem., 33, 891, (1941).
- 3) Ripper, Monatshefte f. Chemie 22, 1079, (1900).
- 4) Kolthoff - Menzel, Die Massanalyse, 2 Aufl., 1931, стр. 489.

**О отварању лактамског прстена лактама 4-[бен-
зимидазил – (2)] – пиридин-карбонске
киселине – (3)**

Од
Боривоја Бастића

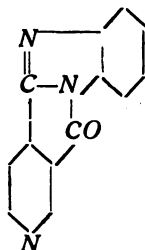
Топљењем еквимолекулских количина анхидрида фталне киселине и *о*-фенилендиамина добија се између осталог и бензоилен-бенимидазол.¹⁾ У овом једињењу, поред два бензолова прстена, постоје још друга два кондензована прстена и то један имидазол-ов прстен, и други прстен унутрашњег имида, одн. лактама одговарајуће бензоилен-бенимидазол-*о*-карбонске киселине. Овај други прстен даје се лако отворити дејством алкалија, алкохола, амонијака, анилина и фенилхидразина, дајући одговарајућа *о*-супституциона једињења бензоилен-бенимидазола.²⁾

Загревањем еквимолекулских количина хинолинске киселине и *о*-фенилендиамина *Бистрички* и *Леко*³⁾ издвојили су из реакционе смеше једињење, чија емпиријска формула одговара кондензацији једног молекула хинолинске киселине са једним молекулом *о*-фенилендиамина уз издвајање три молекула воде:



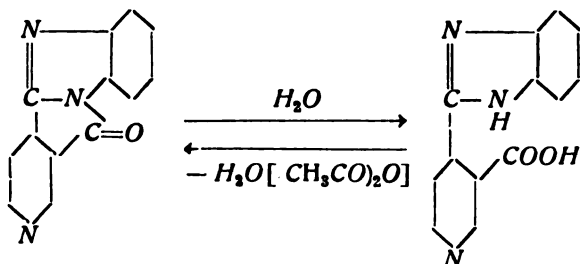
а чију су структурну формулу доказали *Леко* и *Ивковић*.⁴⁾ И у овом једињењу постоји лактамски прстен, који се даје отворити дејством алкалија, алкохола, амонијака и анилина, дајући одговарајуће *о*-супституционе деривате.

Загревањем еквимолекулских количина динхомеронске киселине и *о*-фенилендиамина *Леко* и *Бастић*⁵⁾ изоловали су из испљене масе изомер поменутог лактама:

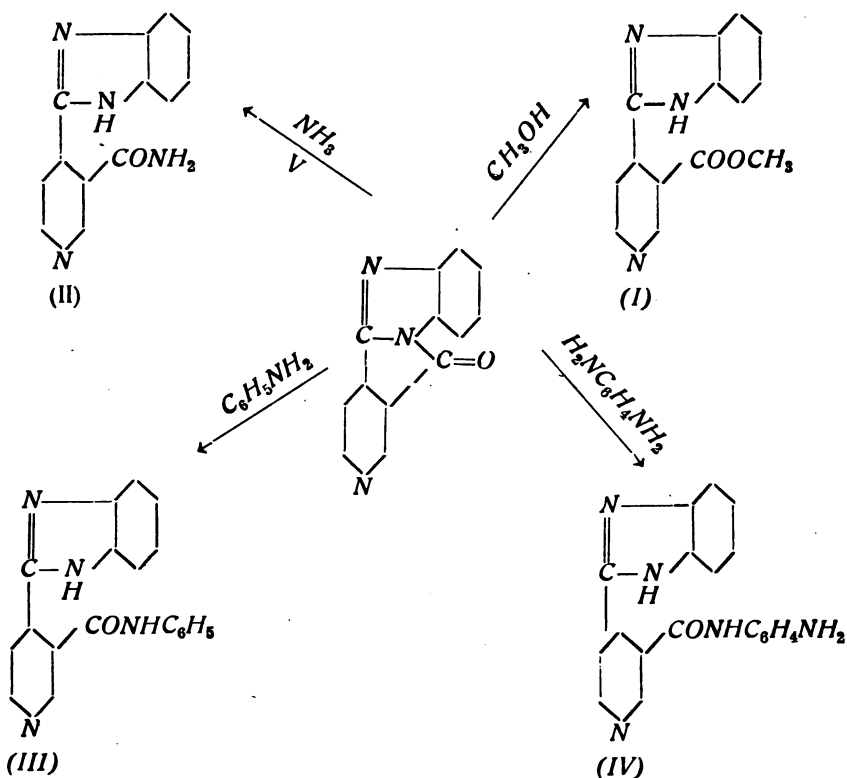


и лактамски прстен отворили дејством разблажених алкалија, при

чему постоји одговарајућа *o*-карбонска киселина, која дејством анхидрида сирћетне киселине поново прелази у лактам:



Ми смо сад покушали да лактамски прстен отворимо и другим средствима, као метил-алкохолом, амонијаком, анилином и *o*-фенилендијамином.; при том смо добили одговарајуће *o*-супституционе деривате бензимидазола:



Амид се ствара већ на хладно, чим се на лактам дејствује концентрованим амонијаком. Стварање анилида и естра дешава се тек при загревању, исто као и стварање саме киселине, а аминоанилид може да се добије, тек ако се лактам загрева више часова

у бензоловом раствору са вишком *o*-фенилендиаминa, у коме се исти не раствара.

Посматрајући процес топљења аминоканилида у капилари, могло се запазити, да супстанца убрзо, пошто се истопила, поново очврсне на температури, која је нешто виша од њене тачке топљења (241—243°) и да се онда топи тек на 325°.

Експериментални део

Метилестар 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3). 0,2 gr лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3) загрева се око пола часа са 5 ml апсолутног метилалкохола, све док се жуто обојени кристали лактама не растворе, а сам раствор не обезбоји. Тада се дода још 20—25 ml алкохола и прокува са коштаном угљем. Оцеђени раствор се испари на трећину првобитне запремине и разблажи са 50 ml воде. Ускоро се по охлађењу издвајају бели игличасти кристали естра. Прекристалисани из разблаженог метилалкохола топе се на 127°. Принос око 80% од теориског.

Дужим загревањем естра изнад његове тачке топљења издваја се метилалкохол и поново се ствара жуто обојени лактам.

0,0197 gr супстанце дало је 3,22 ml N_2 (753 mm Hg, $t = 20^\circ$).

За $C_{17}H_{11}O_2N_8$ израчунато 16,60%, нађено 16,54% N_2 .

Амид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3). 0,2 gr лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3) стави се у 4—5 ml концентрованог амонијака. После неколико минута мућкања жути кристали лактама прелазе у беле кристале амида. Кристали се оцеде, оперу и осуше. Прекристалисани из нитробензола и опрани добро етром топе се на 269—270°. Принос скоро квантитативан.

Амид се не раствара у води као ни у обичним растварачима: етру, алкохолу, бензолу и ацетону, али се добро раствара у сирћетној киселини и минералним киселинама.

0,0168 gr супстанце дало је 3,44 ml N_2 (748 mm Hg, $t = 22^\circ$).

За $C_{18}H_{10}ON_4$ израчунато 23, 52% N_2 , нађено 23, 32% N_2 .

Анид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3). 0,7 gr лактама загрева се до кључања неколико минута са 5 ml анилина, док се све не раствори. Тада се охлађеном раствору додаје етар, који одмах таложи густе кристалне агрегате анилида. Бели игличасти кристали добивени прекристалисавањем из анилина и добро опрани етром топе се (уз разлагање) на 271—272°. Принос је добар.

Анилид се не раствара у води, као ни у обичним растварачима: етру, алкохолу, бензолу и ацетону. Раствара се у анилину, из кога после дуго времена кристалише.

0,0173 gr супстанце дало је 2,70 ml N_2 (721 mm Hg, $t = 21,5^\circ$)
За $C_{19}H_{14}ON_4$ израчунато 17,84% N_2 , нађено 17,89% N_2 .

2-Аминоанилид 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин карбонске киселине (3). 0,42 gr лактама и 2,5 gr о-фенилендиаминa растворе се на топло, сваки за се, у бензолу, оба се раствора помешају и кувају 4—5 часова са усправљеним кондензатором. При томе се издваја жућкасти талог, који се оцеди и испере бензолом. Добијено 0,6 gr.

Једињење је растворно у анилину из којег се додавањем етра талози у облику карактеристичних белих лоптастих кристалних агрегата. Тачка топљења ових кристала прекристалисаних из велике количине алкохола износи 241—243°.

Једињење је нерастворно у води као и у обичним растварачима: етру, бензолу и ацетону. Раствара се у анилину (одакле врло тешко кристалише) као и у врло великој количини алкохола.

0,0195 gr супстанце дало је 3,74% N_2 (748 mm Hg, $t = 24^\circ$).
За $C_{19}H_{16}N_2O$ израчунато 21,94% N_2 , нађено 21,70% N_2 .

ИЗВОД

Отворен је лактамски прстен лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3) дејством алкохола, амонијака, анилина и о-фенилендиаминa и добијени су метилестар, амид, анилид, аминоанилид одговарајуће бензимидазил-пиридин-карбонске киселине.

Техничка велика школа у Београду
Технолошки факултет
Завод за Органску хемију

Примљено августа 1951

S U M M A R Y

On the Opening of the Lactam Ring of 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid

by

Borivoyé Bastić

By the action of methanol, ammonia, aniline and o-phenylene diamine the lactam ring of 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid can be opened. In this way we obtained:

- 1) the methyl ester of the acid (I) m. p. 127°
- 2) the amide of the acid (II), m. p. 269—270°
- 3) the anilide of the acid (III), m. p. 271—272°
- 4) the o-amino-anilide of the acid (IV) m. p. 241—143°

Faculty of Technology, Belgrade
Institute for Organic Chemistry

Received, August 1951

Литература

- 1) *Wetter*, Diss. Basel (1902); *H. Lieb*, M. **39**, 873 (1919); *Bistrzycki* и *Lecco*, *Helv. Chim. Ac.* **4**, 427 (1921). 2) *Helv. Chim. Ac.* **4**, 428-429 (1921).
- 3) *Helv. Chim. Ac.* **4**, 432 (1921). 4) Гл. хем. друштва, Београд **1**, 5 (1930).
- 5) Гл. хем. друштва, **16**, 175 (1951). 6) Гл. хем. друштва, Београд, **17** 67 (1952).

Прослава седамдесетпетогодишњице Америчког хемиског друштва, XII-ти Међународни конгрес за чисту и примењену хемију и XVI-та Међународна конференција за чисту и примењену хемију *)

Од 3 до 15 септембра о. г. (1951) одржане су три велике међународне манифестације из области хемије: прослава 75-годишњице Америчког хемиског друштва (од 3—7 септ.) у Њујорку, XII-ти Међународни конгрес за чисту и примењену хемију у Њујорку (од 9—13 септ.) и XVI-та Међународна конференција у Њујорку (8 и 9 септ.) и Вашингтону (14 и 15 септ.). Ова три скупа претстављали су заиста досада највиши збор хемичара што је икада одржан и јединствен у анаљима науке уопште, па је с правом назват *Светски хемиски конклав*.

У оквиру Конгреса одржан је и кратак састанак секретара хемиских друштава, а у Вашингтону чланови Уније узели су учешћа у прослави педесетогодишњице Националног бироа за стандарде.

Конклав је званично почео 3-ег септембра после подне посвећивањем комеморативне плоче на Вашингтоновом скверу (Washington Square), на згради у којој је основано Америчко хемиско друштво.

Пре него што будемо приказали саму свечаност и рад о прослави 75-тогодишњице рећи ћемо неколико речи о самом Америчком хемиском друштву.

Америчко хемиско друштво основано је 6-ог априла 1876 г. При оснивању оно је бројило тридесет и пет чланова, а сада их има око 66.000 од којих нешто више од једне четвртине, 16.000 хемиских инжињера. Заиста његови оснивачи нису могли ни сањати да ће тај број толико порастати за овако кратко време као што нису могли ни замислити напредак хемије, који је реализован за релативно кратак временски размак, у читавом свету, а специјално у Сједињеним Америчким Државама. Тако је 1901 г. претсказивао да ће Америчко хемиско друштво о својој стогодишњици, тј. 1976 год., имати 10.000 чланова, а оно је имало тај број 1917 год.!

*) Овај извештај саопштен је на редовном састанку Српског хемиског друштва, који је одржан 5 новембра 1951 године.

Развитак Америчког хемиског друштва ишао је упоредо с развитком хемије, нарочито с развитком хемије у Сједињеним Америчким Државама. Период од његова оснивања може се поделити на три подједнаке етапе које се поклапају с његовом двадесетпетогодишњицом (или *сребрним јубилејом*), педесетогодишњицом (или *златним јубилејом*) и седамдесетпетогодишњицом (или *дијамантским јубилејом*).

Све до почетка Првог светског рата у Сједињене Америчке Државе увожене су из Немачке хемикалије, боје, лекови и други хемиски производи. Тако исто већина америчких младих хемичара васпитавала се на европским универзитетима или је по завршетку студија ишла ради усавршавања на те универзитете. У току Првог светског рата као и између оба светска рата америчка хемиска индустрија почиње нагло да се развија; постаје снажна и производи не само за своје унутрашње потребе већ и за извоз, а млади хемичари довршавају своје више образовање у земљи. После Другог светског рата, хемиска индустрија у Сједињеним Америчким Државама је једна од најмоћнијих и заузима прво место. Тако је напр. за 1951 год. планиран утрошак капитала од 2,140.000.000 долара, капитал већи ма од које друге групе за производњу; он је за 795.000.000 долара виши него за челик који јој је најближи такмац! (Сједињене Америчке Државе производе сада око 130,000.000 тона челика, а целокупна светска производња је 180,000.000 тона). Сада страни студенти често долазе ради даљег усавршавања у Сједињене Америчке Државе.

Пре пола века хемичар је у фабрици био неутледна и недовољно плаћена личност која је с пипетом у руци вршила извезбане анализе. Данас, насупрот томе, сматра се, према *M. C. Whitaker*-у да „типично истраживачка организација у једној напредној и добро разгранатој компанији треба да има око 550 хемичара, 60 физичара, 80 инжењера, 75 биолога, 20 металургиста, пет хирурга, 450 техничара и 400 нетехничких службеника — укупно 1640“.

Раније на главним положајима у хемској индустрији — председници и потпредседници хемиских компанија — нису били или веома ретко хемичари или хемиски инжењери. Данас највећи део персонала на тим местима има хемиско васпитање: хемичар или хемиски инжењер (*I. G. Farbenindustrie* у Немачкој имало је за председнике стално истакнуте хемичаре: *Caro*, *Duisberg* и др.).

Таквом преокрету и развоју у хемији и хемиској индустрији у Северној Америци допринело је много, ако не и све, Америчко хемиско друштво, јер су хемичари и хемиски инжењери који раде и стварају у фабрикама и научним лабораторијама његови чланови.

За развитак и напредак хемије у овој земљи велику су улогу одиграле публикације Америчког хемиског друштва. Дугогодишњи и заслужни секретар Америчког хемиског друштва био је *Charles L. Parsons* (од 1-ог септ. 1907 г. до краја 1945 год.) Речено је да би он на питање: „Ко заједно одржава Америчко хемиско друштво?“ одговорио са две речи: *Chemical Abstracts*.

Да би се у данашње доба увидела важност кратких извода из свих радова у области хемије може послужити ово.

Либиг је средином деветнаестог века рекао једном свом студенту: „Морате се убити читајући да би данас нешто сазнали у хемији“. За *Либига* се каже да је читао сваки рад који је публикован из хемије, што је тада и било могућно, али што је сада немогућно. Израчунато је да би човек који би се решио да чита све што се публикује из неке основне науке — читајући све радове потпуно нормалним темпом — не задржавајући се да их разуме или асимилије, па ако би то радио по цео дан и сваки дан, онда би на крају сваке године заостајао за десет година у своме читању! Отуда важност и потреба за кратким рефератима и изводима (abstracts).

Свеска *Chemical Abstracts* за 1950 год. садржи 57.559 извода из радова и штампана је на 5.592 стране! Амерички хемиски апстракти од самог почетка нису правили разлику између чисте и примењене хемије, већ су давали изводе из једне и друге области. *Chemisches Zentralblatt* у почетку (1830 г.) није давао изводе из примењене хемије, већ је то учинио много доцније (1919), а енглески *British Chemical Abstracts* тек од 1926 год.

Три године после свога оснивања (1879), Америчко хемиско друштво је покренуло свој часопис *Journal of the American Chemical Society* (журнал Америчког хемиског друштва). Његов тираж је сада 17.000 примерака и стаје шест долара годишње за чланове и дванаест долара за нечланове. Часопис излази месечно и публикује сваки нов прилог хемији у облику рада (»paper«), затим доноси белешке (»notes«) и саопштења уреднику (*Communications to the Editor*). Обе ове врсте су у ствари мали радови који се у том облику објављују, најчешће ради приоритета у открићу и брзине у саопштењу.

Радови се примају од свакога ма из које земље, само ако рад даје неки нов прилог науци и ако је добро изложен и састављен. Сваки рад шаље се референту и кад се добије повољан извештај, онда се такав рад штампа онако како је поднесен, иначе, рад се шаље другом, па често и трећем референту. Напомене свију референата шаљу се уреднику који их (пошто се с њима сагласи ако је потребно) шаље аутору. Каткада се дешава дугачка преписка пре него што рад добије коначан облик за публикацију. Према статистици из 1941 год. од 1.300 поднетих радова: 34% примљено је без измене, 11% претрпело је мање промене или су дате сутестије, 46% враћено је ауторима ради велике ревизије или скраћивања или ради обојег; а 9% било је потпуно одбијено, тј. 91% од рукописа примљено је за публикацију. Или претстављајући то друкчије: од објављених рукописа преко половине требало је знатно ревидирати пре него што би се примило за штампу. Откако је рад примљен па док се не објави обично протекне осам месеци.

Према једном мишљењу журнал Америчког хемиског друштва је сада „највећи, најраспрострањенији, најјевтинији и најбољи периодични истраживачки часопис из чисте хемије у свету“.

Друга важна издања Америчког хемиског друштва су (сем журнала и хемиских апстраката): *Journal of Industrial and Engi-*

neering Chemistry, J. of Analytical Chemistry, Chemical and Engineering News, затим монографије (*ACS Monographs*) од којих је досад изишло око 111 свезака, *Chemical Reviews, Journal of Physical and Colloid Chemistry, Journal of Chemical Education, Rubber Chemistry and Technologie*.

Само друштво подељено је на двадесет научних група и 139 локалних секција. Сваке године се одржавају два национална састанка.

Таква моћна и угледна организација као што је Америчко хемиско друштво учинила је све да ова вишеструка научна и међународна манифестација испадне што боље у сваком погледу. Све је било припремљено и добро организовано. Ништа није пропуштено ни заборављено. Сами приређивачи тако рећи нису се видели, а све је функционисало као што је предвиђено.

Свечаностима је требало да присуствује претседник републике *Truman*, али он је морао да отпутује у Санфранциско на потписивање уговора о миру с Јапаном, а његова честитка саопштена је на почетку свечаности.

Претседник града Њујорка прогласио је ту недељу, као недељу националне хемије, *хемиском недељом*.

Влада је издала специјалне поштанске марке с амблемима Америчког хемиског друштва које су штампане у 110,000.000 примерака.

Парола Америчког хемиског друштва при прослави своје седамдесетогодишњице („дијамантског јубилеја“): „Хемија — кључ за бољи живот“ објављивана је електричним рекламама на великим зградама, железничким станицама, трговима, хемиским фабрикама, дућанима.... потсећајући становнике Њујорка на важност и улогу хемије у свакодневном животу и у економском напретку и богатству читаве земље.

Најзад, велики публицитет дат је преко радија и штампе, предавањима по школама, изложбама по индустријским центрима и другим приватним и јавним установама.

Као што је поменуто, прослава Дијамантског јубилеја Америчког хемиског друштва отпочела је 3 септембра. Ми смо стигли 4 септембра после подне а тек смо од 5 септембра могли присуствовати предвиђеном програму, пошто смо се претходно пријавили и добили значке за све три манифестације, као и позиве, програме, информације и све оно што је било у вези са Светским хемиским конклавом.

Сем мене, као делегати наше земље били су: д-р *Рихард Подхорски*, професор Техничког факултета и д-р *Божо Тежак*, проф. Природословног факултета Универзитета у Загребу, а нешто доцније стигао је и д-р *А. Петерлин*, професор Универзитета у Љубљани.

Свечана седница Дијамантског јубилеја Америчког хемиског друштва одржана је 5-ог септембра у 2.30 сата после подне у 71 st. Regiment Armory.

Ту је претседнику Америчког хемиског друштва *Фурману* 41 делегат, који су претстављали друштва 38 нација*) и 77 делегата домаћих удружења и друштава, предавало своје адресе, честитке и поздраве. Делегати су били одевени у академским тогама (дресовима) и страни делегати су стајали на десној, а домаћи на левој страни. *Hermann Mark* је прозивао сваког делегата наводећи друштво и земљу које претставља. Делегат је прилазио претседнику *Фурману*, поздрављао се с њим и предавао му адресу. Секретар Друштва *A. Emery* стављао је адресе у нарочиту оставу за чување. Адресу Српског хемиског друштва, Хрватског хемиског друштва и честитку Савеза друштва инжињера и техничара предао је д-р *Божо Тежак*, јер је раније за ову прославу био пријављен само један делегат. Текст наше адресе гласи:

1876 — 1951

Српско Хемиско Друштво срдечно честита седамдесетпетогодишњицу Америчком Хемиском Друштву.

Америчко Хемиско Друштво у протеклом периоду од свог оснивања извршило је не само важно дело организације хемиског рада, развијања и ширења хемиске мисли, већ је постигло велике успехе у свим областима хемиског истраживања.

Америчко Хемиско Друштво дало је крупан прилог у развоју индустрије. Хемиска индустрија која се нагло и до неслуђених размера развила у Сједињеним Америчким Државама дело је у првом реду америчких хемичара.

Америчко Хемиско Друштво својим узорним публикацијама из чисте и примењене хемије унапређивало је и стимулирало хемиску науку не само у Сједињеним Америчким Државама него и у целом свету.

Српско Хемиско Друштво, свесно великог значаја који хемија има за духовну и материјалну културу човечанства, високо цени досадашње напоре и постигнуте резултате Америчког Хемиског Друштва.

Српско Хемиско Друштво је уверено да ће Америчко Хемиско Друштво и даље радити са још већим успехом на унапређењу хемије као универзалне науке, на развијању индустрије и на ширењу опште хемиске културе.

Месеца августа 1951 год.
у Београду

Претседник:
(А. М. Лео)

Потпретседник:
(В. М. Мићовић).

*) Земље чији су делегати били заступљени: Аргентина, Аустралија, Аустрија, Белгија, Боливија, Бразилија, Канада, Чиле, Колумбија, Коста Рика, Куба, Данска, Енглеска, Финска, Француска, Немачка, Грчка, Гватемала, Индија, Ирска, Израил, Италија, Јапан, Мексико, Холандска, Нови Зеланд, Норвешка, Парагвај, Перу, Филипини, Јужна Африка, Шпанија, Шведска, Швајцарска, Турска, Венецуела, Југо-славија.

Енглески текст адресе написан је на пергаментној хартији и украшен иницијалима у боји из Мирослављева еванђеља.

Пре предаје адреса делегате и посетиоце је поздравио председник АХД *Фурман*. Честитање Друштву у име страних делегата изразио је енглески хемичар *Sir Eric Rideal*, а на крају церемоније одржао је говор („адресу дијамантоког јубилеја“) *J. V. Conat*, ректор Универзитета *Harvard* и почасни председник XII Међународног конгреса.

Увече је био банкет у једном од највећих и најлуксузнијих хотела у Њујорку, *Waldorf — Astoria*. На банкету је присуствовало близу 3.000 лица. Подијум на коме су у четири реда седели гости и истакнути претставници био је окићен великом плавом и белом заставом, амблемом Уједињених нација, а изнад ње у облику дуге биле су поређане заставе свију народа. Они учесници који нису имали места у сали седели су на балконима и у бочним одељењима, у којима су били намештени телевизиски пријемници тако да су могли све чути и видети.

На банкету су говорили *Ch. A. Thomas*, Председник одбора директора Друштва, који је претстављао говорнике, *C. E. K. Mees*, научни сарадник *E. Kodak Co* и *A. W. Barkley*, потпредседник Сједињених Америчких Држава. Претседавао је *Фурман* председник Друштва.

Програм је почео националном химном коју је певала *Miss R. Stevens* из *Metropolitan* Опере. Она је доцније отпевала једну арију из Кармена, једну из Самсон и Далиле као и две друге. При крају банкета изнесен је на сто опромни колач (торта) са 75 упаљених свећа и са истакнутим бројем 75.*) Колач су, према обичају, расекли на троје председник Америчког хемиског друштва *Фурман* и потпредседник Сједињених Америчких Држава *Barkley*, па је исто тако брзо ишчезао као што се и појавио.

Америчко хемиско друштво при прослави „дијамантоког јубилеја“ одржало је свој 120-ти састанак на коме су саопштавани радови домаћих и страних научника.

Друштво је подељено на двадесет научних група које су поређане азбучним редом (наравно у преводу тај распоред није према нашој азбуци) и то: 1) агрикултурна хемија и хемија животињских намирница, 2) аналитична хемија, 3) биолошка хемија, 4) хемија целулозе, 5) хемиско васпитање, 6) хемиска литература, 7) колоидна хемија, 8) хемија вештачких ђубрива, 9) хемија гаса и горива, 10) историја хемије 11) индустријска и инжињерска хемија, 12) медицинска хемија, 13) органска хемија, 14) хемија лакова, фирниса и пластичних маса, 15) хемија петролеја, 16) физика и неорганска хемија, 17) хемија полимера, 18) хемија каучука, 19) хемија шећера, 20) хемија воде, прљавих индустријских вода и хигијене.

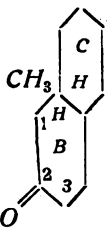
*) У многим западним земљама је обичај да се о рођендану износи колач (торта) с оноликим бројем свећа колико дотична личност навршава година тога дана. Америчко хемиско друштво прослављало је свој 75-ти „рођендан“.

Број радова који је саопштен врло је велики. Он износи око седам стотина, а обухваћени су у осамдесет симпозијума. Свака група имала је по неколико симпозијума, а неке блиске групе имале су заједничке симпозијуме. Тако на пр. група за органску хемију имала је ове симпозијуме: 1) симпозијум о индустријској органској хемији, 2) симпозијум о једињењима с великим бројем угљеникових атома у прстену, 3) симпозијум о алкалоидима, 4) симпозијум о хемији ацетилена, 5) симпозијум о парцијалној синтези стероида (заједно с групом за медицинску хемију), 6) симпозијум о тоталној синтези стероида, 7) симпозијум о механизму реакције. Рад је почињао у 9 часова пре подне и завршавао се између 11 и 12 ч. и после подне од 2—5 ч. За свако саопштење било је одређено време које се није могло прекорачавати и кретало се просечно од 30 до 60 минута.

Ми ћемо овде, примера ради, поменути неколико значајних радова чијем смо саопштењу присуствовали.

У групи за органску хемију један од најинтересантнијих симпозијума био је симпозијум о тоталној синтези стероида јер су о томе говорили најистакнутији радници на том подручју. Ми ћемо додирнути укратко два најважнија рада из те области.

Sir Robert Robinson (Оксфорд, Енглеска) говорио је о тоталној синтези *епиандростерона*. Радове у овом домену *Robinson* је почео још 1932 и он је при овој синтези пошао од прстенова *B* и *C*, па је затим наградио прво прстен *D* и најзад *A* или обрнуто прво прстен *A* па најзад прстен *D*. Као полазна супстанца служе β -нафталинови деривати који хидрогенизацијом дају β -декалоне. Из β -транс-декалона низом реакција је добио 1-метил-транс-2-декалон:

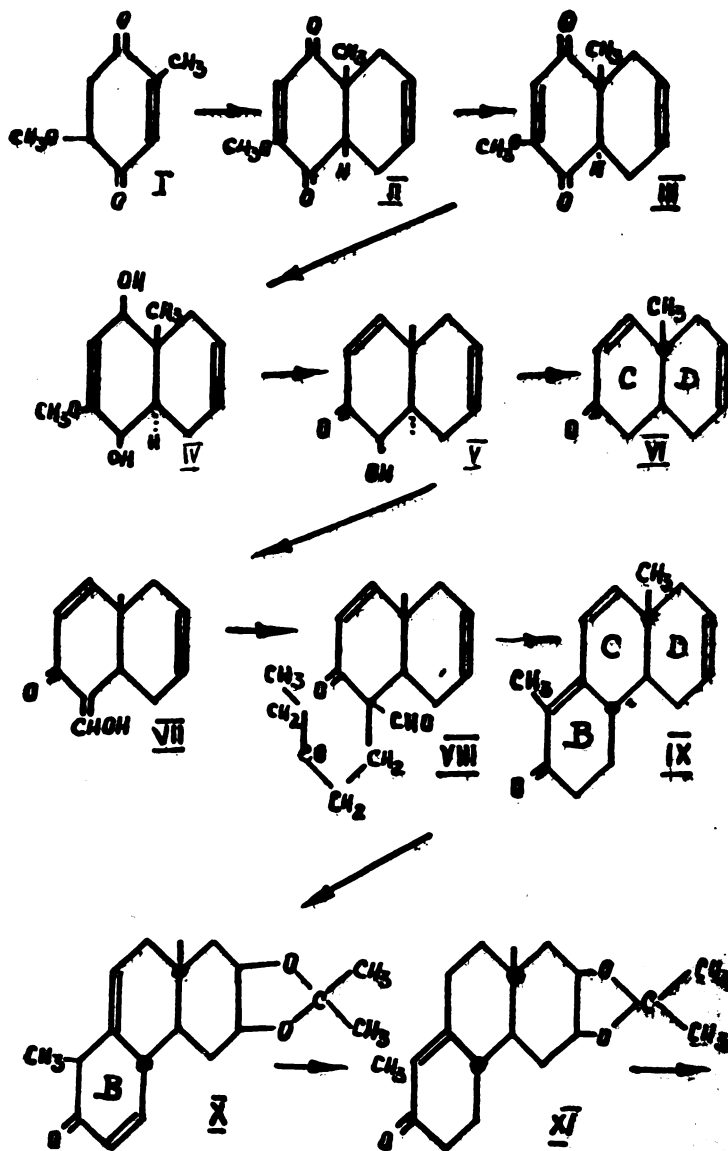


Из ове супстанце прво је наградио трициклични кетон с *D* прстеном, па најзад прстен *A*. — Професор *Robinson* је нагласио да ова и сличне синтезе још су неизводљиве за практичну примену.

R. B. Woodward (Harvard — Универзитет, Сједињене Америчке Државе) пошао је при својој синтези обрнутим путем од својих претходника: од прстена *DC*, при чему је прстен *D* у почетку био шесточлани који је најзад претворио у петочлани, дакле $DC \rightarrow B \rightarrow A$.

Као полазна супстанца била је 5-метокси-толу-хинон (I) који са бутатиеном даје *cis*-1,4-дикето--2-метокси-4-а-метил-хексахидронафталин (II) који се лако изомеризује у *trans*-изомер (III) дејством киселина на алкални раствор. Редукцијом помоћу $LiAlH_4$ кето-групе се претварају у хидроксилне (IV); дејством разбл. минералне киселине хидроксилна група у положају 4 елиминује се, а енолна метокси-група у положају 2 претвара се у кето-групу (V), одакле се дејством цинка и сирћетне киселине елиминује хидроксилна група из положаја 1 и добива се *trans*-бициклични кетон (VI).

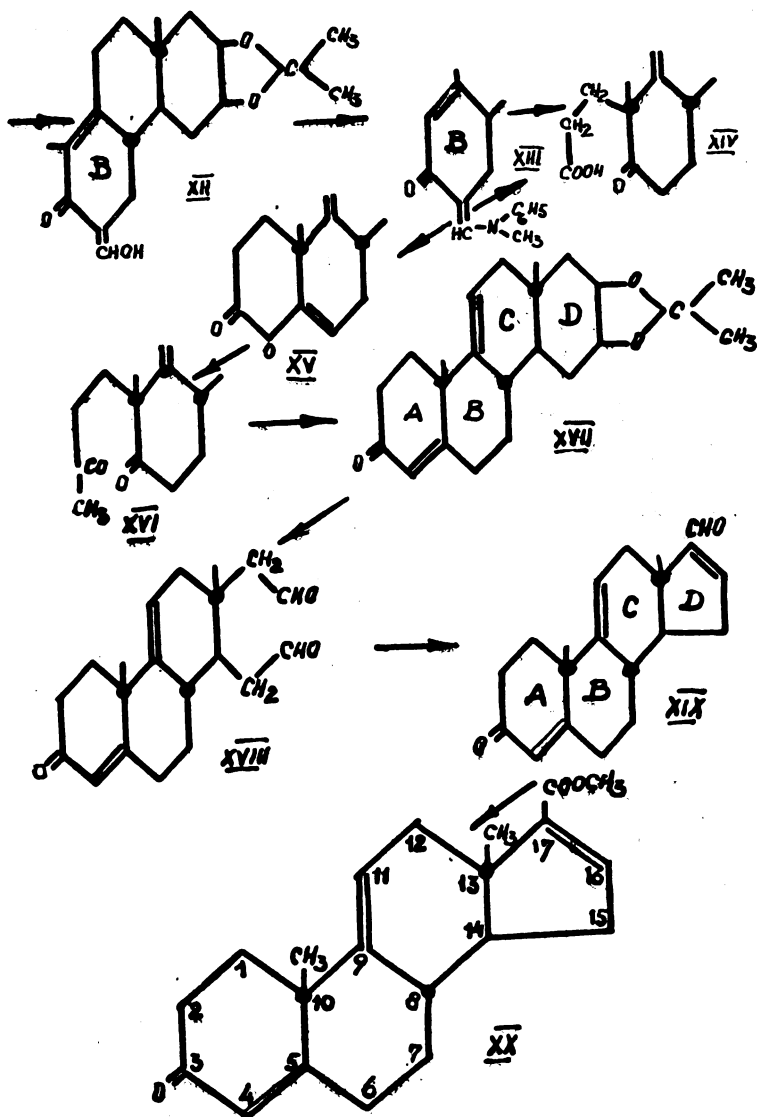
Овај кетон се претвара у оксметилен (формил) — кетон (VII) који се кондензује с етил-винил-кетонем у присуству калијум-терц. бутилата дајући (VIII). Циклизацијом у алкалном раствору



добива се трициклични кетон (IX). Дејством осмијум-тетроксида добива се гликол чије се две хидроксилене групе блокирају при чему се добива изопропилиден-дериват (X). Парцијалном хидрогениза-

цијом помоћу паладијума двогуба веза у прстену С претвара се у просту, те се добива незасићени кетон (XI).

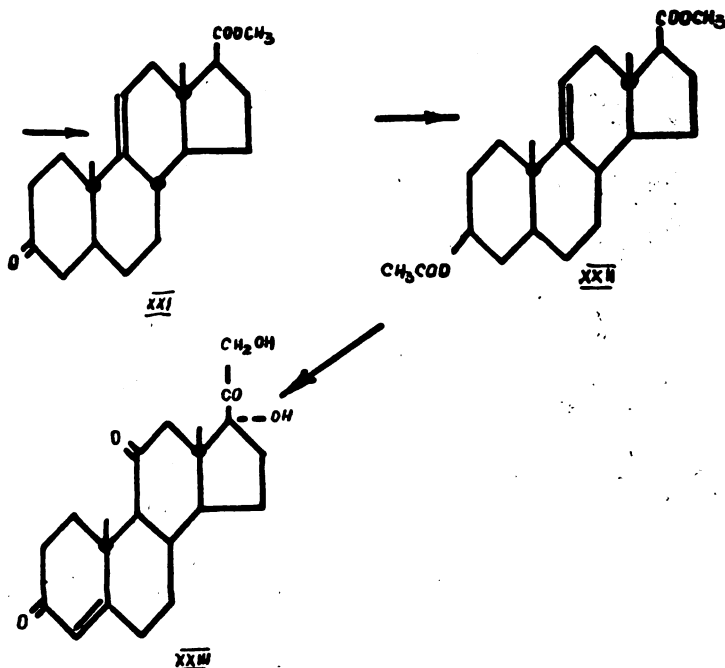
Положај 3 незасићеног кетона је прво блокиран претварајући га у оксиметилен (формил-)једињење (XII) које се помоћу метил-анилина стабилизује у метил-анилин-метилен-дериват (XIII). Кон-



дензацијом са акрило-нитрилом, при чему се врши померање двогубе везе, и сапонификацијом добијеног производа, постаје кетокиселина (XIV) која са анхидридом сирћетне киселине гради кето-

лактон (XV). Дејством метил-магнезијум бромида добива се дикетон (XVI) и овај дејством алкалија затвара прстен A који има кето-групу у положају 3 и двогубу везу у положају 4, 5 (XVII). Када се блокиране хидроксилне групе ослободе па тако добивени гликол оксидује перјодном киселином постаје диалдехид (XVIII) који при циклизацији даје поглавито алдехид (XIX), и овај оксидацијом и екстерификацијом метил-естар кето-киселина (XX): метилестар *dl*-3-кето- $\Delta^{4,9}$ (¹¹), ¹⁶ етиохолатриенске киселине.

Редукијом помоћу натријум-борхидрида кетогрупа у положају 3 редукована је у алкохолну групу, па је тај производ помоћу дигитонина разложен у оптичке антипode. *D*-облик је оксидовао по *Orrepaueg*-у и добио *D*-облик кетокиселине (XX). Хидрогени-



зацијом помоћу паладијума хидрогенизују се двогубе везе у положају 4, 5 и 16, 17 те се добива смеша нормалног и алоизомера (XXI). Редукијом помоћу натријум-борхидрида добивају се 3- α -окси- и 3- β -окси- Δ^9 (¹¹) етиохоленат, одакле се дигитонином таложи β -изомер, а из раствора се добива α -изомер, чији је ацетил-дериват (XXII) био идентичан с аутентичном супстанцом. Од ове супстанце, која је добивена из природних производа, већ раније била је извршена парцијална синтеза *кортизона* (XXIII). Аутор је то учинио и са своје стране реализујући тако тоталну синтезу *кортизона*.

Woodward је на крају изјавио да је ова синтеза само лабораториска, а да је врло далеко од практичног синтетичног добињања у индустрији.

У заједничком симпозијуму групе за биохемију и хемију полимера *Dr. Sanger* (Кембриџ, Енглеска) саопштио је резултате својих значајних истраживања о структури инсулина.

Откако је инсулин пронађен (1922), уложено је много труда у одређивању конституције ове беланчевине.

Sanger је радио с инсулином из вола. Молекулска тежина је 12.000. Употребљавајући 1,2,4-флуородинитро-бензол, он је утврдио да молекул волујског инсулина садржи четири слободне α -аминогрупе, што указује да овај инсулин има четири отворена пептидна низа. Две од ових слободних аминокрупа налазе се на остацима глицина, а две на остацима фенил-аланина. Полипептид се састоји од четири пептидна низа везана са шест -S-S-мостова цистинових остатака. Оксидацијом помоћу пермравље киселине ови-S-S-мостови се претварају у сулфокиселине, при чему се молекул распада на два дела: фракција А (кисела фракција) и фракција В (базна фракција).

Фракција А састоји се, према досадашњим истраживањима, од терминалних остатака N- глицина и има 21 остатак аминокиселина и четири атома S у сваком низу.

Главни извештај рада односи се на фракцију В која се састоји од терминалних остатака N-фенил-аланина и садржи 30 остатака киселина и 2 атома сумпора у сваком низу. Парцијалном хидролизом помоћу концентроване киселине, разблажене киселине и алкалија извршено је претходно одвајање на две групе. Затим су ове групе одвајане јонофорезом, хроматографијом помоћу измене јонова и помоћу апсорпције животињским угљем. Онда је свака таква група фракционисана помоћу дводимензионалне хроматографије на хартији. При томе је *Sanger* идентификовао велики број малих пептида, па је на основу њихове структуре извео закључак да су овим редом распоређени остаци аминокиселина у фракцији В: фенилаланин, валин, аспарагинска киселина, глутаминска киселина, хистидин, леуцин, (цистин-S), глицин, серин, хистидин, леуцин, валин, глутаминска кис., аланин, леуцин, тирозин, леуцин, валин, (цистин S, глицин, глутаминска кис., оранин, глицин, фенил-аланин, тирозин, треонин, пролин, лизин, аланин.

В. Прелог (Цирих), у симпозијуму о једињењима с великим бројем С-атома у прстену, дискутовано је од којих фактора зависи утицај величине прстена на хемиске и физичке особине прстенастих једињења, а у симпозијуму о алкалоидима говорио је о класичним и модерним методама за објашњење структуре алкалоида.

У симпозијуму о сапштењима хемиских информација (група хемиске литературе) *L. H. Lampitt* (Енглеска) изнео је гледиште да би изводе радова из хемије (abstracts) требало вршити на интернационалној основи. Ови изводи би у почетку излазили на четири језика (енглеском, француском, немачком и шпанском), а доцније,

ако би план био остварен с успехом, могао би се додати још који други језик.

J. W. Perry (Massachusetts Institut of Technology, Cambridge, Mass. — САД) говорио је о потреби учења и познавања страних језика за сваког хемичара, а у дискусији је истакнуто да је исто тако важно научити како се треба служити својим, властитим језиком. За оне који нису склони да уче стране језике наглашен је значај превођења. Неки су оптимистички расположени у том погледу: у недалекој будућности конструисаће се машина за превођење.

XII Међународни конгрес за чисту и примењену хемију

Дванаести интернационални конгрес за чисту и примењену хемију одржан је у Њујорку од 9-ог до 13-ог септембра, други пут, у Сједињеним Америчким Државама откако се овакви конгреси одржавају (први пут је одржан 1912 године, такође у Њујорку). На прослави седамдесетпетогодишњице Америчког хемиског друштва („дијамантски јубилеј“) и на XII Конгресу, дакле на „Светском хемиском конклаву“, како су оба ова скупа названа, учествовало је 16.058 лица и то: за прославу Америчког хемиског друштва пријавило се 13.466, само за Конгрес 2592, а за Конгрес и за Прославу 3798 лица.*)

Научни радови и реферати читани су у секцијама којих је било шеснаест: 1) Нечист ваздух и нечисте воде, 2) Аналитичка хемија, 3) Биолошка хемија (А и В), 4) Еластомери и пластомери, 5) Масти, масне киселине, сапуни и други детергенти, 6) Храна, храњење и априкултурна хемија, 7) Гориво, гас и хемија петролеја, 8) Индустриска и инжењерска хемија, 9) Макромолекули (А и В), 10) Медицинска хемија (А и В), 11) Нуклеарна хемија, 12) Органска хемија (А и В), 13) Пестициди, 14) Физичка и неорганска хемија (А, В и С), 15) Биљна ћелија — састојци ћеличних зидова, 16) Професионална настава (школовање) у хемији.

За све секције Конгреса било је пријављено око хиљаду радова и реферата.**) Поред тога одржана су четири заједничка предавања и то:

*) Сваки учесник морао се претходно „регистравати“ за Јубилеј, за Конгрес или за обоје. Чланови су плаћали по 7,50 долара, нечланови по 12,50 долара ако су се регистровали за Јубилеј, а по 7,50 долара ако су се регистровали за Конгрес. При томе су се добијае посебне значке за Јубилеј и посебне за Конгрес, са ознаком имена, презимена и места одакле је учесник. Само с тим значкама, и то без изузетка, могло се присуствовати на састанцима Америчког хем. друштва или Конгреса. Горња статистика је изведена на основу броја регистрованих учесника. Иначе је кроз просторије где су се одржавали ови скупови прошао много већи број — преко 18.000.

**) На Првом међународном хемиском конгресу у Karlsruhe-у, 1860 год. учествовало је 140 хемичара из свију земаља и био је поднет само један реферат (Каницаров).—

1) *E. W. R. Steacie*, претставник северноамеричких хемичара (Канада) говорио је „О распадању органских једињења“ у вези с теоријом слободних радикала;

2) *A. R. Todd*, претставник европских хемичара (Кембриџ, Енглеска) говорио је „О хемији нуклеотида“;

3) *K. U. Linderström — Lang*, претставник европских хемичара (Копенхаген, Данска), говорио је: „О структури и ензиматичкој деградацији протеина“;

3) *V. Deulofeu*, претставник јужноамеричких хемичара (Buenos Aires, Аргентина) говорио је: „О хемији неких јужноамеричких биљних производа: алкалоиди и флавоноли“.

Анализа радова макар и из најуже области тешко је изводљива, јер је број тих радова, као што је поменуто, врло велик и кратки изводи из тих радова штампани су у књизи од преко 600 страна!

Сваки је рад или саопштење трајао тачно одређено време и с обзиром на тако велики број радова, а релативно кратко време, дискусије тако рећи није ни било или је врло ретко постављено какво кратко питање или тражено лично објашњење доцније. Радови ни са Јубилеја ни са Конгреса неће бити штампани заједно, већ је остављено сваком аутору да их објави онде где нађе за потребно.

Сви ти радови и реферати су важни не само по својој научној или стручној вредности, не само по томе што долазе од људи који се баве дотичним питањима, дакле из прве руке, већ и по томе што својим бројем и разноврсношћу како нестручњаку тако и стручњаку пружају слику о опромном развитуку и све бржем напретку хемије у свим областима њеним.

Илустрације ради поменућемо неколико интересантних појединости из секција у којима смо присуствовали.

У секцији за Нечист ваздух и нечисте воде једном приликом наведени су ови подаци о отпацима и губицима у индустрији.

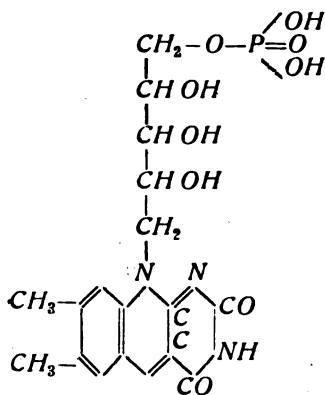
Цени се да се годишње изгуби око 5 милиона тона петролејских производа између рафинерија и потрошача, а да на сваких 100 литара бензина ишчезне неискоришћено пет литара.

Ретки метали, чија је све већа важност за индустрију, ишчезавали су досад као неискоришћени отпади. Тако се каже да Велика Британија изгуби годишње око 1.000 тона галијума и 2.000 тона германијума, који у угљеном пепелу отиду у ваздух. У Сједињеним Америчким Државама добива се годишње око 50—100 kg. ренијума из праха који постаје при пржењу молибденових руда.

У Великој Британији, при сагоревању угља и кокса отиде у атмосферу око 2,300.000 тона сумпора што наноси штету околини (вегетацији, здрављу и др.), поред осталог. У једном раду *Staxford, Poll* и *Walker* (Лондон) дају сугестију за процес којим би се сумпор елиминовао из гасова и по могућству регенерисао и корисно употребио. Иначе, према осталим саопштењима отпади су данас у индустрији сведени на минимум. Тако при добивању пића из жита отпади су сада само 1%.

R. A. Wells (Енглеска) је саопштио рад, у секцији за Аналитичну хемију, о *хроматографском одвајању злата*. Мале количине злата (од 1 до 10 микрограма) одвајају се хроматографијом на хартији, а веће количине (до 0,25 gr.) пропуштањем кроз стуб од целулозе. Као растварач у оба случаја употребљавају се етил-ацетат, вода и азотна киселина.

У секцији за биолошку хемију, L. A. Flexser и W. G. Farkas изнели су синтетично добивање *рибофлавин-5'-фосфата* у великим размерама, дејством хлорфосфорне киселине (која се лако гради из фосфороксихлорида и воде) на рибофлавин.



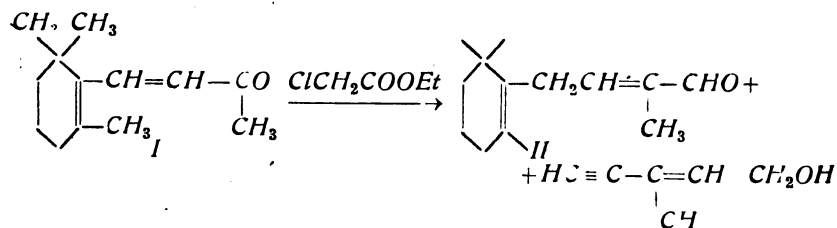
рибофлавин-5'-фосфат

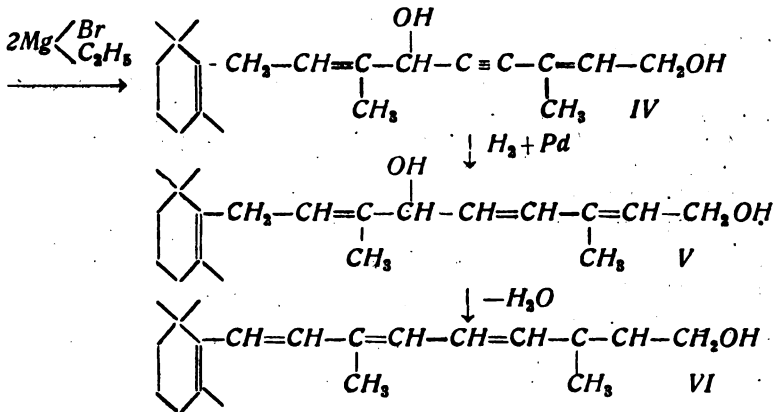
Добивена супстанца потпуно је идентична с природним производом у биолошком и ензиматичном погледу.

Аутори су нагласили да је ово прво добивање ове биолошки важне супстанце у чистом облику у количинама већим од милиграма.

Према H. A. Voekenoogen (Холандија) могу се хроматографски квантитативно одвојити *масне киселине* C₆ до C₂₄ употребљавајући као стуб делимично вулканизован, самлевен каучук. Без велике тешкоће то се може постићи и са киселинама C₁₈: стеаринском, олеинском, линолном и линоленском киселином (секција за масти, масне кис. итд.).

У секцији за медицинску хемију, O. Isler (Hoffmann-La Roch, Швајцарска) изнео је све синтезе витамина А, па је затим описао процес по коме се тај витамин сада индустријски добија у Швајцарској и Америци. Процес се заснива на синтези коју је раније сам Isler реализовао (1949). Полазна супстанца је β-јонон (I) који кондензован с етилхлор-ацетатом даје глицид-естар чијом сапонификацијом постаје алдехид (II). Овај алдехид с ацетиленским алкохолом (III)





у присуству Grignard-ова реагенса даје алкохол (IV) који делимично хидрогенизован даје алкохол (V), из којег се најзад елиминује вода и добива се витамин А (VI). Сви производи при овој синтези која се врши у 12 фаза кристални су и принос је у свакој фази преко 80%.

У секцији за индустриску и инжењерску хемију, *J. Grebe* (САД) је изнео мишљење да ће атомско гориво постати јевтиније од угљеног. Он је рекао да ће човечанство најзад више добити него што ће патити од употребе атомске енергије.

Од наших делегата *Божо Тежак* (Загреб) имао је два саопштења. У секцији за физичку и неорганску хемију говорио је о „Механизму коагулације лиофобних солова на основу истраживања сребро-халогенида *in statu nascendi*“, а у секцији Професионална настава у хемији изнео је „Анализу садашњег стања хемиске литературе и потребу оснивања интернационалног хемиског часописа.“

А. Петерлин (Љубљана) у секцији за Макромолекуле у свом раду: „Статистика линеарних макромолекула релативно кратког низа“ дао је друкчију формулу која се боље слаже с експерименталним резултатима.

Сем тога, послали су своје радове, а нису присуствовали на Конгресу *В. Његован* и *С. Михаљић* (обојица из Загреба).

Његованов рад из аналитичне хемије носи наслов: „Одвајање тровалентних метала F^{+++} , Al^{+++} - од двовалентних Mn^{++} - по *Шолајиној* методи“, а из физичке хемије гласи: „Мистерија термодинамике“.

С. Михаљић у свом саопштењу: „О радиоактивности вода из седиментних стена“ износи да воде из Хрватске, Истрије и Далмације садрже у неким случајевима знатне количине радона који потиче од урана нагомиланог у стенама, а овај је можда биогеног порекла.

У оквиру Хемиског конклава одржана је 10 септембра увече Светска конференција секретара хемиских друштава на којој сам

присуствовао као претставник Српског хемиског друштва. На тој конференцији директор UNESCO-а изнео је идеју да би можда и при UNESCO-у требало основати једну међународну секцију за хемију. После кратке дискусије и изјаве секретара Међународне уније за чисту и примењену хемију, *R. Delaby-a*, да су у Унији заступљене све државе и да претставнике делегирају хемиска друштва, научни савети или држава, увидело се да би стварање још једне међународне организације било сувишно и непотребно.

XVI-та Конференција интернационалне уније за чисту и примењену хемију

Унија је отпочела свој рад 8-ог септембра у Њујорку. Тога дана Савет Уније одржао је састанак. До 13 септембра закључно радиле су секције Уније упоредо са секцијама Конгреса. Тога дана XII-ти Конгрес је завршио свој рад, а чланови Уније (њих око 300) отпутовали су у Вашингтон, где су одржана два састанка 14-ог и 15-ог септембра. На тим састанцима поднесени су извештаји појединих секција, усвојени су предлози за измену и допуну правила, примљени су нови чланови и изабрана је нова управа.

О изменама и допунама статута Уније и о извештајима појединих секција говориће се детаљније посебно и на другом месту.

За чланове Уније изабрани су једногласно Нови Зеланд и Јапан. Приликом избора Немачке (Западна Немачка) за члана Уније, професор *Bergman*, делегат Израила, заступао је гледиште да Немачку не треба примити у Унију после свега онога што су нацисти учинили према Јеврејима. У дискусији која се тим поводом развила изнесено је да у једном таквом тоталитарном режиму као што је био Хитлеров, реч немачких хемичара се није могла чути као и то да су многи немачки хемичари били у концентрационим логорима, па се прешло на гласање. *Bergman* је био против, белгиски и дански делегати су се уздржали а сви остали су гласали за пријем Немачке у Унију, те је тако и она поново постала њен члан.

За претседника Уније изабран је *Arne Tiselius*, професор Универзитета у Упсали (награђен је Нобеловом наградом за хемију 1948 за радове о електрофорези и њеној примени при проучавању беланчевина).

Идући састанак Уније биће у Штокхолму (Шведска) 1953 г. вероватно у августу месецу.

Будући да су интернационални конгреси који обухватају све области хемије постали сувише велики, то је Савет Уније предложио, а делегати су се с тим сложили, да будући конгреси обухвате једну секцију или више симпозијума. Тако ће се конгрес за Биохемију одржати у Паризу, у месецу јулу 1952 г., конгрес за Аналитичну хемију у Оксфорду (Енглеска) у септембру 1952 г., конгрес из Физичке хемије одржаће се у Упсали 1953 упоредо са XVII-ом Конференцијом Уније. У исто време одржаће се симпо-

зјум о макромолекулама у Упсали и симпозијум о дрвету и његовим састојцима у Штокхолму.

За чланове Хемиског конклава предвиђена је била посета фабрика, лабораторија (универзитетских и других) као и неких других знаменитости.

Ја сам за то време могао посетити три таква велика индустријска постројења:

- 1) *The DORR Co., Stamford, Conn.,*
- 2) *SOCONY—VACUUM OIL Co., Laboratories Brooklyn, N. Y.*
- 3) *STANDARD OIL Co., (ESSO), New Jersey.*

1) — *Dorr Co.* бави се студијом метода и израдом апарата за механичку класификацију и седиментацију нарочито врло ситних („фино подељених“) чврстих тела која су суспендована у флуидима.

Обилазак *Dorr*-ових постројења и лабораторија почео је приказивањем филма „Доров пут“, па смо затим обишли истраживачке лабораторије у млину у *Westport*-у. Ту су нам показане различите истраживачке активности којима се баве и на основу којих конструишу индустријска постројења највећих размера као што је на пр. постројење за елиминисање суспендованог материјала у води реке Колорада (око 30 милијарди литара воде дневно), при чему се удаљи на дан око 70.000 тона сувог муља.

Ево неколико даљих проблема на којима раде и које практично примењују и конструишу постројење за њихово извођење.

Флотацијом цементних стена удаљују се примесе и добива се бољи цемент; отпади гвоздене руде прерађују се у концентрате из којих се даље добива гвожђе; пречишћавају се прљаве индустријске воде; методом *флуосолидне технике* врши се реакција између суспендованих врло ситних чврстих тела и гасова. Овим процесом се омогућавају континуалне реакције као оксидација, редукција, калцинација и активација, при чему се контролише температура и ефикасност велике количине топлоте. Нарочито је усавршена метода за *деминерализацију воде*, што се постиже помоћу смола — изменљивача јонова, велике брзине и великог капацитета. На овај начин вода се може потпуно деминерализовати и удаљити сваки нежељени састојак.

На улазу у лабораторије стоје написане на енглеском познате *Пастерове* речи: „Ја вас молим заинтересујте се за ова света скровишта која се називају изразитим именом лабораторије. Тражите да се оне умножавају и да се улепшавају: то су храмови будућности, богатства и благостања. Ето ту човечанство постаје веће, јаче и боље.“

2) — *Socony Vacuum Oil Co.* — Рафинерија и лабораторије за техничку службу. *Brooklyn, N. Y.*

Рафинерија производи моторни бензин, петролејске раствараче, керозен (петролеј), гас и уље за гориво. Постоје постројења за каталитичко краковање и каталитичку полимеризацију, при чему се добива бензин високог октанског броја и уља за гориво и мазиво.

Лабораторија је опремљена најновијим и најмодернијим апаратима за испитивање добивених производа (спектрофотометар, потенциометар, поларограф, колориметар, апарат за одређивање X-спектра, апаратура за микроанализе, за одређивање топлоте сагоревања, вискозитета итд.) У њима се врши испитивање катрана, смола и асфалта; даље инсектицида (гаје се муве и у хелијама обложеним лимом испитује се токсичност за муве убризгавајући раствараче или растворене инсектициде). Добивени производи се подвргавају оксидацији ваздухом и кисеоником и утврђује се да ли се при томе мењају и у којој мери. У вези с мазивима проучава се корозија, посматрају се промене парафина и вазелина с променама температуре, контролише се да ли се добивени бензин при стајању мења итд. Речју, води се потпуна контрола на научној основи свега што се производи.

Особље сачињавају: хемичари, физичари, аутомобилски инжењери, ентомолози, фабрички биолози и специјалисти за каучук, металургију, воду, машине алатке као и други специјалисти који обично раде у петролејским лабораторијама.

3) — *STANDARD OIL Development Co., New Jersey.* — Истраживачки центар *ESSO.*

Када је уведен истраживачки рад на научној основи 1919 г. персонал је бројио 26 лица, а сада се он састоји приближно од 2.000 хемичара, инжењера, асистената и другог помоћног особља. Лабораторије су снабдеване најмодернијим физичким инструментима као електронским микроскопом, масеним спектрографом и др. Помоћу масеног спектрографа, на пр., проучава се састав нижих угљоводоника који постају при краковању.

У једној лабораторији показано нам је добивање пропилен-алкохола из пропилена: увођење пропилена, адисија хлороводоничне киселине, супституција хлора хидроксилном групом, најзад дестилација с колоном, а крајњи производ — чист пропилен-алкохол.

У једном одељењу обратили су нам пажњу на једну своју чиновницу која је на себи имала целокупно одећу и обућу добивено од вештачких влакана за чију производњу служи петролеј као сировина.

Библиотека Истраживачког центра има преко 30.000 свезака и једна је од највећих индустријских библиотека у Сједињеним Америчким Државама.

У истраживачком центру нарочито полажу на таленат свога истраживачког кадра, на „оно што се не види, не чује и не може опипати“, али што се испољава при решавању многобројних проблема модерне индустрије.

Оно што карактерише америчку индустрију то је што је сва на потпуно научној основи. Али научници који тамо раде слободни су у свом научном истраживању, тј. нису ограничени само на оне проблеме којима се бави дотична установа за разлику од обичаја у европским научним индустријским лабораторијама. Као пример могу се навести позната имена у науци *Langmuir*, *Carothers* и др. који су радили у индустријским лабораторијама.

Када је неко питање довољно проучено, одмах се приступа индустријској реализацији. Тако америчка хемиска индустрија, на основу анализе хемичара, вади бром из морске воде у којој се он налази у односу 65 делова на милион. Она такође добива магнезијум из морске воде који се у њој налази у размери 1 део на 1.000 делова. DOW Co. произвела је за 1950 г. 20.000 тона магнезијума из морске воде. Узимајући производњу од 100 милиона тона годишње за следећи милион година концентрација би пала од 0,13% колико га сад има у морској води на 0,12%. Према томе резерве магнезијумове „руде“ практички су неограничене.

У Сједињеним Америчким Државама како од претставника државе тако и од претставника индустрије придаје се опроман значај науци и научним институцијама свих врста као основи, поред осталог, материјалне културе не само њихова народа већ читавог човечанства.

Пријем страних делегата био је врло срдчан и без икакве резерве у сваком погледу.

Ширина погледа и дарежљивост Америчког хемиског друштва види се из следећег.

Друштво је од Економске административне кооперације (Economic Cooperation Administration ECA) добило 400.000 долара, а од Фордове фондације 125.000 долара да би остварило *Интернационални пројект млађих хемичара* за одлазак, повратак и боравак у Сједињеним Америчким Државама. На овај начин 310 млађих хемичара, испод 40 година, из свију делова света, провели су пет недеља у Сједињеним Америчким Државама. Локалне секције Америчког хемиског друштва омогућиле су им да посете и упознају не само школске већ и индустријске установе. Исто тако оне су се побринуле да страни гости станују у кућама неких чланова да би на тај начин могли ближе упознати америчког научника и његов лични живот. Речју, пружена им је прилика да упознају све оно што је у вези с радом, наставом и применом хемије: дом и приватни живот хемичарев, школу и лабораторију, индустрију и фабрику. Нажалост, четвори наша изабрана млађа хемичара, услед спорости администрације, нису стигли на време, иако им је као и свим млађим хемичарима других земаља био осигуран целокупан трошак: пут, боравак и повратак.

Друштво је сваком страном учеснику „Дијамантског јубилеја“ обезбедило по 100 долара и сваком учеснику Уније по 200 долара.

Напоследку друштво је свим истакнутим научницима омогућило да проведу дуже или краће време у Сједињеним Америчким Државама и да одрже по неколико предавања из области у којој раде.

За све жене чији су мужеви дошли на на коју од ове три манифестације био је удешен разноврстан и интересантан програм. Примера ради наводимо да је једна од тачака тога програма била посета *Експерименталне кујне Института за добро домаћинство*.

Овај кратки и сумарни извештај био би непотпун кад се не бисмо осврнули на говоре који су приликом Хемиског конклава одржани. То нису обични, конвенционални говори, већ су пажљиво и с дубљим проучавањем припремани, а третирају увек питања која су у вези с хемијом или с науком уопште. Њих су обично држали истакнути хемичари, али уколико су долазили и од не-хемичара, увек се видело колико су ти људи упознати са значајем хемије и њеном важношћу за напредак и материјално благостање човеково.

Немогућно је предвидети догађаје, нарочито не у научним стварима, па ће можда њихова претсказања бити смешна доцније. Гледајући у будућност, хемичари „виде нови и бољи свет, свет без многих садашњих зала“.

Потпретседник републике *Barkley* говорећи на банкету Дијамантског јубилеја о „улози хемије у потпомагању интернационалног споразумевања“ упоредио је раније проблеме фармера и индустрије са садашњим напретком у том правцу: ефикасни инсектициди, вештачка ђубрива и остале хемикалије. Он наводи да је *Thomas Jefferson* прорекао ширење хемије у овој земљи називајући је „најкориснијом науком, великом са будућим открићима на корист људске расе“.

Доба механике припада 18-ом веку, наставио је *Barkley*, и оно се ширило даље у 19-ом веку. „Али ми који смо пратили ток америчког индустриског развитка, ми знамо да је овај век доба онога што је названо *хемизација индустрије*“.

N. H. Furmann, претседник Америчког хемиског друштва, свој говор о „хемији будућности“ завршава овако:

„Да ли ће будући историчари означити овај век као век хемије, век науке или катастрофални век зависи не у малој мери од уверења, моћи и активности група које су претстављене овде на овом скупу. Одлучимо се да употребимо нашу вештину и наше таленте, заједно с макојом убедљивом силом коју можемо имати, у правцу сваке конструктивне активности за бивће добро човечанства“.

Нарочито је интересантан говор *James Bruyant Connant-a*, ректора Универзитета *Harvard* и почасног председника XII-ог Интернационалног конгреса за чисту и примењену хемију. Наслов његове адресе приликом свечане седнице Америчког хемиског друштва гласи:

Скептични хемичар гледа у кристалну лопту*). У својој кристалној лопти, наравно од пластичне масе као што то доликује хемиском добу, он види да неће доћи до примене атомске енергије. На крају овога века сунчана енергија биће главни фактор у производњи индустриске енергије. Јевтиним снагама пречишћавање се морска вода и наводњавати пустиње тако да ће се знатно побољшавати снабдевање храном у 2000-тој години.

Пренасељеност ће се решити само открићем фактора исхране и рађања тј. антифертилитна компонента узимала би се заједно с храном по вољи. Рађање ће се стабилизovati, велико повећање хране и брзо пењање стандарда биће решено код народа који су раније били пренасељени.

У 1990 год. сва индустрија алкохолних пића засниваће се на синтетичном алкохолу, а врењем, и то у малој размери само ће се побољшавати укус.

Све обичне хемикалије добиваће хемичари из угљенмоноксида и водоника. Фосилни угаљ ће се претварати у гас. Јевтини пољопривредни производи ће се претварати у гас, па затим у цењени хемиски материјал. Хемиска индустрија засниваће се на петролеју.

Угаљ ће се сагоревати испод земље, на тај начин ће се економично искоришћавати сиромашне и танке наслаге које су досад биле занемариване. Угљенмоноксид који постаје при овом парцијалном сагоревању и гасови од јевтиног жита служиће за снабдевање хемиских фабрика у свим деловима света, чак у онима које немају минералне наслаге близу земљине површине.

Свиће зора мира између 1960—1980 г.

Најзад, у једном другом говору, „Хемија као интернационална наука, *Compté* вели: „Хемија је била интернационална наука од свога почетка. Она мора бити и даље не само интернационална већ супернационална. Ми можемо с надом гледати унапред у неко будуће доба када ће ова идеја бити јасније изражена у програмима наших састанака. . . . када ће хемичари свију нација моћи да у правом смислу раде заједно на примени хемије за благостање свега човечанства“.

*) Алузија на *Бојлова* скептичног хемичара који је одбацивао раније појмове о елементу. Када се нешто прориче или претсказује обично се гледа у нешто (на пр. у боб), отуда и *Compté* гледа у кристалну лопту. Једна *Durer*-ова слика претставља научника који гледа у кристал.

В. М. Мићовић

БИБЛИОГРАФИЈА

Glasnik Društva hemičara NR Bosne i Hercegovine. 1. Sarajevo 1952.
Uređuje: Redakcioni odbor. Glavni urednik: Prof. dr. *Mladen Deželić*.
Odgovorni urednik: Profesor *Husnia Kurt*. Cijena 100 dinara.

Изашао је први број Гласника Друштва хемичара НР Босне и Херцеговине. Овим Југославија добија један нов центар хемичке научне и стручне делатности. Јер, мора се признати, да часопис, који сакупља око себе раднике на једном одређеном послу, претставља почетак сваког организованог рада. Могло би се помислити, да Југославија, као земља која не располаже великим бројем хемичара, који могу да се баве научним и стручним истраживањима, не би требало да расипа своје малобројне снаге на више часописа и да би можда боље било да се ови хемичари окупе око једног свог часописа. Међутим, ми сматрамо да наше специјалне прилике, прилике једне земље, у којој научни и истраживачки рад на пољу хемије треба интензивно да се развија, захтевају напротив стварање већег броја центара за научни и истраживачки рад, јер је то јак пототреб за развијање хемије уопште код нас. И зато ми поздрављамо појаву Гласника Друштва хемичара НР Босне и Херцеговине.

Овај први број Гласника, технички беспрекорно опремљен, садржи шест оригиналних, експерименталних радова. Један је чисто теориски, један аналитичке природе, а четири се односе на хемичко упознавање природног материјала Босне и Херцеговине. Ми смо убеђени, да ће појава Гласника учинити, да се нагло повећа број оних који ће приступити решавању многобројних проблема, који чекају хемичаре Босне и Херцеговине и јасно је, да то повлачи собом и издизање хемије и као струке, а као и науке код нас. Ми смо у то убеђени вато, што верујемо да је припремање овог првог броја потстакло радове хемичара БиХ-а објављене у првом броју Гласника.

На осталим страницама налазимо важне и интересантне прилоге, који се односе на хемичку наставу и на проблеме хемичке индустрије Босне и Херцеговине.

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l' Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

**S O M M A I R E Vol. 17
No 3.**

	Page
<i>H. Erbring</i> (Köln): Die Papierchromatographische Analyse im Dienst der chemischen forschung	137
<i>N. A. Puchin</i> : Diagrams of Melting Points of Binary Systems of Stannic Bromide with Some Organic Compounds	145
<i>N. A. Puchin</i> and <i>M. Smiljanić</i> : On the Molecular Weight of Benzoic acid	153
<i>Djordje Dimitrijević</i> and <i>Jovan Milić</i> : Preparation of Benzaldehyde by Vapor-Phase Catalytic Hydrolysis and Oxidation of Benzyl Chloride	155
<i>Borivoyé Bastić</i> : On the Opening of the Lactam Ring of 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid	165

Comité de Redaction:

Prof. Dr. *A. M. Lecco*. Prof. Dr. ing. *P. S. Tutunndžić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. *Dj. Dimitrijević*. Chim. dipl. *M. Milić*, Dr. *A. Horovic*, Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, четири свеске) износи 400 динара. Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-906031.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Белика Школа Булевар Револуције 73.

Пажња ауторима

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

**проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,
Технолошки факул., Београд**

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком 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 2 пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 25 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 180 дин., до 1 табака — 300 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 480 дин., до 2 табака 60 дин.

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE**

**Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО**

**Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO**

**Редакција:
Булевар Револуције 78
Техничка велика школа, Београд**

**Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique, Belgrade**

1952

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

„Гласник“ излази тромесечно

С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>А. М. Лeko</i> и <i>В. Д. Цанић</i> : О растварању калаја у перхлорној киселини	193
<i>Б. Басић</i> и <i>В. Голубовић</i> : О реакцијама деривата фталне и хиолинске киселине са <i>о</i> -фенилендиамином	201
<i>Д. Живановић</i> : Колориметриско одређивање кобалта	209
<i>Ђ. Маширевић</i> : Неке карактеристике у особинама сулфатне целулозе од босанске смрче и јеле	215
<i>С. Љ. Јовановић</i> и <i>В. С. Јовановић</i> : О једном проблему из <i>Eggert</i> -овог Уџбеника физичке хемије	243
Некролови	
<i>В. М. Мишовић</i> : О животу и раду поч. д-р инж. <i>Mg. ph.</i> Младена Крајчиновића	247
Библиографија	253

Реданциони одбор:

Проф. д-р **А. М. Лeko**, проф. д-р инж. **П. С. Тутунџић**, проф. д-р **В. М. Мишовић**, проф. д-р **Ђ. Стефановић**, проф. инж. **Ђ. Димитријевић**, дипл. хем. **М. Милић**, д-р **А. Хоровиц**, дипл. фарм. **Б. Рашајски**.

О растварању калаја у перхлорној киселини

од

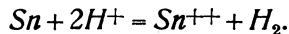
Александра Леко и Велимира Цанића

При растварању гвожђа у перхлорној киселини на температурама до и изнад 100° примећује се нагли пораст количине феријона, када концентрација киселине пређе 55% . У 60% -ној киселини гвожђе се раствара, дајући само феријоне, док се још у 58% -ној оно раствара тако, да се половина од ра-творене количине налази у облику феро-јона, а половина као фери-јон¹).

Било је од интереса испитати у овом погледу и друге метале, који могу да се јаве у разним валентним стањима. Ми смо зато приступили испитивању процеса растварања калаја у перхлорној киселини. У разблаженој киселини калај се раствара тако споро, да је било врло тешко квантитативно пратити издвајање водоника. Зато смо се у овом раду ограничили за сада углавном на испитивање растварања калаја у 60% -ној перхлорној киселини. Огледе смо морали вршити уз загревање (на око $120-140^{\circ}$), јер је растварање калаја на обичној температури и у 60% -ној киселини сувише споро.

Растварање калаја и мерење количине издвојеног водоника вршено је у истој апаратури и на сличан начин, како је то описано у раду о растварању гвожђа у перхлорној киселини²).

Калај у великој мери редукује 60% -ну перхлорну киселину; количине водоника које се издвајају износе свега $7-14\%$ од теориски израчунате количине према једначини:



Чињеница, да се огледи не дају репродуковати у границама уобичајене аналитичне прецизности, покузује да структура металног комада, узетог за оглед, дакле рапавост површине, неравномерност итд. игра велику улогу у горе поменутој реакцији. Ако се огледи изводе под што је могуће истим условима, онда се ипак примећује извесна правилност у томе, да се количине водоника смањују, уколико се за оглед узме

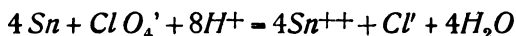
већа количина калаја. То се види из таблице 1, у којој су дате и просечне вредности појединих група огледа, у којима се количине узетог калаја нису много разликовале.

Таблица 1

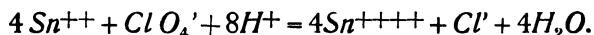
Оглед бр.	Sn у gr	просечно	% калаја, који се растворио истискујући водоник	Просечно
3	0,1097	0,1570	12,58	12,53
1	0,1136		14,55	
4	0,1429		14,40	
15	0,1534		10,44	
6	0,2000		11,70	
5	0,2221		11,53	
14	0,2332	0,3332	9,13	9,79
42	0,2956		9,83	
12	0,3053		9,75	
2	0,3125		10,82	
43	0,3374		9,93	
23	0,3402		9,94	
7	0,4038	0,9056	9,59	7,95
8	0,4380		9,36	
24	0,6447		7,62	
25	0,7634		8,55	
26	0,9546		8,40	
16	0,9997		8,22	
17	1,0025	1,3598	7,62	7,06
22	1,0686		7,32	
20	1,2200		6,82	
18	1,4996		7,31	
44	2,1181		6,75	
41	2,2241		7,29	
19	3,1100	3,1100	0,24	6,24

Релативно мале количине издвојеног водоника показују да редукција перхлорне киселине калајем преовлађује над реакцијом истискивања водоника. Резултати изнети у табlici 1 казују, да је редукција јача уколико је за оглед узета већа количина калајног лима. У сагласности с овим су и нађене количине хлорид-јона, које постају услед редукције перхлорне киселине. Ми смо хлорид-јоне одређивали било гравиметриски било волуметриски по *Volhard-у*, после одвајања калаја таложењем са амонијаком или са H_2S . Резултати су дати у табlici 2.

Количине хлорид-јона, настале при редукцији перхлорне киселине показују, да се редукција врши како непосредно металом према једначини:



тако и стано-јонима према једначини:



Из количине добијеног хлорид-јона може се израчунати количина стани-јона на тај начин, што се најпре од количине

Таблица 2

Оглед бр.	Sn у gr	просечно	Cl' у gr	просечно
3	0,1097	0,1116	0,0137	0,0134
1	0,1136		0,0132	
2	0,3125	0,3125	0,0306	0,0306
7	0,4038	0,4266	0,0387	0,0405
8	0,4380		0,0428	
9	0,4380		0,0400	
10	0,5038	0,5088	0,0479	0,0479
25	0,7634	0,7804	0,0560	0,0602
11	0,7974		0,0645	
26	0,9546		0,0704	
22	1,0686	1,0351	0,0976	0,0846
21	1,0822		0,0860	
20	1,2200	1,2200	0,0902	0,0902

калаја узетог за оглед одузме она количина, која одговара истиснутом водонику, па се разлика веже за хлор као $SnCl_2$. Вишак хлорид јона одговара стани-хлориду, из чега се може да израчуна количина стани-јона. Тако израчунате вредности унете су у таблицу 3, где су количине стано-јона раздвојене у две цифре, од којих прва одговара оној количини стано-јона, која је постала истискивањем водоника.

Таблица 3

Оглед бр.	Sn у gr	Cl' у gr	стано-јон у %	стани-јон у %
3	0,1097	0,0138	12,58 + 11,76	75,66
1	0,1136	0,0132	14,55 + 19,81	65,64
2	0,3125	0,0338	10,82 + 50,84	58,34
7	0,4038	0,0387	9,59 + 56,08	34,33
8	0,4380	0,0428	9,36 + 54,07	36,57
25	0,7634	0,0560	8,55 + 87,36	4,09
26	0,9546	0,0704	8,40 + 87,20	4,40
22	1,0686	0,0976	7,32 + 66,45	26,23
20	1,2200	0,0902	6,82 + 90,17	3,01

Овде сада пада у очи неочекивана правилност, да се са порастом количине калаја смањује количина стани-јона. Исту правилност показује и низ огледа, код којих смо стано-јон одређивали непосредно јодометриским путем. Резултати су дати у табlici 4.

Таблица 4

Оглед бр.	15	14	13	12	24	25	26
Sn у gr	0,1534	0,2332	0,3000	0,3058	0,6147	0,7634	0,9546
Sn ⁺⁺ у %	34,20	50,90	35,20	46,57	73,05	91,94	91,66
Sn ⁴⁺ у %	65,80	49,10	64,80	53,43	26,95	8,06	8,34

(из разлике)

Ове две појаве, да се количине издвојеног водоника и количине стани-јона смањују уколико се повећава количина калаја узетог за растварање у 60%-ној перхлорној

киселини могу да пруже мало више детаља о механизму овог растварања. Повећањем количине калаја повећала се и површина тог комада, који смо ми за наше огледе ковали из гранулисаног калаја у облику лима. Тиме је и повећана брзина редукције перхлорне киселине металним калајем, на рачун друге паралелне реакције истискивања водоника. С обзиром на релативну дебљину лима однос површине према тежини комада мења се постепено и отуд могућност, да се то осети и у количинама производа одговарајућих реакција. Да бисмо ово донекле проверили, ми смо извршили седам огледа растварања стањола у перхлорној киселини под иначе истим условима. Добивени резултати дати су у табlici 5.

Таблица 5

Оглед бр.	45	46	47	48	49	50	51
Sn у gr	0,2542	0,5019	0,5094	0,5120	1,0116	2,0194	2,0561
$Sn(H_2)$ у %	5,73	5,02	5,31	5,40	4,71	4,13	4,46

Овде је реакција истискивања водоника врло много потиснута у поређењу са огледима извршеним са растварањем калајног лима, јер је и однос површине према количини јако повећан. Количине истиснутог водоника не мењају се са количином узетог калаја у оној мери, као што је то случај код калајног лима, што је разумљиво с обзиром да се код стањола однос површине према тежини не мења много са повећавањем узетог комада.

Испитујући редукцију перхлората *M. Hönig*³⁾ је приметио, да калај у фино диспергованом стању има јако редукционо дејство. Ми смо зато извели огледе растварања и са сунђерастим калајем, који смо добили издвајањем калаја из раствора стано-хлорида металним цинком. Растварајући овакав калај у 60%-ној перхлорној киселини ми смо добили врло мало водоника. Резултати су дати у табlici 6.

Таблица 6

Оглед бр.	35	33	32	34
Sn у gr	0,2602	0,3233	0,3628	0,3724
$Sn(H_2)$ у %	2,65	1,75	1,95	2,52

Овде је површина релативно јако повећана и редукција скоро сасвим потискује реакцију истискивања водоника.

Што се тиче смањивања количине стани-јона са повећањем тежина узетог комада калаја за растварање, ова појава показује, да је брзина реакције редукције перхлорне киселине металним калајем знатно већа него брзина реакције редукције стано-јонима. Добија се утисак, да редукција стано-јонима почиње приметно, тек кад се сав метал раствори у киселини. Тако када се узме мања количина калаја,

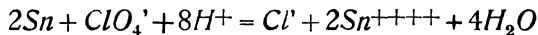
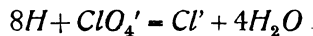
растварање се брже сврши и редукција стано-јонима почиње раније и према томе дуже траје, док, ако су количине калаја веће, растварање траје дуже времена и редукција стано-јонима почиње доцније и за оно време, за које траје оглед, стварају се мање количине стани-јона. Ово врло лепо показује оглед бр. 22, где одређивање стани-јона није извршено одмах по завршетку огледа, већ нешто доцније, и зато је велики део стано-јона имао времена да пређе у стани-јон.

Сунђерасти калај раствара се прилично лако и у нешто разблаженијој перхлорној киселини и ми смо извршили неколико претходних огледа, који су показали, као што се могло и очекивати, да је у разблаженијим киселинама издвајањем водоника обилније. Добили смо ове резултате:

Оглед бр.	29	30	31
концентрација $HClO_4$	30%	40%	50%
количина калаја који се растворио истискујући водоник у %	65,87	48,39	18,53

У поређењу са гвожђем количине издвојеног водоника су мање, што одговара напонском низу метала.

За редукцију перхлорне киселине калајем могле би доћи у обзир како редукција насцентним водоником, тако и таква редукција калајем, при којој би метални калај прешао непосредно у четворовалентно стање:



Да насцентни водоник не редукује перхлорну киселину показује растварање цинка и гвожђа у перхлорној киселини, када се у разблаженим киселинама водоник скоро квантитативно издваја. Ово се тврђење мора дати додуше, с извесном резервом с обзиром на погледе, које је изнео А. К. Димишриев⁴⁾ о хемиској неједнакости водоника у тренутку постанка.

Против друге једначине говоре наша одређивања стано и стани јона, из којих се види да стани јони постају из стано-јона, ако се само остави довољно времена за то и да количине стани-јона опадају са количинама калаја у јакој мери, што не би био случај, ако би метални калај прелазио непосредно у четворовалентно стање.

И з в о д

Калај се у 60%-ној перхлорној киселини раствара углавном редукујући. Издвајање водоника бива у сасвим малој мери. Количина издвојеног водоника зависи од структуре комада, који је узет за растварање. Уколико је већа повр-

шина метала изложена дејству перхлорне киселине, утолико је издвојена количина водоника мања. Тако сунђерасти калај, добијен издвајањем калаја из раствора стано-хлорид металним цинком, даје при растварању у 60%-ној киселини само око 2% од теориски израчунате количине водоника, стањол око 5%, а калајни лим, искован од гранулисаног калаја, од 7—14%. Код калајног лима се исто тако осећа утицај површине на смисао реакције. Већи комади, где је површина релативно већа у односу на тежину дају мање водоника (око 7—8%), док мањи комади, где је површина релативно мања у односу на тежину дају већу количину водоника (око 9—12%), тако да је у овом случају редуција металом слабија но у првом.

Калај редукује перхлорну киселину прелазећи најпре у стано облик и тек сад стано-јон редукује даље прелазећи у стани облик. Ова друга редуција тече много спорије од прве. Присуство нераствореног метала јако успорава прелаз двовалентног калаја у четворовалентни.

Техничка велика школа, Београд
Технолошки факултет,
Хемиско-технички завод

Примљено децембра 1951

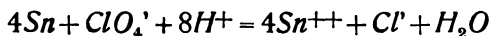
S U M M A R Y

On the Dissolution of Tin in Perchloric Acid

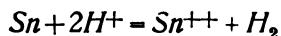
by

A. M. Lecco and V. D. Canić

By dissolving tin sheet in 60% perchloric acid the reaction of reduction:



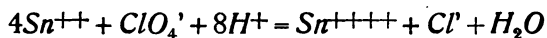
overtops the reaction of hydrogen displacing



for only 6—12 per cent of tin dissolves with producing of hydrogen.

The amounts of liberated hydrogen diminish, when the larger quantities of tin are used in experience (table 1). This proves that the reduction depends from the surface of piece of metal, for a small piece of tin sheet has a smaller surface related to its weight as a larger one. Therefore the tin foil displaces only 4 - 5 per cent of hydrogen (table 5), and the spongy tin surface of which is most large related to its weight liberates 2 per cent of hydrogen (table 6). There is no noticeable difference in the amounts of liberated hydrogen, when the amounts of tin foil or spongy tin vary.

The reduction of perchloric acid occurs by metal and by stannous ion:



The reduction by stannous ion depends from the quantity of metal used in experience. With a smaller piece of tin sheet the amounts of stannic ion is larger than with a larger one.

Faculty of Technology, Belgrade
Chemical Technical Institute.

Received, December 1951.

Литература

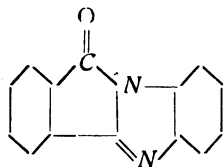
- 1) Гласник хем. др., Београд, 14, 249 (1949).
- 2) Гласник хем. др., Београд, 16, 13 (1951).
- 3) Ch. Ztg. 27, 32 (1903).
- 4) Ж. общеч. химии, 18 1267, (1948).

О реакцијама деривата фталне и хинолинске киселине са *o*-фенилендиамином

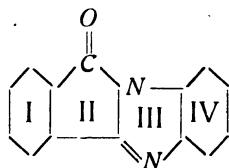
од

Б. Бастића и В. Голубовића

Загревањем еквимолекулских количина анхидрида фталне киселине и *o*-фенилендиамина постаје бензоилен-бензимидазол, односно лактам 2-[бензимидазил (2)]-бензојеве киселине, како су то показали *Ruppe* и *Wetter* (1) и *H. Lieb* (2), а методу за његово добијање разрадили *Bistrzycki* и *Lecco* (3):



Слично једињење са кондензована четири прстена постаје и загревањем еквимолекулских количина хинолинске киселине и *o*-фенилендиамина, наиме лактам 2-[бензимидазил (2)]-пиридин карбонске киселине (3), како су то показали *Bistrzycki* и *Lecco* (4):

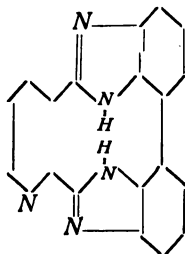


само место два бензола прстена у овом једињењу су кондензовани један пиридинов (I) и један бензолов прстен (IV) са бензимидазолним прстеном (III) и прстеном унутрашњег амида (II), односно лактамским прстеном.

У случају фталне киселине једна од карбоксилних група учествује у стварању имидазоловог прстена, а друга гради лактамски прстен, док код хинолинске киселине могло би се очекивати два изомера, већ према томе, да ли у стварању имидазоловог прстена учествује α -, односно β -карбоксилна група.

Леко и Басшић (5) су изнели гледиште по коме се хинолинска киселина мора да налази у облику унутрашње соли, код које је β -карбоксилна група неутралисана базним азотом пиридиног језгра, док је α -карбоксилна група слободна и реактивнија за ову врсту кондензације. Зато се увек и ствара лактам 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) тј. једињење са имидазоловим прстеном у чијем је стварању учествовала α -карбоксилна група, док је β -карбоксилна група реаговала накнадно и дала одговарајући лактам. Други изомер лактам 3-[бензимидазил (2)]-пиридин карбонске киселине (2) није могао до сада да се нађе у реакционој маси.

После топљења како фталне тако и хинолинске киселине са *o*-фенилендиамином могли су се из раствора изоловати и продукти, код којих су обе карбоксилне групе, свака за себе, учествовале у стварању имидазоловог прстена, тако да су настала једињења која садрже по два имидазолова прстена. Код хинолинске киселине морала је најпре да се ослободи β -карбоксилна група из свог јонског облика да би могла да реагује са *o*-фенилендиамином и да награди 2,3-бис-[бензимидазил (2)]-пиридин, како су то показали *Леко и Димиријевић* (6).



Hans Meyer (7) у својој књизи „Синтеза угљоводоникових једињења“ наводи да се имидазоли добијају из киселина, анхидрида киселина, хлорида и амида киселина, док естре и нитриле уопште не помиње, а *J. Wreight* (8) наводи новије радове, где су добијени имидазоли и из нитрила одговарајућих монокарбонских киселина са *o*-фенилендиамином. За естре, каже, да метода добијања имидазола из њих није уобичајена, да се реакција мора изводити под специјалним условима (у затопљеној цеви, дужим загревањем и на повишеној температури) и то не из слободног *o*-фенилендиаминна већ из његовог дихлорхидрата. *Леко и Басшић* (9) су на основу експерименталних резултата дошли до закључка да естри не реагују са слободним *o*-фенилендиамином.

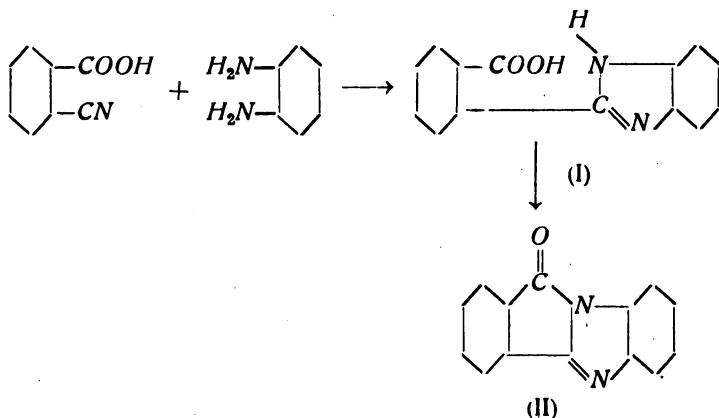
Ми смо покушали да добијемо бензимидазоле из различитих деривата фталне и хинолинске киселине и да утврдимо како се понашају деривати карбоксилне групе код ових двеју киселина, нарочито у смислу, да ли реагују теже или лакше од слободних карбоксилних група.

Тако н. пр. када се загревају еквимолекулске количине *o*-цијан бензојеве киселине и *o*-фенилендиаминa онда настаје бензоилен бензимидазол. Реакција иде толико глатко да се може извести и у воденом раствору.

Поставља се питање, да ли је у стварању имидазолo-вог прстена учествовала слободна карбоксилна група или цијанидна група?

Ако је у стварању имидазолoвог прстена учествовала карбоксилна група, онда би требало, да се најпре издвоје два молекула воде, који би затим хидролизовали цијанидну групу бар до амида, да би он онда реаговао са водоником у имидазолoвом прстену и уз издвајање амонијака, дао одговарајући лактам.

Ми смо склони да верујемо, да је прво ступила у реакцију цијанидна група и да се уз издвајање амонијака, који се од самог почетка реакције већ врло јасно осећао, наградио имидазол чији је водоник, везан за азот имидазолoвог прстена, сада реаговао са слободном карбоксилном групом и дао одговарајући лактам, у овом случају бензоил-бензимидазол:



Ову претпоставку потврђује још један пример сличног тока реакције. Када смо на амид *o*-цијан бензојеве киселине деловали са *o*-фенилендиамином онда смо могли да из реакционе масе изолујемо и међупродукат, амид-2-[бензимидазил (2)]-бензојеве киселине, који је загревањем изнад његове тачке топљења уз издвајање амонијака, дао бензоил-бензимидазол. Мало је вероватно да би овде на релативно ниској температури (150°C) и за тако кратко време (10 минута) ступила у реакцију амидна група и дала одговарајући имидазолoв прстен, а да се затим цијанидна група хидролизује, са претходно издвојеним молекулом воде, опет до амида, да би он онда дао одговарајући лактам, јер је експеримент показао да диамид фталне киселине реагује врло тешко са *o*-фенилендиамином и то тек на пови-

шеној температури (220° C) дајући 1,2-бис [бензимидазил (2)]-бензол, док динитрол фталне киселине релативно прилично лако ступа у реакцију са *o*-фенилендиамином дајући исти производ. Тиме се потврђује чињеница да је нитрилна група прилично реактивна, па да чак и прва реагује са *o*-фенилендиамином кад се налази поред слободне карбоксилне групе.

Сличан би био случај и са реакцијом између 2-цијан пиридин карбонске киселине (3) и *o*-фенилендиаминa. И ова реакција иде глатко и на релативно ниској температури (148°—168° C) тако да би се и овде могло претпоставити да, уз издвајање амонијака, који се одмах на почетку реакције могао да констатује, учествује најпре цијанидна група у стварању имидазоловог прстена, чији водоник накнадно реагује са слободном карбоксилном групом и уз издвајање воде даје лактам 2-[бензимидазил (2)]-пиридин карбонске киселине (3).

Амид α -метил естра хинолинске киселине реагује са *o*-фенилендиамином врло тешко. После дужег загревања ствара се 2,3-бис [бензимидазил (2)]-пиридин. То би значило да естарска и амидна група, једна поред друге, не реагују лако са *o*-фенилендиамином. Ово би било у сагласности са раније изнетом чињеницом да естри дају бензимидазоле само под специјалним условима, а исто тако и амиди киселина да реагују теже од слободне карбоксилне групе.

Аналогна реакција је изведена и са амидом α -етил естра хинолинске киселине, који до сада није био познат. Добијен је исти производ као и у претходном случају.

Експериментални део

- 1) — Еквимолекулске количине *o*-цијан бензоеве киселине (0,98 gr) добијене према пропису *van Dorpa* (10) и *Allendorf*-а (11) и *o*-фенилендиаминa (0,72 gr) смешане су уз додатак 12 *ccm* воде при чему се је смеша црвено обојила прелазећи у смоласту масу. Смеша је загревана на воденом купатилу током 90 минута. Већ после 10 минута маса је почела да се пени при чему је наступило интензивно издвајање амонијака, док су се у току загревања издвојили жути кристали имидазола. По завршетку реакције све је процеђено, па је сирови производ опран са мало воде и етра и прокуван у мало анхидрида сирћетне киселине. По охлађењу искристалисале су жуте иглице бензоилен-бензимидазола т.т. 210-211° C (*Bictrzycki* и *Lecco* 211—212°). Принос прекристалисаног продукта 0,65 gr (46% од теориског).
- 2) — 1,46 gr амида *o*-цијан бензоеве киселине (12) и 1,08 gr *o*-фенилендиаминa претходно добро спрашених и међусобно измешаних у ахатном авану, загревани су у

парафинском купатилу. Реакција је почела на 150°C бурним издвајањем амонијака а завршила се је у току 10 минута на 160°C очвршћавањем целе масе. Из очврсле масе екстракцијом са алкохолом добијено је $0,17\text{ gr}$ беле супстанце која је после вишеструког прекристалисавања из разблаженог алкохола уз додатак животињског угља имала т.т. 256°C . Загревањем поменутог продукта преко његове тачке топљења добијени су жути кристали бензоилен-бензимидазола.

$0,0166\text{ gr}$ супстанце дали су $2,57\text{ ccm N}$ ($t = 23^{\circ}\text{C}$, 743 mm Hg)

$\text{Cl C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_8$

Изрaчунато: $17,72\%$ N.

Нађено: $17,45\%$ N.

Како добијено једињење није показивало депресију у погледу тачке топљења са одгоравајућим амидом добијеним према упуству А. Лека (13) отварањем лактамског прстена са воденим раствором амонијака, а и према резултату елементарне анализе, то се може сматрати да се амид 2-[бензимидазил 2)]-бензојеве киселине ствара као међупродукат у току реакције између амида *o*-цијан бензојеве киселине и *o*-фенилендиамина, док је главни производ тј. бензоилен-бензимидазол добијен накнадним кувањем првобитне очврсле масе у анхидриду сирћетне киселине.

- 3) — Еквимолекулске количине диамида фталне киселине ($1,64\text{ gr}$) и *o*-фенилендиамина ($1,08\text{ gr}$) загреване су у парафинском купатилу током једног сата. Реакција је почела тек на 205°C издвајањем амонијака а завршена је током даљих 30 минута на 220°C *o*-вршћавањем целе масе. По охлађењу маса је растворена у глaц. сирћетној киселини и пречишћена уз додатак животињског угља. Карактеристични бели кристали 1,2-ди-[бензимидазил (2)]-бензола нису се топили ни на 345°C . Добијени производ растворен је у разблаженој хлороводничној киселини и додатком амонијака понова сталожен. Помешан са кристалима 1,2-ди-[бензимидазил (2)]-бензола који је добијен из анхидрида фталне киселине и *o*-фенилендиамина према упуству Н. Lieb-а (15) понашао се је исто приликом одређивања тачке топљења.
- 4) — Еквимолекулске количине динитрила фталне киселине ($0,43\text{ gr}$) и *o*-фенилендиамина ($0,37\text{ gr}$) загреване су у парафинском купатилу током 45 минута. Реакција је почела на 90° стапањем целе масе и бурним издвајањем амонијака, а завршила се је на 168° очвршћавањем целе масе. Реакциони производ растворен је у врелом анхидриду сирћетне киселине па је додатком воде исталожен 1,2-ди-[бензимидазил (2)]-бензол, који пре-

кристалисан из глаци. сирћетне киселине није показивао депресију у погледу тачке топљења са истим једињењем добијеним претходним експериментом, као и оним добијеним према упуству *H. Lieb-a* (17).

- 5) — 0,22 gr 2-цијан пиридин карбонске киселине (3), (18) и 0,17 gr *o*-фенилендиамин међусобно је испршено и загревано у парафинском купатилу око један сат. Реакција је почела на 148° C бурним пенушањем и издвајањем амонијака, а завршена је на 168° C. По охлађењу маса је растворена у врелом анхидриду сирћетне киселине одакле су се после хлађења искристалисали жути кристали никотиноилен-бензимидазола. Процеђени и испрани са мало воде и етра топили су се на 220—221° C. Топљењем ових кристала са никотиноилен-бензимидазолом добијеним загревањем еквимолекулских количина хинолинске киселине и *o*-фенилендиамин није се показала никаква депресија у погледу тачке топљења.

У филтрату добијеном по одвајању лактама није се могло идентификовати ниједно друго једињење.

- 6) — Амид α -метил естра хинолинске киселине добијен је према пропису *Fallab-a* и *Erlenmeyer-a* (19) загревањем метил естра хинолинске киселине (20) са тионил хлоридом на воденом купатилу до потпуног растварања естра и накнадним третирањем са етарско-амонијачним раствором на 0° C. Том приликом ми смо утврдили, што *Fallab* и *Erlenmeyer* не наводе у своме раду, да тионил хлорид делује и као дехидрирајуће средство пошто смо поред одговарајуће количине хлорида добили и извесну количину анхидрида хинолинске киселине. Ова констатација била би и у складу са гледиштем *H. Meyer-a* (21) о дејству тионил хлорида на хинолинску киселину.

Еквимолекулске количине овако добијеног амида α -метил естра хинолинске киселине (0,6 gr) и *o*-фенилендиамин (0,36 gr) загреване су током једног сата у парафинском купатилу. Реакција је почела на 105—110° C издвајањем мехура метил алкохола, док је издвајање амонијака почело на 118° C и текло током целог загревања све до 200° C када је реакција престала. По умиривању реакције производат је растворен на топло у разблаженој хлороводоничној киселини, сталожен додатком амонијака, процеђен а потом прекристалисан наизменичним растварањем у глаци. сирћетној киселини и пиридину уз додатак животињског угља. Добijени су карактеристични бели кристали 2,3-бис-[бензимидазил (2)]-пиридина који су после трочасовног сушења на 110° C имали т. т. 310° C и нису показивали никакву депресију са истим препаратом добијеним према упуству *A. Лекo* и *Б. Димширлевића* топљењем еквимолекулских количина хинолинске киселине и *o*-фенилендиамин.

7) — Аналогно амиду α -метил естра хинолинске киселине по *Fallab*-у и *Erlenmeyer*-у (22) ми смо napravили нов амид α -етил естра хинолинске киселине. 1 gr α -етил естра хинолинске киселине загревано је са 7,5 *ccm* тионил хлорида на воденом купатилу до потпуног растварања естра; вишак тионил хлорида одестилисан је у вакуму па је црвенкастомрка зејтињава течност хлорида екстрахована са 25 *ccm* апсолутног етра и охлађена на 0° C. Додатком 40 *ccm* етарско-амонијачног раствора (уз стално мешање) сталожен је амид који је процеђен и опран са мало хладне воде. Прекристалисавањем из бензола добијено је 0,65 gr чистог продукта (61,6% теориског приноса) у облику белих иглица т. т. 92—94° C.

0,0222 gr супстанце сушене 48^h у слабом вакуму
дало је 2,89 *ccm* N ($t=27^{\circ}$ C, 747 mm Hg)
Израчунато: 14,44% N
 $C_9H_{10}O_3N_2$ Нађено : 14,50% N

За амид α -метил естра хинолинске киселине етил алкохол се је показао као погоднији растварач, а за амид α -етил естра хинолинске киселине бензол. Јединење се лако раствара у води, етил алкохолу, пиридину и бензолу, док је нерастворно у лигроину, бензину, етил естру сирћетне киселине, ксилолу, етру и ацетону.

Топљењем еквимолекулских количина на напред описани начин добијеног амида α -етил естра хинолинске киселине са *o*-фенилендиамином добијен је већ познати 2-3-бис-[бензимидазил (2)]-пиридин као и у претходном случају.

И в в о д

o-Цијан бензоева киселина као и њен амид и *o*-фенилендиамин реагују међусобом лако и дају бензоилен-бензимидазол.

2-цијан пиридин карбонска киселина (3) и *o*-фенилендиамин исто тако лако дају лактам 2-[бензимидазил (2)]-пиридин карбонске киселине (3).

Диамид фталне киселине и амид α -метил естра хинолинске киселине као и ново добијени амид α -етил естра хинолинске киселине реагују тешко са *o*-фенилендиамином тек на повишеној температури дајући 1,2-бис-[бензимидазил (2)]-бензол, односно 2,3-бис-[бензимидазил (2)]-пиридин. Исти бензимидазоли су раније добијени и из одговарајућих слободних двобазних киселина.

Техничка велика школа, Београд
Технолошки факултет
Завод за Органску хемију

Примљено 28 априла 1952

S U M M A R Y

On the reactions of derivatives of phthalic and quinolinic acid with *o*-phenylenediamine

by

B. Bastić and V. Golubović

The cyano groupe of *o*-cyanobenzoic acid reacts very easy (even in the water solution) with *o*-phenylenediamine producing the responsive benzimidazolyl benzoic acid (formula I), which passes over by heating in benzoylene benzimidazole (formula II).

The amide of cyano benzoic acid forms with *o*-phenylenediamine the amid of the above benzimidazolyl benzoic acid.

The diamide of phthalic acid reacts only at 205° C producing the di-benzimidazolylbenzene, while the phthaloylcyanide reacts very easy (at 90°) producing the same compound.

α -cyano nicotinic acid reacts very easy with *o*-phenylenediamine producing the lactam of responsive imidazole.

The amide of the α -methyl ester of quinolinic acid reacts with *o*-phenylenediamine producing the dibenzimidazolyl pyridine.

It has been prepared the amide of ethyl ester of quinolinic acid according to prescription of *Fallab* and *Erlenmeyer* (19) for methyl ester. 1 gr of α -ethyl ester of quinolinic acid is moderately heated on water-bath with 7,5 ccm of thionyl chloride until dissolution. The excess of thionyl chloride is distilled over in vacuum and the acid chloride is then extracted with 25 ccm of dried ether. By adding the ammonia in ethereal solution to the cold (0°) extract of acid chloride the amide precipitates. M.p. 92—94°. It dissolves easy in water, ethyl alcohol, pyridine and benzene. It is insoluble in ligroin, gazoline, ethyl acetate, xylene, ether and acetone.

Faculty of Technology, Belgrade.
Institute for Organic Chemistry.

Received, April 28th, 1952

Литература

- 1) Дис. стр. 63 (1902); 2) *H. Lieb* M. 39, 873 (1919); 3) *Helv. chim. A.* IV, 427 (1921); 4) *Helv. chim. A.* IV, 431 (1921); 5) Гл. хем. др. 13, 203 (1948); 6) Гл. хем. др. 11, 41 (1940—1946); 7) *Sintese der Kohlenstoffverb. Heterocyklen*, II, стр. 910 (1940); 8) *J. Wright*, *Chemical Reviews*, Vol. 48, No. 3, Juni (1950); 9) Гл. хем. др. 14, 105 (1949); 10) *Van Dorp R.* 11, 91 (1892); 11) *Allendorf*, *Ber.* 24, 2348 (1891); 12) *A. Braun* и *J. Tcherniac*, *Ber.* 40, 2709 (1907); 13) *A. Лeko* Дис. стр. 21 (1921); 14) *O. Aschan*, *Ber.* 19, 1399 (1886); 19) *M.* 39, 873 (1919); 16) *A. Braun* и *J. Tcherniac*, *Ber.* 40, 2709 (1907); 17) loc. cit.; 18) *Scheiber* und *Knothe*, *Ber.* 45, 2256 (1912); 19) *Helv. chim. A.* XXXIV, 494 (1951); 20) *A. Kirpal*, *M.* 20, 767 (1899); 21) *H. Meyer*, *M.* 22, 109 (1901); 22) loc. cit.

Колориметриско одређивање кобалта

од
Душана Живановића

Мале количине кобалта (до 0,06 *mgr*) могу се колориметриски одредити, чак и у присуству никла¹). Обично се колориметрише плави комплекс (NH_4)₂ [$Co(SCN)_4$]²), али код малих концентрација, и када је присутан никал, препоручује се, да се комплекс најпре екстрахује смешом бутил-алкохола и етра (1:1), смешом изоамилалкохола и етра (3:1) или другим погодним органским растварачима³). Класични реагенс за кобалт, α -нитрозо- β -нафтол,⁴) омогућује, евентуално после екстракције са хлороформом, доказивање кобалта у количинама од 10^{-6} *gr/ml* или 0,05 γ . Са терпиридилном могу се доказати и количине од 0,1 — 0,5 $\frac{0}{00}$ Co^5). За мале количине кобалта препоручује се још тетрафенил-арсонидхлорид. Од 20 испитиваних амина⁶) за доказивање кобалта као најосетљивији показао се *o*-фенилендиамин, али је развијена боја нестабилнија од оне коју даје бензидин.

Интензитет наранџа то-црвене боје кобалтовог комплекса са α -нитрозо- β -нафтолом у амонијачној средини први је мерио *Atack*⁷) ради одређивања кобалта у челику. Касније су и други аутори испитивали и примењивали ову методу⁸). Да би се кобалт одвојио од никла, бакра и хрома роданидни комплекс кобалта екстрахује се смешом од 35% амилалкохола и 65% етра. Из овог раствора комплекс се сад екстрахује воденим раствором амонијака, роданид-јон разори соном киселином и по додатку нитрозо-*R*-соли изврши колориметрисање⁹).

Да бисмо избегли екстракцију са етром и амилалкохолом и одвајање никла од кобалта, ми смо покушали, да одредимо кобалт са α -нитрозо- β -нафтолом у разним продуктима, који поред осталог садржи и гвожђа. Обојени комплекс $Co(C_{10}H_8ONO)_2$ оксидацијом прелази у тешко растворну со $Co(C_{10}H_8ONO)_3$, чији производ растворљивости¹⁰) износи $L = 2 \cdot 10^{-24}$. Да бисмо спречили овај прелаз ми смо покушали да додајемо редукциона средства. *Ian A. Vaick*¹¹) предложио је, да се обезбојавање самог реагенса изврши сулфитом. Ми смо утврдили, да су по додатку сулфита скретања на галванометру фотоколориметра практично остала иста. Гвожђе смо

везивали у безбојан комплекс помоћу цитрата¹²). Ради колориметрисања кобалта ми смо, по уобичајеном пропису, узимали 10 ml неутралног раствора кобалта (1%-ни), додавали 5 ml раствора амонијум-цитрата (60 gr/100 ml), 5 ml 3n NH₄OH, 70 ml воде и 3 ml 0,05%-ног раствора α-нитрозо-β-нафтола (0,1 gr нафтола у 1 ml n NH₄OH и 200 ml воде). Пошто се допуни до 100 ml мери се интензитет црвенкастог комплекса код 550 mμ.

У току испитивања показало се, да се овај пропис мора донекле променити. Ми смо утврдили, да интензитет боје комплекса слаби, уколико расте концентрација амонијака. Слично је већ било утврђено код β-деривата¹³). Зато смо изоставили додавање амонијака, а нафтол нисмо растварали у разблаженом амонијаку, већ у сирћетној киселини (80%). Преимућство оваквог раствора показује дијаграм: скретање галванометра (одн. подеоци скале на Klett-Summerson-овом апарату) — концентрација кобалта (крива III) или оптичка густина на спектрофотометру Бекмана — концентрација кобалта (крива I и II) (сл. 1). Крива I (pH > 7) више је нагнута према апциси од кривих II и III, које одговарају одређивању интензитета боје у раствору сирћетне киселине (pH < 7). Тиме је повећана осетљивост методе.

Ради спречавања коагулације боје при нешто већим концентрацијама, ми смо и овде, као и раније код одређивања никла¹⁴) додавали раствор желатина, којим ора бити свеж. Као и код никла и овде треба ради стабилизовања боје додати пуфер (ацетат, pH = 4,8). Тада се може повећати и количина α-нитрозо-β-нафтола од 3 ml на 10 ml 0,05%-ног раствора у 80%-ној сирћетној киселини. Време за колориметрисање може се продужити од 15 на 30 минута.

Мерења смо вршили са Klett-Summerson-овим апаратом са зеленим филтром и са Бекмановим спектрофотометром, модел DU, на таласној дужини 540mμ. Резултати се слажу. Раствор кобалта добили смо растварањем хемиски чистог CoCl₂ · 2H₂O у води. Титар је контролисан одређивањем кобалта електроаналитичким путем. Од тог раствора добијани су раствори осталих концентрација и са њима су вршена колориметриска одређивања. Резултати су дати у табlici 1 и на дијаграму 1.

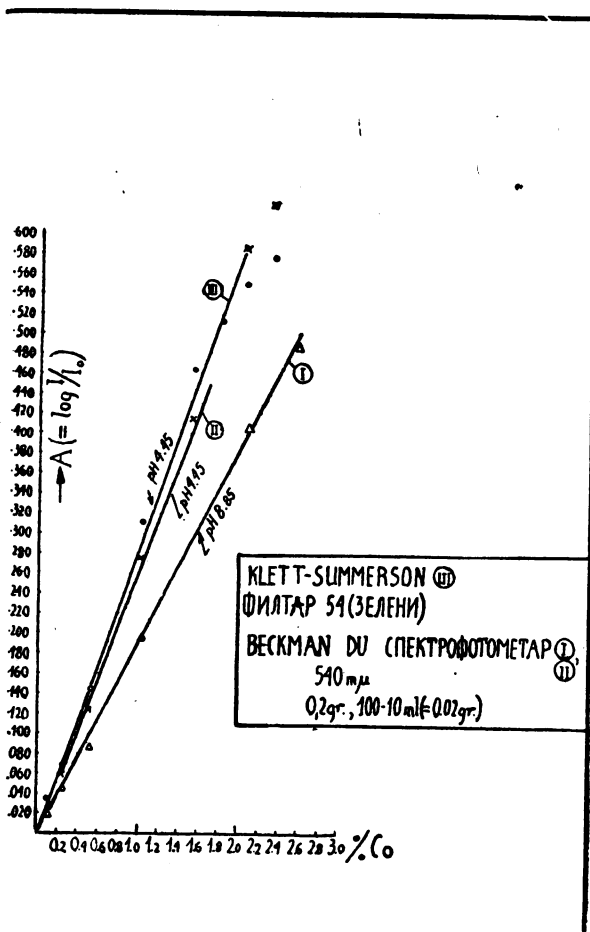
Таблица 1

Концентрација, mg/ml Co (1 ml = 0,01)	% Co на бази 0,2 gr. (аликвот100/10)	Оптичка густина, D Beckman	Индекс апсорп- ције
0,020	0,10	0,019	0,19
0,052	0,26	0,046	0,18
0,104	0,52	0,087	0,17
0,206	1,03	0,195	0,19
0,414	2,07	0,408	0,19
0,516	2,58	0,433	0,18
0,616	3,08	0,568	0,18
Средина са pH 8,85 — крива I.		средњи 0,183	

Концентрација, mg/ml Co (1 ml = 0,01)	% Co на бази 0,2 gr. (ливот 10/10)	Читања, α Klett-Summerson	$\alpha \times 2,10^{-3}$	Константа правца
0,020	0,10	17	0,034	0,006
0,052	0,26	34	0,068	0,0077
0,104	0,52	72	0,144	0,0077
0,206	1,03	156	0,312	0,0066
0,210	1,55	232	0,464	0,0067
0,862	1,81	256	0,512	0,0071
0,414	2,07	270	0,540	0,0076
			(0,588)	
0,466	2,33	288	0,576	0,0077
			(0,630)	
				средња 0,0070 ₄

Средина са рН 4,45 — крива III.

Вредности у загради мерене после 30 мин.



Сл. 1 — Дијаграм калибрисаних правих за кобалт

Да би се у неком материјалу (руди, челику итд.) одредио кобалт раствори се 0,2 gr супстанце у 15 - 20 ml смеше азотне и соне киселине у размери 3:1 (дакле обрнуто него што је то случај са царском водом) и испари до сува. На остатак се дејствује са 5 ml конц. соне киселине и врелом водом пренесе у волуметриску боцу од 100 ml. У овој се гвожђе таложи или са ZnO у малом вишку или са $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$ (34,05 gr/l), ако је количина гвожђа велика. Пошто се допуни до црте, процеди се кроз сув филтар у сув суд, одбацујући прве количине филтрата. Од бистрог филтрата пипетом се узме 10 ml (-0,02 gr) и унесе у другу волуметриску боцу од 100 ml и сада се редом додаје: 1) 5 ml 60%-ног раствора натријум-цитрата, (21 gr лимунске киселине раствори се у води и неутралише са $NaOH$, употребљавајући фенолфталеин као индикатор); 2) 2 ml раствора Na -ацетата ($pH = 4,3$ 4,8); 3) 2 ml 1%-ног раствора жалатина и 4) 10 ml 0,05%-ног раствора α -нитрозо- β -нафтола у 80%-ној сирћетној киселини. Допуни се до црте и изврши колориметрисање са *Klett-Summerson*-овим апаратом са зеленим филтром *Nr. 54*.

Резултати се добијају непосредно из калибрисаних кривих. У случају да се при колориметрисању пређе 500 подеоки на скали, треба узети мању количину раствора, 5 ml, ила измерити 0,1 gr материјала. Резултати се онда, разуме се, морају помножити са 2 одн. са 4. За мале количине (0,5% Co) узети за анализу 0,5 или 1 gr и резултате поделити са 2,5, одн. са 5.

И в в о д

Ако се кобалт одређује колориметриски са α -нитрозо- β -нафтолом, онда се може повећати тачност методе, ако се избегне додавање амонијака, на тај начин, што ће се начинити раствор комплекса у сирћетној киселини ($pH = 4,8$) и што ће се и сам реагенс справити растварањем у 80%-ној сирћетној киселини. Стабилизовање боје желатином омогућује да се употреби већа количина комплекса за колориметрисање, што такође повећава тачност.

Ако се мери са 0,02 gr пробе, онда је индекс апсорпције са *Бекмановим* апаратом 0,183, а коефицијент правца калибрисане криве са *Klett-Summerson*-овим апаратом 0,0074. Са *Бекмановим* апаратом треба радити на таласној дужини 540 $m\mu$, а аке се одређивање врши са *Klett-Summerson*-овим апаратом онда треба узети зелени филтар *Nr. 54*.

Примљено септембра 1951

SUMMARY

The Colorimetric Determination of Cobalt

by

Dušan Živanović

If the cobalt should be determined colorimetrically by means of the complex with 1-nitroso-2-naphtol, the sensibility of this method can be improved by avoiding ammonia as solvent. The naphtol should be dissolved in acetic acid (80 per cent) and the solution for colorimetric determination should be prepared by precipitation of iron with ZnO or with $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. To the filtrate it should be added the solution of sodium citric, sodium acetate and the solution of 1-nitroso-2-naphtol in acetic acid.

The stability of color is achieved using the solution of gelatine.

Received September 1951.

Литература

- 1) Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. 14, 858 (1942); M. Perry и N. Serfass. Analyt. Chem. 22, 565 (1950). 2) H. Vogel, Ber. 12, 2314 (1879); N. Fogliano Sartoldi, Ann. chim. appl. 32, 206 (1942); E. Stengel, Die Chemie 56, 47 (1943); R. Kitson, Analyt. Chem. 22, 664 (1950). 3) L. Silvermann. Iron Age 163, 88 (1949); R. Young и A. Hall, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. 18, 264 (1946); H. Putsche и W. Malooly, Analyt. Chem. 19, 236 (1947); P. Buscarens - Ubeda, J. Marin Malumbress, Ann. Soc. exp. Fis. y Quim. 42, 1132 (1946) реф. С. А. 42, 7194 (1948). 4) M. Ilinsky, и C. von Knorre, Ber. 18, 699 (1885); Z. anal. Chem. 24, 595 (1885). 5) M. Moss и M. Mellon, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 15, 74 (1943); G. Morgan и F. Burnstall, Journ. Chem. Soc. 1937, 1649. 6) F. Lee и H. Diehl, Proc. Iowa Acad. Sci. 57, 187 (1950). 7) F. Atack, J. Soc. Chem. Ind. 34, 641 (1915). 8) M. Троицкаја и Т. Заглодина, Завод. лаборат., 13, 145 (1947); A. Димов и О. Волођина, Завод. лаборат., 13, 137 (1947); A. Bequet, An. Asoc. quim. Argentina 34, 105 (1946) рефер. С. А. 42, 2205 (1948). 9) R. Young, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. 18, 474 (1946) рефер. Z. anal. Chem. 128, 348 (1948); Д. Малига, Журн. анал. хим. 22, 323 (1947); A. Hall и R. Young, Analyt. Chem. 22, 497 (1950); H. Willard и S. Kaufman, Analyt. Chem. 19, 505 (1947). 10) X. Комер и В. Толмочев, Журн. анал. хим. 5, 21, (1950). 11) I. Black, Soil Sci 51, 387 (1947) 12) F. Snell и C. Snell, „Colorimetric Methods of Analysis“ III Edit. Vol. II 361 (1949); E. Sandel, „Colorimetric Determination of Traces of Metals, II Edit 13) I. Beluci, Gaz. chim. ital. 49, II 294 (1919); C. Cardini, W. Jung и Marces Fuksman, Anales a soc. quim. Argentina 31, 191 (1943); J. H. Yoe и C. Burton, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 12, 405 (1940). 14) Д. Живановић, Гл. хем. друштва, Београд, 17 (1952).

Неке карактеристике у особинама сулфатне целулозе од босанске смрче и јеле

од

Ђорђа Маширевића

Ако је у питању што боље искоришћавање биљних сировина у индустрији целулозе, што у новије време морамо имати нарочито на уму, тада треба добро познавати хемиске и физичке особине тих сировина да бисмо могли одредити што повољнији технолошки процес за њихову прераду као и начин за њихову примену. Али при томе није довољно да се само што више искористи материја употребљене сировине, него треба пазити и на то, да се још у току технолошког процеса очувају све оне природне особине употребљене сировине, које тражимо и које морамо искористити у коначном производу. Те природне особине могу се при преради сировине углавном очувати, па се оне могу по потреби искоришћавати при преради добивене целулозе било у хемиском или механичком погледу.

Било је већ одавно познато да особине добивене целулозе зависе у првом реду од врсте употребљене сировине, а сем тога и од начина њене производње и прераде. Познато је исто тако да се при употреби исте врсте сировине и при истом начину прераде не може добити целулоза истих особина ако те употребљене сировине нису по каквоћи потпуно исте; та разлика у каквоћи сировине може се заснивати како на физичким, тако и на хемиским особинама.

D. Johansson (1) је утврдио да сулфатна целулоза од шведске смрче и бора има боље вредности за дужину кидана и отпорност према притиску, него иста врста целулозе од нарочитих америчких четинара, иако ти четинари имају дужа влакна.

E. Hägglund (2) је систематски испитао утицај каквоће дрва на принос и особине целулозе; испитао је дрво смрче и бора из јужног, средњег и северног дела Шведске, дакле дрво које је расло под различитим климатским условима. Ако погледамо резултате који се односе само на целулозу од смрче добивене по сулфатном поступку, видећемо да је трајање кувања до одређеног степена делигнификације при употре-

би дрва које је брзо расло много дуже, него што је случај за дрва која су нормално расла. Сулфатна целулоза из таквог дрвета које је брзо расло тешко се меље, али ипак и та целулоза има добре механичке особине у погледу дужине кидања и отпорности према притиску, само у погледу отпорности према цепању има релативно ниске вредности.

G. Jayne (3) је испитао услове постизавања максималне чврстоће целулозе, па је утврдио да она зависи од више различитих фактора, који су у вези са морфолошком грађом влакана и њиховим хемиским саставом. Влакна у дужини испод 0,3 mm утичу лоше на све механичке особине целулозе, а уколико су дужа од 0,3 mm имају мало утицаја на вредности за дужину кидања и отпор при савијању; позитивно утичу само на отпор према цепању. Чврстоћа целулозе зависи од односа дебљине зидова према целокупној дебљини влакна. Особине целулозе које су у зависности од морфолошке грађе влакана могу се реализовати само тада, ако се при хемиском процесу очува природна дужина ланца у молекулу целулозе, ако се лигнин као компонента која лоше утиче на механичке особине што више отстрани, а садржај хемицелулоза ако се одржи на оптималној висини.

Познато је да је Немачка и покрај своје велике индустрије сулфатне целулозе увозила ту врсту целулозе из нордских земаља, јер није могла постићи прописане механичке и електричне особине за хартију за електричну изолацију из домаће сулфатне целулозе. *F. Burgstaller* (4) је извршио систематска испитивања сулфатне целулозе нордиске и немачке провениенце, да би утврдио каква је разлика у особинама, односно на чему се заснива та разлика између тих врста целулозе. Сва испитивања је извршио на пет врста нордских (два финска и три шведска) и пет врста немачких производа. Сви употребљени узорци целулозе имали су у погледу дужине и ширине влакана, као и у погледу количине јесењег према количини пролетњег дрвета практично исте вредности. Једино у погледу количине влакана просечне дужине која претстављају претежни део влакана имају нордски производи боље вредности. Што се тиче механичких особина целулозе нордски производи имају боље вредности, а само један немачки производ показује боље вредности у погледу отпорности према цепању. Велика отпорност према млевењу целулозе је карактеристична за нордске производе, а запреминска тежина израђених листова папира из сирове и млене целулозе до одређеног степена млевења је већа код свих нордских производа. При истом степену млевења је пропустљивост за ваздух израђених листова већа код немачких, него што је код нордских производа. Што се тиче алкалитета као и електропроводљивости воденог екстракта није утврђена никаква нарочита разлика између појединих врста производа, а што се хемиског састава тиче нордски су производи много једноличнији од немачких производа. Сви резултати тих испитивања

се слажу са искуством у пракси т.ј. да су нордиски производи сулфатне целулозе бољи од немачких.

У нашој земљи досада још није било извршено никакво систематско испитивање дрва у погледу физичких и хемиских особина које се захтевају од индустрије целулозе и папира. С обзиром на различите климатске прилике, и на различите услове одгајања шума можемо очекивати да ће и наше дрво имати различите особине које морају утицати на особине целулозе.

Наши произвођачи целулозе и папира најрадије су употребљавали, а и данас би најрадије употребљавали горењско и штајерско дрво; босанско дрво међутим веома нерадо употребљавају. То опредељивање заснива се само на искуству из праксе, пошто се босанско дрво обично испоручује у облику цепаница, па се тешко чисти и прерађује, а сем тога корисни ефект за босанско дрво је обично мањи како у индустрији целулозе тако и у индустрији дрвењаче.

Сем наведених стварних недостатака које је утврдила пракса не располажемо за сада никаквим другим подацима о особинама те врсте дрва. а досадашње субјективно расуђивање свакако се не може узети као основ за општу оцену о каквоћи те врсте дрва.

С тим у вези, а с обзиром и на развој наше индустрије целулозе, која треба да се снабдева дрветом баш из тих крајева, извршен је овај рад.

Намера је била при томе да се и у нашој земљи започне систематско испитивање дрва у погледу физичких и хемиских особина, а с обзиром на врсту, старост, део стабла, као и на климатске прилике под којима је дрво расло. Добивени резултати требало би да послуже не само упознавању особина и каквоће наших сировина, него требало би да користе колико нашој индустрији целулозе толико и нашем шумарству. Упознавајући особине дрва шумарство би могло селекцијом да умножава и усавршава оне врсте дрва које су потребне индустрији целулозе, а правилним одржавањем шума требало би да припреми потребне услове за такав развој.

Физичке особине босанске смрче и јеле

Намера је била, као што је већ раније било речено, да се најпре испитају особине босанске смрче и јеле, и то нарочито из оних крајева, из којих ће се снабдевати наша индустрија сулфатне целулозе. Подаци о врсти дрва, о подручју и врсти терена, као и о његовој надморској висини на коме је дрво расло, о његовој старости, делу стабла као и о добу сече, наведени су у табlici 1. *) Као што се види примљена

*) Узорке дрва су олабрала предузећа дрвне индустрије која су под руководством Главне дирекције дрвне индустрије БиХ.

Таблица 1

Подаци о узорцима дрва који су примљени за испитивање

Ознака	Врста дрва	Подручје из којег је узет узорак дрва	Надморска висина <i>m</i>	Врста терена	Старост дрва год.	Део стабла	Доба сече
I	Смрча, <i>Picea excelsa</i>	Олово „Очевље“	700	Крас	47	средњи	зима 1951
II	„	„ Чаглавина“ Чајнице	1000	„	49	„	„
III	„	Каљина Биоштина „Озренска Паљика“	1000	Кречњак	66	„	пролеће 1951
IV	Јела, <i>Abies pectin ta</i>	Пјеновац „Куштравица“	800	Крас	64	„	зима 1951
V	„	„	800	„	75	„	„
VI	„	Каљина Биоштина „Озренска Паљика“	1000	Кречњак	65	„	пролеће 1951
VII	„	Олово „Очевље“	700	Крас	87	„	зима 1951
VIII	„	Бусовача — Фојница — Д. Вакуф	1400	„	81	„	„
IX	„	„	1400	„	92	„	„
X	„	„ Равна Ријека“	700	Серпентин	114	„	„
XI	„	„	700	„	123	„	„
XII	„	Жућа Рибица	800	„	128	„	лето 1951

су три узорка смрче и девет узорака јеле из различитих подручја са различитих врста терена, различитих надморских висина, као и различите старости. Сви узорци су узети из средњег дела стабла, већим делом у зимње доба сече.

Већ на први поглед се опажа велика неравномерност у густоћи раста односно у ширини година; само три узорка и то VIII, IX и XII су равномерно густо рашћени, а сви остали су веома неравномерно, или веома ретко, односно брзо рашћени. Упоредијући густоћу раста по ширини година, односно по броју година на 1 *cm* видимо стварно велику неравномерност у расту, а та неравномерност није карактеристична само за поједине узорке дрва, него се шта више опажа и на једном те истом узорку. Имамо узорке дрва на којима се густоћа раста у последњим годинама живота јако увећава на пример од око 1,5—3 на 10—12 година на 1 *cm*, као узорци IV и V, или се велика густоћа у последњим годинама живота снижавала са око 12—14 на 7—8 година на 1 *cm*, као узорци X и XI. Тако видимо да је и просечна вредност за ширину година доста различна, а број година на 1 *cm* да је релативно веома мали; узорак XI као најгушће рашћено дрво има око 6—9 година на 1 *cm*, а брзо рашћено дрво као узорци I и II имају око 1,5—5 година на 1 *cm*. С тим у вези стоје и релативно ниске вредности за запреминску тежину, односно високе вредности за запремину пора. Запреминска тежина је одређена по методу *H. Niethammer*-а (5) као и на изрезаним правоуглим паралелепипедима, који су узети преко целог хоризонталног пресека дрвета. Запремина тако изрезаних тела одређена је стереометриски, а тежина им је одређена у апсолутно сувом стању. Наведене вредности за запреминску тежину претстављају дакле средње вредности које су добивене по првом и другом поменутом методу. Веома мали број узорака (X и XI) има запреминску тежину у вредности преко 0,4 kg/dm^3 , а при великој већини варира та вредност од 0,33—0,39 kg/dm^3 . Један изузетан случај имамо на узорку II; то је дрво веома ретко рашћено, има просечну вредност за ширину година 3,63 *mm*, дакле око 2,7 года на 1 *cm*, но ипак му је запреминска тежина релативно велика у поређењу са дрвима која су приближно једнако рашћена.

Та разлика је у вези са дебљином зидова у влакнима целулозе, а зависи и од ширине јесењег дрвета у односу према ширини пролетњег дрвета.

Ширина јесењег дрвета за сваки узорак је оцењена у појединим годовима помоћу микрометра при увећању од 30:1. У некојим случајевима је било тешко одредити границу између јесењег и пролетњег дрвета, па уколико се те вредности ипак могу сматрати тачним, с обзиром на то субјективно оцењивање, видимо да ширина јесењег дрвета износи у брзо рашћеном дрвету са ниском запреминском тежином просечно око 15%, а у густо рашћеном са великом запреминском тежином око 30% од целокупне ширине года.

Добивене вредности за физичке особине појединих узорака дрва наведене су у табlici 2 па ако те вредности упоре-

Таблица 2

Физичке особине узорака смрче (I—III) и јеле (IV—XII)

Узорак		Ширина годова у <i>mm</i>	Ширина јесењ. дрв. у % од ширине год.	Просечна ширина годова у <i>mm</i>	Просечна ширина јесењ. дрв. у % од целокупне ширине	Запреминска тежина апс. суво	Запремина пор. %																																																																																																																				
I	min.	2,0	5	4,63	13	0,333	78,2																																																																																																																				
	max.	7,0	28					II	min.	2,0	6	3,63	16	0,390	74,5	max.	7,0	27	III	min.	1,5	8	3,25	16	0,325	76,2	max.	5,5	30	IV	min.	0,5	16	2,64	25	0,356	72,7	max.	5,5	44	V	min.	0,5	15	2,32	28	0,369	75,9	max.	4,5	44	VI	min.	1,0	12	1,83	22	0,382	75,0	max.	4,0	38	VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8	max.	3,5	44	VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24
II	min.	2,0	6	3,63	16	0,390	74,5																																																																																																																				
	max.	7,0	27					III	min.	1,5	8	3,25	16	0,325	76,2	max.	5,5	30	IV	min.	0,5	16	2,64	25	0,356	72,7	max.	5,5	44	V	min.	0,5	15	2,32	28	0,369	75,9	max.	4,5	44	VI	min.	1,0	12	1,83	22	0,382	75,0	max.	4,0	38	VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8	max.	3,5	44	VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51						
III	min.	1,5	8	3,25	16	0,325	76,2																																																																																																																				
	max.	5,5	30					IV	min.	0,5	16	2,64	25	0,356	72,7	max.	5,5	44	V	min.	0,5	15	2,32	28	0,369	75,9	max.	4,5	44	VI	min.	1,0	12	1,83	22	0,382	75,0	max.	4,0	38	VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8	max.	3,5	44	VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																	
IV	min.	0,5	16	2,64	25	0,356	72,7																																																																																																																				
	max.	5,5	44					V	min.	0,5	15	2,32	28	0,369	75,9	max.	4,5	44	VI	min.	1,0	12	1,83	22	0,382	75,0	max.	4,0	38	VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8	max.	3,5	44	VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																												
V	min.	0,5	15	2,32	28	0,369	75,9																																																																																																																				
	max.	4,5	44					VI	min.	1,0	12	1,83	22	0,382	75,0	max.	4,0	38	VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8	max.	3,5	44	VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																							
VI	min.	1,0	12	1,83	22	0,382	75,0																																																																																																																				
	max.	4,0	38					VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8	max.	3,5	44	VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																																		
VII	min.	0,8	17	1,79	29	0,385	74,8																																																																																																																				
	max.	3,5	44					VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7	max.	3,0	37	IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																																													
VIII	min.	1,0	9	1,68	22	0,371	75,7																																																																																																																				
	max.	3,0	37					IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0	max.	3,5	40	X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																																																								
IX	min.	1,5	12	2,12	24	0,367	76,0																																																																																																																				
	max.	3,5	40					X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2	max.	2,0	48	XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																																																																			
X	min.	0,4	14	1,34	31	0,410	73,2																																																																																																																				
	max.	2,0	48					XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5	max.	2,0	53	XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																																																																														
XI	min.	0,5	14	1,08	30	0,405	73,5																																																																																																																				
	max.	2,0	53					XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7	max.	2,5	51																																																																																																									
XII	min.	1,8	10	1,48	24	0,370	75,7																																																																																																																				
	max.	2,5	51																																																																																																																								

димо са одговарајућим вредностима из литературе, видећемо да је босанско дрво у подручју из којег су узети ови узорци већим делом веома брзо рашћено, те да има тиме и одговарајуће лоше физичке особине.

Хемиске особине босанске смрче и јеле

Новији литературни подаци о количини пратилаца целулозе у дрвету четинара доста се међусобно слажу, уколико су те вредности добивене по истим аналитичким методима. Али често се наилази и на знатне разлике у тим вредностима како у погледу количине пратилаца, тако исто и у погледу садржаја целулозе. Та разлика у хемиском саставу не зависи само од климатских и теренских прилика под којима је дрво расло, него и од старости дрва, па штавише и од места у дрвету из кога је узет узорак за анализу.

За ова хемиска испитивања босанске смрче и јеле извршено је узимање просечног узорка, као и припремање материјала за анализу по опште признатим методима (6); садржај лигнина је одређен по методу TAPPI T 13 m — 45, а све остале анализе су извршене по шведским стандардним аналитичким методима (7). Добивене аналитичке вредности су наведене у табlici 3.

Садржај лигнина не варира много код узорака смрче, добивене вредности леже у границама које су познате у литератури за ту врсту дрва. Већа разлика се опажа код узорака јеле, код којих је у већини случајева садржај лигнина за око 1—1,7% виши, него што је утврђено у дрвету смрче; разлике у садржају лигнина између појединих узорака јеле су веће, него што је то случај код узорака смрче. Што се тиче садржаја екстракта као и садржаја пепела познато је да вредности за те супстанце јако варирају и то не само од дрвета до дрвета, него и од места у једном истом стаблу. Утврђене вредности за босанско дрво исто тако варирају, али леже у обичним познатим границама. Вредности за фурфурол, односно, те вредности прерачунате на пентозане су за око 1—2% ниже, него што су одговарајуће, познате вредности из литературе; нарочито ниске вредности су утврђене на узорцима јеле VII, VIII, IX, X и XI.

Принос и особине целулозе од смрче и јеле

При одређивању употребљивости дрва за индустрију целулозе најпре се поставља питање колики је садржај целулозе у дрвету односно колики је максимални принос целулозе под одређеним условима делигнификације дрва.

С обзиром на примену целулозе поставља се још и друго важно питање: какве су особине те целулозе како у хемиском

Таблица 3
 Пратиоци целулозе у дрвету смрче (I–III) и јеле (IV–XII)

Узорак	Лигнин %	Екстракт % (бензол-метанол 1:1)	Пепео %	Фурфурол %	Пентозани % (фурфурол × 1,55)
I	28,78	1,41	0,27	4,27	6,62
II	28,92	1,49	0,19	4,60	7,14
III	28,68	2,13	0,19	4,60	7,14
IV	29,20	1,45	0,27	4,39	6,81
V	30,52	1,95	0,29	4,36	6,76
VI	30,54	2,76	0,23	4,42	6,86
V.I	28,95	1,37	0,18	3,88	6,02
VIII	28,29	1,22	0,22	3,88	6,02
IX	29,11	2,11	0,19	3,91	6,07
X	29,91	2,31	0,27	3,87	6,00
XI	30,55	1,73	0,30	3,74	5,80
XII	29,99	1,38	0,27	4,19	6,50

тако и у механичком погледу. Да бисмо добили одговор на та питања извршени су огледи кувања целулозе од свих узорака дрва по сулфатном поступку, под истим технолошким условима.*)

За све огледе кувања је употребљен луг истог хемиског састава. Целокупна концентрација натријума у томе лугу износила је 2,80%, а од тога је било 65% Na везано као $NaOH$, 20% као Na_2CO_3 и 15% као Na_2S .

т.ј. 1,82% Na као $NaOH$; 0,56% Na као Na_2CO_3 ; 0,42% Na као Na_2S ; односно $1,82 \cdot 1,74 = 3,17\%$ $NaOH$; $0,56 \cdot 2,30 = 1,29\%$ Na_2CO_3 ; $0,42 \cdot 1,69 = 0,71\%$ Na_2S ; према томе употребљени луг је садржао: $NaOH$ 31,7 g/l, Na_2CO_3 12,9 g/l, Na_2S 7,1g/l. Сви огледи кувања су извршени тачно по следећој схеми:

Степен загревања (°C): 100 — 170 на 170

Трајање загревања (часова): 2 3

Загревање је извршено електричним уређајем са аутоматским регулисањем температуре, а температура у аутоклаву је контролисана сваких 15 минута по дијаграму 1.

Упоредимо ли добивене вредности за принос техничке небелјене целулозе видећемо да те вредности међусобно не варирају много, али ако узмемо у обзир садржај лигнина, те прерачунамо те вредности на принос целулозе без лигнина, тада имамо јаснију слику о приносу целулозе. Узорак смрче I као изразити пример брзо рашченог дрвета са ниском запре-

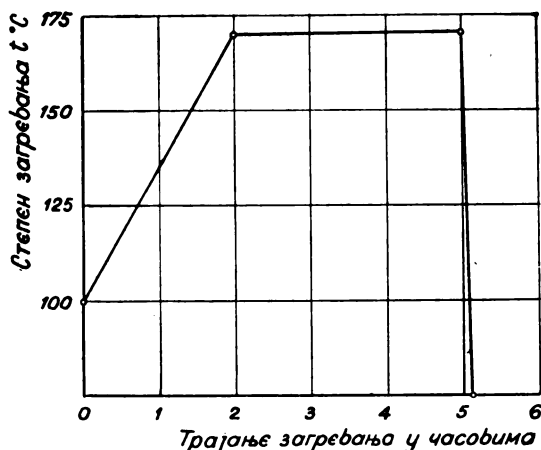
*) Од свих узорака дрва која су употребљена за анализу изрезане су плоче у хоризонталном пресеку а у дебљини од 4 cm. Свака плоча исцепана је после на мале плочице у величини од 40x25x4 mm па су остављене на ваздуху да се добро осуше. Тако припремљено и осушено дрво стављено је затим у судове који се могу добро затворити, да би се изједначила, а и да се не би мењала влага у томе материјалу; за сваки оглед кувања је одређена сувоћа тога материјала, а просечна вредност за сувоћу износила је 88,2%.

Кувања су извршена у аутоклаву од око 1000 ml запремине (направљен из челичне цеви $V 4 A$; $\varnothing = 50$, $l = 510$ mm); аутоклав је напуњен припремљеним дрветом осушеним на ваздуху, а у количичи која одговара 150 g апсолутно суве супстанце; дрво је поклопљено избушеном гвозденом плочицом која држи то дрво компактно и спречава одвајање комадића дрва из реакциске смеше. Тако напуњен аутоклав је евакуисан на 20 mm Hg, те је остављен под тим вакуумом 15 минута, на то је помоћу тог вакуума усркано 750 ml припремљеног луга, те је на то херметички затворен и стављен у глицеринско купатило које је загрејано на 100 °C; купатило је загревано аутоматски, електричним уређајем.

После одређеног трајања загревања аутоклав је стављен у хладну воду; охлађен на око 20 °C отворен је и квантитативно испражњен. Добивена целулоза је добро опрана, дефибрирана у дефибратору (Wenpberg), а на то је пребрана кроз сито пребирача са зарезима од 0,25 mm. За време пребирања је одржавана отпала вода у сталној циркулацији да се не би губила влакна.

Пребрана целулоза је процеђена и испресована, а на то је осушена при температури од 60 — 65 °C. Осушена целулоза је остављена у затвореном суду да јој се изједначи влага, па је на основу одређене сувоће, у посебној проби, одређен принос техничке небелјене целулозе.

минском тежином и великом запремином пора се тешко кува. Садржај лигнина у добивеној целулози је нарочито висок, а исто тако и садржај дрвене гуме. Принос целулозе без лигнина је за око 2% нижи од осталих узорака, а и садржај нерастворљиве супстанце у 17,5%-ном NaOH у тој целулози је најнижи. Најбоље вредности су добивене за узорке VIII и IX



Дијаграм 1 — Температурни дијаграм огледних кувања сулфатне целулозе

како у погледу приноса целулозе, тако и у погледу садржаја нерастворљиве супстанце у 17,5%-ном NaOH . Нека нарочита разлика у приносу целулозе између смрче и јеле није утврђена, једино долази до изражаја мањи садржај дрвене гуме и виши садржај нерастворљиве супстанце у 17,5%-ном NaOH код свих узорака јеле.

Добивене аналитичке вредности у погледу приноса целулозе и њених особина наведене су у табlici 4.

Дужина и ширина влакана добивене целулозе

Било је већ раније поменуто да механичке особине целулозе зависе колико од хемиског састава толико и од морфолошке грађе њених влакана. Пошто се у нашем случају поставља питање механичких особина целулозе на прво место, извршена су и мерења влакана добивене целулозе од сваког узорка по дужини и ширини.

Ослањајући се на познате методе одређивања дужине и ширине влакана целулозе (9,10) извршена су сва мерења по ниже описаном методу, који је прилагођен особинама употребљене целулозе.**)

***) 0,5 g целулозе осушено на ваздуху, остављено је неколико часова у мало дестиловане воде при собној температури да се добро намочи, па

Таблица 4

Принос и хемиске особине целулозе од смрче (I–III) и јеле (IV–XII)

Узорак	Принос техничке целулозе % од полазне супст.	Садржај лигнина %	Садржај дрвене гуме %	Принос целулозе без лигнина %	Нерастворљиво у 17,5%-ном NaOH
I	48,0	8,44	7,76	48,9	89,08
I	48,9	6,09	6,50	45,9	89,83
III	48,2	6,27	6,55	45,2	89,72
IV	48,2	5,54	5,89	45,5	89,49
V	48,8	6,74	5,88	45,5	90,16
VI	48,6	7,05	5,77	45,2	90,69
VII	49,4	7,18	5,19	45,8	91,09
VIII	49,3	4,95	4,56	46,8	91,91
IX	50,5	6,77	4,66	47,0	92,17
X	47,7	5,08	4,86	45,3	91,78
XI	49,4	7,06	5,26	45,9	90,99
XII	47,9	5,80	5,00	45,1	90,67

Добивене вредности за дужину и ширину влакана наведене су у таблицама 5—7 и одговарајућим дијаграмима 2—13.

Према подацима из литературе утврђен је максимум за просечну дужину влакана смрче 3,8 *mm*, а минимум 2,6 *mm*, максимум за просечну дебљину влакана 0,069 *mm*, а минимум 0,025 *mm*. Влакна у дужини од 5,5—6,0 *mm* опажена су само изнимно (11). И у новијој литератури наилазимо на практично исте податке (12), тако је утврђена дужина влакана у дрвету смрче које је брзо расло 2,22—3,04 *mm*, а које је споро расло 3,19—3,78 *mm*. Дебљина влакана према тим подацима износи 0,02—0,04 *mm*.

Упоредимо ли те податке из литературе са нашим вредностима које су наведене у табlici 7 видећемо, да је просечна дужина влакана целулозе од босанске јеле знатно већа од познатог максимума за смрчу, као што су узорци VII и XI; узорак смрче II и узорци јеле IV, VIII, X и XI имају дужину влакана која одговара томе максимуму, а узорци смрче која је брзо расла као I и III имају релативно краћа влакна. Узорак јеле VI има релативно веома кратка влакна; то дрво је истина доста густо рашћено, али ванредно неравномерно.

је на то дефибрирано помоћу мотора са пропелером. У тако добивену суспензију додато је 50 *ml* воденог раствора малахитног зеленог у концентрацији 1 *g/l*. Обојена суспензија је разблажена дестилованом водом на 1000 *ml*, добро је промешана, па је одливано 500 *ml* у другу мензур у којој се поново разблажена дестилованом водом на 1000 *ml*. Тако припремљена суспензија са око 0,25 *g* целулозе на 1000 *ml* воде преливена је у чашу. Стакленом цеви са промером од \varnothing 7 *mm* добро је промешана, па је истом цеви узето нешто суспензије из чаше; неколико капљица је отпуштено из цеви натраг у чашу, а једна капљица је пуштена на добро очишћено и осушено стакло за микроскопирање, те је осушена у термостату при 65°C. На осушени препарат додата је капљица дестиловане воде, па је покривен танком стакленом плочицом.

Микроскопска слика таквог препарата при увећању од 40:1 пројцирана је на бео сатиниран папир, који је положен на сто; пре сваког мерења контролисана је тачност увећања помоћу објектног микрометра.

Свако влакно на коме су се видели природни неоштећени крајеви нацртано је на папиру; на сваком листу папира нацртано је тако око 20 влакана, а свако влакно је обележено бројем.

Помоћу траке милиметарског папира измерено је свако влакно по дужини, средином влакна, а ширина му је измерена на најширем делу. Добивене вредности су прерачунате на вредности 1:1.

Од сваког узорка целулозе премерено је на тај начин око шест стотина влакана, а добивене вредности су на то распоређене у групе по разлици у дужини за 0,4 *mm*, а по разлици у ширини за 0,014 *mm*.

Збир добивених вредности у појединим групама подељен бројем премерених влакана за ту групу изражен је као просечна вредност дужине за ту групу, а збир вредности из свих група подељен бројем свих премерених влакана изражен је као просечна вредност за дужину, односно за ширину влакана. Из тих просечних вредности израчунат је и однос

дужине према ширини влакана $\left(\frac{1}{a}\right)$. Број влакана у појединој групи у

односу према целокупном броју премерених влакана изражен је у процентима учестаности; на тај начин је одређен максимум учестаности како за дужину тако и за ширину влакана.

Таблица 5

Распoдела влакна по дужини: смрча I—III; јела IV—XII

Дужина влакана у <i>mm</i>		Распoдела влакна по дужини: смрча I—III; јела IV—XII										
		1,6	1,6—2,0	2,1—2,5	2,6—3,0	3,1—3,5	3,6—4,0	4,1—4,5	4,6—5,0	5,1—5,5	5,6—6,0	6,1
I	Просечно <i>mm</i> %	1,48	2,08	2,25	2,76	3,24	3,74	4,25	4,69	5,24	—	—
	<i>mm</i> / ₀	0,33	2,85	13,25	17,60	25,80	20,10	14,05	4,68	1,34	—	—
II	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	1,87	2,24	2,74	3,25	3,75	4,24	4,74	5,23	5,66	6,01
	<i>mm</i> / ₀	—	1,28	6,15	12,22	17,25	22,25	17,85	13,35	7,08	2,25	0,32
III	Просечно <i>mm</i> / ₀	1,42	1,84	2,28	2,75	3,21	3,74	4,22	4,60	5,12	5,85	—
	<i>mm</i> / ₀	0,64	2,40	8,02	19,39	25,15	20,50	15,40	5,94	2,40	0,16	—
IV	Просечно <i>mm</i> / ₀	1,46	1,85	2,33	2,77	3,26	3,74	4,26	4,75	5,20	5,74	6,26
	<i>mm</i> / ₀	1,00	3,16	4,16	8,50	14,15	17,50	22,72	16,16	9,66	2,66	0,33
V	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	1,82	2,29	2,77	3,25	3,74	4,21	4,70	5,21	5,78	—
	<i>mm</i> / ₀	—	3,30	9,75	16,37	22,14	19,18	18,20	9,08	1,82	0,16	—
VI	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	1,79	2,29	2,73	3,23	3,71	4,17	4,66	5,23	—	—
	<i>mm</i> / ₀	—	1,48	8,55	23,70	28,75	22,40	10,85	3,29	0,98	—	—
VII	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	1,76	2,37	2,79	3,28	3,78	4,24	4,76	5,17	5,74	6,24
	<i>mm</i> / ₀	—	0,33	2,68	7,00	11,50	17,16	22,82	20,34	13,00	4,17	1,00
VIII	Просечно <i>mm</i> / ₀	1,50	1,81	2,34	2,76	3,26	3,73	4,22	4,70	5,15	5,59	—
	<i>mm</i> / ₀	0,16	0,49	4,25	12,75	24,60	22,44	21,70	9,68	3,44	0,49	—
IX	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	1,77	2,30	2,74	3,27	3,73	4,24	4,70	5,16	—	—
	<i>mm</i> / ₀	—	2,45	8,68	19,65	24,40	19,80	16,50	7,20	1,32	—	—
X	Просечно <i>mm</i> / ₀	1,26	1,78	2,28	2,75	3,23	3,71	4,24	4,72	5,22	5,69	6,07
	<i>mm</i> / ₀	0,32	2,11	6,02	12,64	18,65	23,25	16,24	11,52	6,66	1,95	0,64
XI	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	1,76	2,29	2,77	3,27	3,71	4,25	4,73	5,20	5,66	6,43
	<i>mm</i> / ₀	—	0,65	4,74	12,26	16,50	19,75	18,80	16,18	9,98	0,82	0,32
XII	Просечно <i>mm</i> / ₀	—	—	2,39	2,75	3,28	3,72	4,24	4,74	5,22	5,68	6,17
	<i>mm</i> / ₀	—	—	0,82	6,25	13,60	17,20	22,45	23,45	11,15	4,75	0,33

Таблица 6

Расподела влакана по ширини: смрча I—III: Јела IV—XII

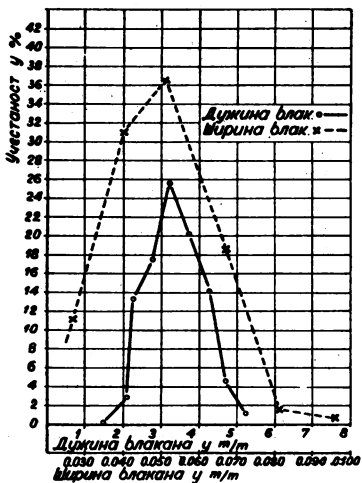
Ширина влакана у <i>mm</i>		0,015	0,015—0,030	0,031—0,045	0,046—0,060	0,061—0,075	0,076—0,090	0,091—0,100
I	Просечно <i>mm</i>	—	0,027	0,040	0,051	0,067	0,081	0,096
	%	—	11,21	31,00	36,30	18,60	1,86	0,83
II	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,038	0,050	0,068	0,081	—
	%	—	19,45	32,80	36,35	10,60	0,80	—
III	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,038	0,051	0,067	0,082	0,097
	%	—	20,50	30,20	39,20	9,30	0,64	0,16
IV	Просечно <i>mm</i>	—	0,027	0,039	0,051	0,067	0,083	—
	%	—	21,50	37,50	28,19	11,65	1,16	—
V	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,039	0,052	0,068	0,083	0,100
	%	—	16,20	29,72	34,60	16,35	2,97	0,16
VI	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,038	0,051	0,067	0,082	—
	%	—	19,25	26,30	33,34	14,80	1,31	—
VII	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,039	0,051	0,067	0,083	0,095
	%	—	14,95	30,39	35,20	16,45	2,85	0,16
VIII	Просечно <i>mm</i>	0,011	0,027	0,039	0,051	0,070	0,081	0,097
	%	0,49	18,58	21,35	35,40	20,90	3,12	0,16
IX	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,037	0,051	0,068	0,080	—
	%	—	31,12	22,45	32,22	13,25	0,98	—
X	Просечно <i>mm</i>	0,012	0,025	0,039	0,051	0,066	0,082	—
	%	0,64	27,75	26,95	36,10	7,75	0,81	—
XI	Просечно <i>mm</i>	—	0,026	0,039	0,051	0,068	0,083	0,098
	%	—	22,52	25,20	32,70	17,14	2,12	0,32
XII	Просечно <i>mm</i>	0,012	0,027	0,038	0,053	0,068	0,081	0,095
	%	0,16	21,15	23,10	30,80	20,20	4,43	0,16

Таблица 7

Максимум удела и просечне вредности за дужину и ширину влакна: смрча I-III; јела IV-XII.

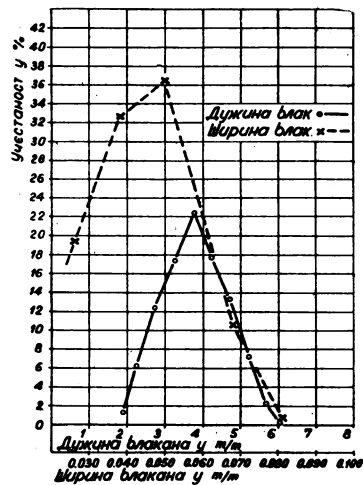
Узорак дрва	Максимум удела за		Просечна вредност за		Однос $\frac{l}{d}$
	дужину <i>mm</i>	ширину <i>mm</i>	дужину (<i>l</i>) <i>mm</i>	ширину (<i>d</i>) <i>mm</i>	
I	3,24	0,051	3,23	0,049	68
II	3,75	0,050	3,79	0,044	86
III	3,21	0,051	3,41	0,044	77
IV	4,26	0,039	3,93	0,043	91
V	3,25	0,052	3,47	0,047	74
VI	3,23	0,051	3,28	0,046	71
VII	4,24	0,051	4,22	0,047	90
VIII	3,26	0,051	3,68	0,049	75
IX	3,27	0,051	3,43	0,043	80
X	3,71	0,051	3,72	0,042	88
XI	3,71	0,051	3,78	0,046	82
XII	4,74	0,053	4,23	0,049	86

Дијаграм 2



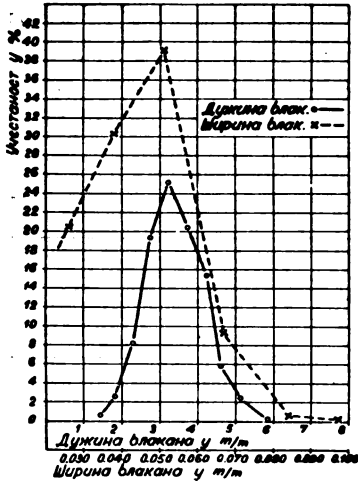
Просечне вредности за дужину и ширину влакана смрче
Узорак I

Дијаграм 3



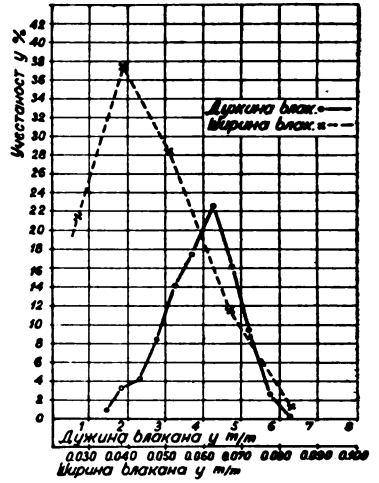
Просечне вредности за дужину и ширину влакана смрче
Узорак II

Дијаграм 4



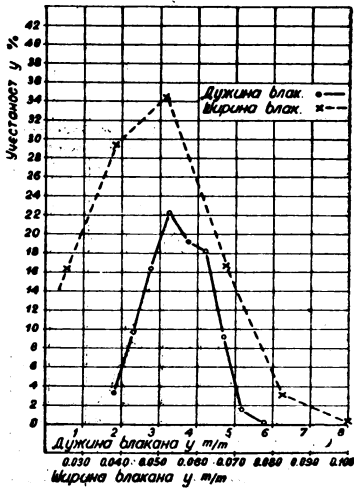
Просечне вредности за дужине и ширине влакана смрче
Узорак III

Дијаграм 5



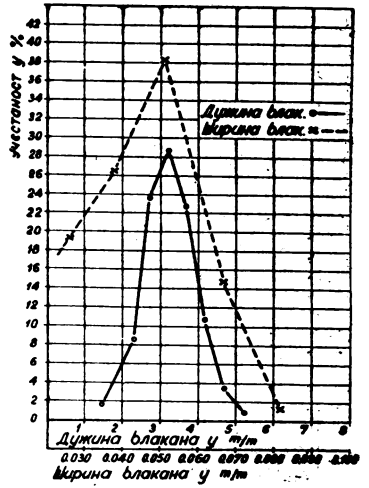
Просечне вредности за дужину и ширину влакана јеле
Узорак IV

Дијаграм 6



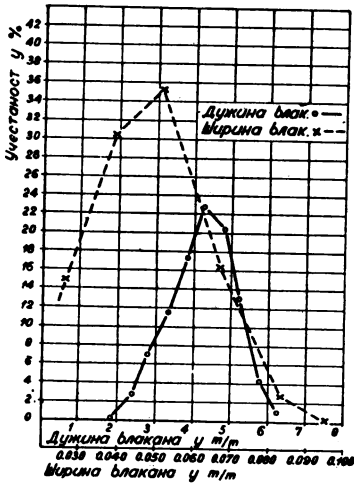
Просечне вредности за дужину и ширину влакана јеле
Узорак V

Дијаграм 7



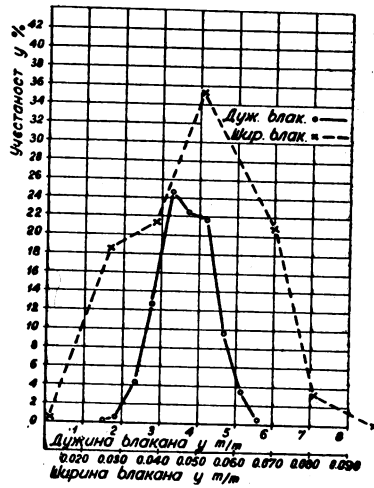
Просечне вредности за дужине и ширине влакана јеле
Узорак VI

Дијаграм 8



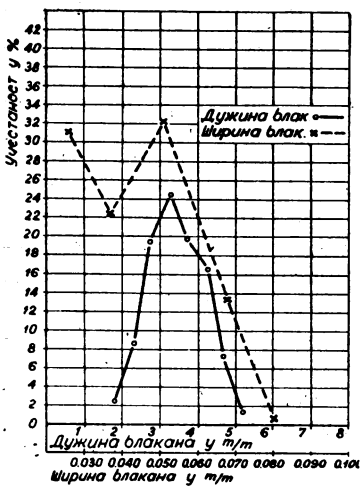
Просечне вредности за дужину и ширину влакана једе
Узорак VII

Дијаграм 9



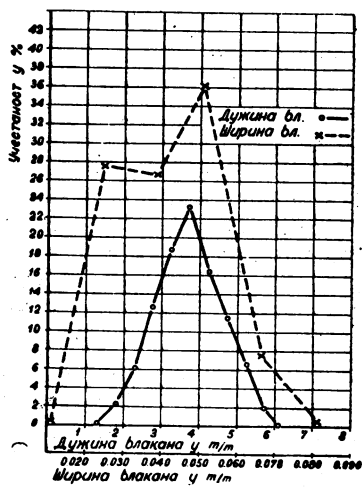
Просечне вредности за дужине и ширине влакана једе
Узорак VIII

Дијаграм 10



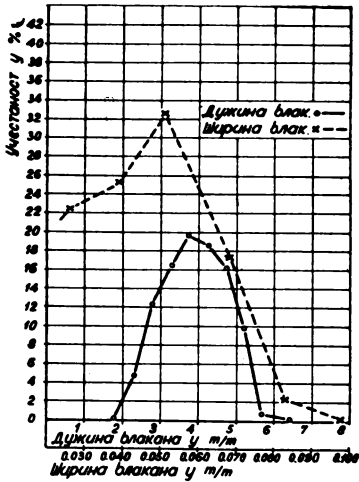
Просечне вредности за дужине и ширине влакана једе
Узорак IX

Дијаграм 11



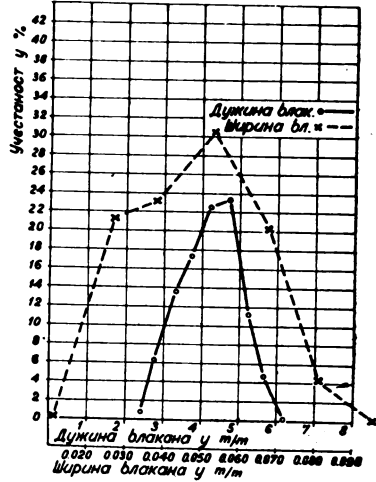
Просечне вредности за дужину и ширину влакана једе
Узорак X

Дијаграм 12



Просечне вредности за дужину
и ширину влакана јеле
Узорак XI

Дијаграм 13



Просечне вредности за дужину
и ширину влакана јеле
Узорак XII

Не располажемо са сигурним литературним подацима о дужини влакана јеле, тако да не можемо упоређивати наше вредности са страним подацима. Карактеристична је на сваки начин чињеница, да вредности за дужину влакана од босанске смрче, одговарају вредностима за смрчу која је споро расла, иако су испитани узорци босанске смрче типични примери брзо рашћеног дрвета, које обично има много краћа влакна.

Влакна у дужини преко 5,5 *mm* су опажена код већине узорака испитаних дрва, штавише шест узорака, као што се види у табlici 5, садрже влакна у дужини и преко 6 *mm*. При томе морамо напоменути да наведене вредности за дужину влакана преко 6 *mm* нису потпуно тачне, пошто употребљени објектив на микроскопу није био довољно коригован, тако да је пројцирана слика на периферији видног поља била мало развучена. Максимална грешка при томе је утврђена у износу од +5%.

Што се тиче ширине влакана видимо да добивене вредности одговарају максималној вредности за ширину те врсте влакана која се наводи у литератури (13), т.ј. одговарају вредностима које су познате за изразито брзо рашћено дрво.

Вредности за однос дужине према ширини влакана $\left(\frac{l}{d}\right)$ код свих узорака дрвета су, с обзиром на нарочиту дужину, у обичним границама које се наводе у литератури (14).

По истом методу и помоћу исте апаратуре измерена су влакна сулфитне целулозе од смрче шведске провениенце,

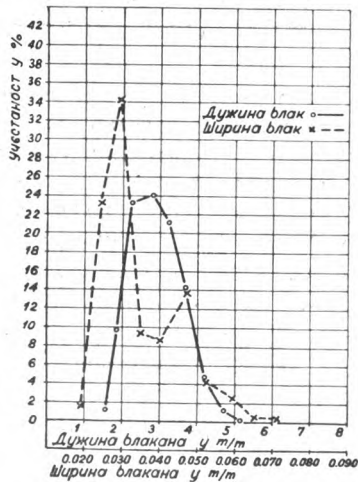
па је утврђена просечна вредност за дужину влакана $2,87 \text{ } \mu\text{m}$, а за ширину $0,034 \text{ } \mu\text{m}$; максимум учестаности за дужину лежи на $2,67 \text{ } \mu\text{m}$ а за ширину на $0,034 \text{ } \mu\text{m}$; однос дужине према ширини $\left(\frac{l}{d}\right) = 84$.

Таблица 8

Расподела влакана по ширини и дужини
Шведска сулфитна целулоза од смрче

Ширина влакана у μm	Просечно μm	%	Дужина влакана у μm	Просечно μm	%
0,015 — 0,020	0,019	1,95	1,6	1,51	1,15
0,021 — 0,026	0,024	23,20	1,6 — 2,0	1,84	9,82
0,027 — 0,032	0,029	34,20	2,1 — 2,5	2,24	23,15
0,033 — 0,038	0,035	9,40	2,6 — 3,0	2,76	24,18
0,039 — 0,044	0,040	8,90	3,1 — 3,5	3,23	21,15
0,045 — 0,050	0,047	13,95	3,6 — 4,0	3,69	14,30
0,051 — 0,056	0,052	4,45	4,1 — 4,5	4,16	4,44
0,057 — 0,062	0,059	2,63	4,6 — 5,0	4,69	1,30
0,063 — 0,068	0,065	0,66	5,1 — 5,5	5,10	0,16
0,069 — 0,074	0,071	0,66	5,6 — 6,0	—	—
			6,1	—	—

Дијаграм 14



Просечне вредности за дужине и ширине влакана шведске сулфатне целулозе од смрче

Расподела влакана у групе по дужини и ширини као и учестаности за сваку групу су наведене у табlici 8 и у одговарајућем дијаграму 14 из којих видимо да те вредности одговарају подацима који се наводе у литератури за дрво које је брзо расло. Нарочито долази до изражаја код те целулозе разлика у ширини влакана из пролетњег и јесењег дрвета.

Разлика у ширини влакана је утврђења и на нашим узорцима IX и X, као што се види из дијаграма 10 и 11, али та разлика је проузрокована нарочито неравномерним растом дрва.

Механичке особине добивене целулове

Већ одавно је познато да постоји разлика у особинама целулозе из пролетњег и јесењег дела дрвета која нарочито долази до изражаја код механичких особина израђеног папира. Та разлика заснива се по мишљењу старијих аутора, које углавном потврђују и новија истраживања (15, 16), на разлици у морфолошкој грађи влакана. Дужина влакана целулозе утиче, као што је било већ поменуто, нарочито на отпорност према цепању листа папира, а на целокупну јачину утиче само тада, ако су влакна краћа од 0,3 *mm*; дебљина зидова влакана целулозе у односу према целокупној дебљини влакана утиче на целокупну јачину папира т.ј. на дужину киданња, отпорност при савијању, отпорност према притиску, и отпорност према цепању.

С обзиром на морфолошку грађу влакана добивене сулфатне целулозе од босанске смрче и јеле могло се очекивати да ће та целулоза имати извесне карактеристике и у механичком погледу.

Механичке особине те целулозе су испитане по стандардним аналитичким методима; мљење целулозе извршено је по немачким прописима у Јокро-млину, а израда узорака је извршена по шведским прописима на шведским стандардним апаратима. Од сваког узорка целулозе извршена су по четири мљења до четири различита степена *SR*.

Добивене вредности за степен мљења и за запреминску тежину израђеног листа папира у зависности од трајања мљења не разликују се много међусобно; већа отступања од просечне вредности проузрокована су присутношћу веће или мање количине хемицелулоза.

Што се тиче вредности за дужину киданња и за остале механичке особине не може се, као што се види из таблице 9, утврдити никаква нарочита разлика у особинама целулозе од смрче у поређењу са целулозом од јеле. Опажа се међутим утицај морфолошке грађе влакана за некоје особине

Таблица 9
Механичке особине сулфатне целулозе у зависности од трајања
млевења
Смрча I — III; јела IV — XII

Узорак	Трајање млевења дн.	Степен млевења OSR	Запре- minsка тежина kg/dms	Дужина кад. на m	Расте- вање o/o	Отпорност при самљању	Отпорност према притиску релат. kg/dms	Отпорност према целулу клему (Blumen- dorf)
I	40	22	0,750	7110	5,3	5050	4,84	155
	60	36	0,790	7980	5,8	6447	5,40	151
	80	47	0,810	8170	5,5	5028	5,82	145
	120	76	0,900	8940	5,5	4973	6,01	95
II	40	20,5	0,670	6430	5,0	6054	4,74	190
	60	35	0,702	7140	5,1	6452	4,79	170
	80	54	0,709	8690	5,0	7550	4,48	133
	120	81	0,811	9230	5,5	6965	5,06	111
III	40	25	0,711	6950	5,1	7438	5,84	191
	60	37	0,779	7586	5,1	6290	5,69	170
	80	52	0,814	7770	5,2	7140	5,45	142
	120	75,5	0,817	9030	5,2	6837	5,45	119
IV	40	28	0,668	7870	5,0	6550	5,77	188
	60	50,5	0,716	8000	5,1	7495	6,27	155
	80	68,5	0,747	9180	5,0	7200	7,01	143
	120	83	0,811	8920	5,2	6700	6,52	107
V	40	23	0,678	6740	5,0	5746	4,62	201
	60	36	0,698	7600	5,2	6582	6,36	190
	80	53	0,713	7820	5,5	7906	6,20	166
	120	77	0,800	8320	5,5	7018	5,20	133
VI	40	22	0,669	6650	5,2	5560	5,10	190
	60	38,5	0,690	7580	5,3	5505	5,77	150
	80	49,5	0,708	7720	5,5	6470	5,77	142
	120	76	0,783	7940	5,5	7206	5,00	138
VII	40	27,5	0,654	6480	5,2	5640	5,39	195
	60	54,5	0,708	7790	5,3	7980	5,71	167
	80	68,5	0,745	8440	5,3	—	5,84	143
	120	88,5	0,779	8720	5,5	8454	5,68	92
VIII	40	25,5	0,730	7160	5,2	6630	5,56	200
	60	47,5	0,750	8140	5,5	7150	5,88	149
	80	64,5	0,800	9040	5,4	7834	6,57	130
	120	82	0,830	8370	5,5	7795	6,02	112
IX	40	23	0,680	6590	5,1	6989	5,12	220
	60	35	0,720	7320	5,0	7545	5,92	190
	80	47	0,728	7500	5,2	7108	5,68	172
	120	75,5	0,800	8810	5,5	6693	6,43	121
X	40	24	0,640	6710	5,0	7330	4,96	279
	60	39	0,689	6990	5,5	7586	5,54	224
	80	56,5	0,723	7510	5,5	9148	5,73	194
	120	75	0,823	8400	5,4	8507	5,80	121
XI	40	27,5	0,650	6430	5,2	6987	5,06	257
	60	47	0,666	7200	5,2	7690	5,68	198
	80	68,5	0,717	8070	5,5	9767	5,68	181
	120	82	0,820	8400	5,5	8949	5,96	97
XII	40	23,5	0,640	6850	5,2	5026	5,25	222
	60	36,5	0,680	7180	5,3	5760	5,63	185
	80	54	0,780	7860	5,3	6850	5,51	140
	120	78	0,850	8080	5,5	7280	5,51	113

Таблица 10

Интерполисане вредности за механичке особине сулфатне целулозе за 50 °SR

Узорак	Запреminsка тежина kg/dm^3	Дужина кладања m	Расезање %	Отпорност при савијању	Отпорност према притиску рел. kg/dm^3	Отпорност према цепању (Elmendorf)
I	0,824	8250	5,5	5020	5,84	187
II	0,707	8860	5,0	7820	4,80	141
III	0,809	7740	5,2	7026	5,65	146
Просечно за смрчу	0,780	8117	5,2	6456	5,43	141
IV	0,715	8890	5,1	7474	6,26	156
V	0,710	7780	5,2	7672	6,25	171
VI	0,718	7760	5,5	6609	5,63	141
VII	0,662	7520	5,2	7625	5,66	147
VIII	0,767	8270	5,5	7250	5,98	147
IX	0,753	7940	5,2	7060	5,94	154
X	0,710	7820	5,5	8560	5,66	205
XI	0,673	7820	5,2	7980	5,68	195
XII	0,757	7700	5,3	6602	5,54	151
Просечно за јелу	0,718	7778	5,3	7426	5,84	168

целулозе и то нарочито на отпорност при савијању као и на отпорност према цепању, сем тога добивене су високе вредности и за растезање.

Да би се добивени резултати могли лакше међусобно упоредити интерполисане су вредности за механичке особине добивене целулозе за $50^{\circ}SR$, те су тако добивене вредности наведене у табlici 10.

На тим вредностима се јасно види лош утицај ниске запреминске тежине, као последица брзог раста дрвета, на механичке особине целулозе. Имамо такав случај например код узорка I у погледу вредности за отпорност при савијању и отпорност према цепању.

Ради поређења доносимо у табlici 11 (17) вредности за механичке особине сулфатне целулозе финске, шведске и немачке провениенце, које су исто тако интерполисане за $50^{\circ}SR$. Упоредимо ли те вредности у табlici 11 са нашим вредностима у табlici 10 видећемо знатну разлику у механичким особинама појединих производа целулозе. Док су вредности за финске и шведске производе практично исте, тако да се просечне вредности скоро не разликују међусобно, видимо да се вредности за немачке производе знатно разликују међусобно, а просечне вредности у поређењу са одговарајућим вредностима нордиских производа су ниже; једино у погледу отпорности према цепању су вредности за немачке производе нешто више.

Упоредимо ли наше вредности са одговарајућим вредностима за нордиске производе видећемо да је дужина кидана као и запреминска тежина израђених листова папира за све наше узорке целулозе знатно нижа; вредности за растезање као и вредности за отпорност према притиску су мало више, а вредности за отпорност према цепању и нарочито за отпорност при савијању су знатно више.

Узмемо ли из литературних података аналитичке вредности за механичке особине сулфатне целулозе, одличне каквоће, при степену млевења од $50^{\circ}SR$, као основ за поређивање каквоће и то за:

Дужину кидана	10000 m
Растезање	5%
Отпорност при савијању	4000
Отпорност према притиску	6 kg/cm ²
Отпорност према цепању	100 cmg/cm

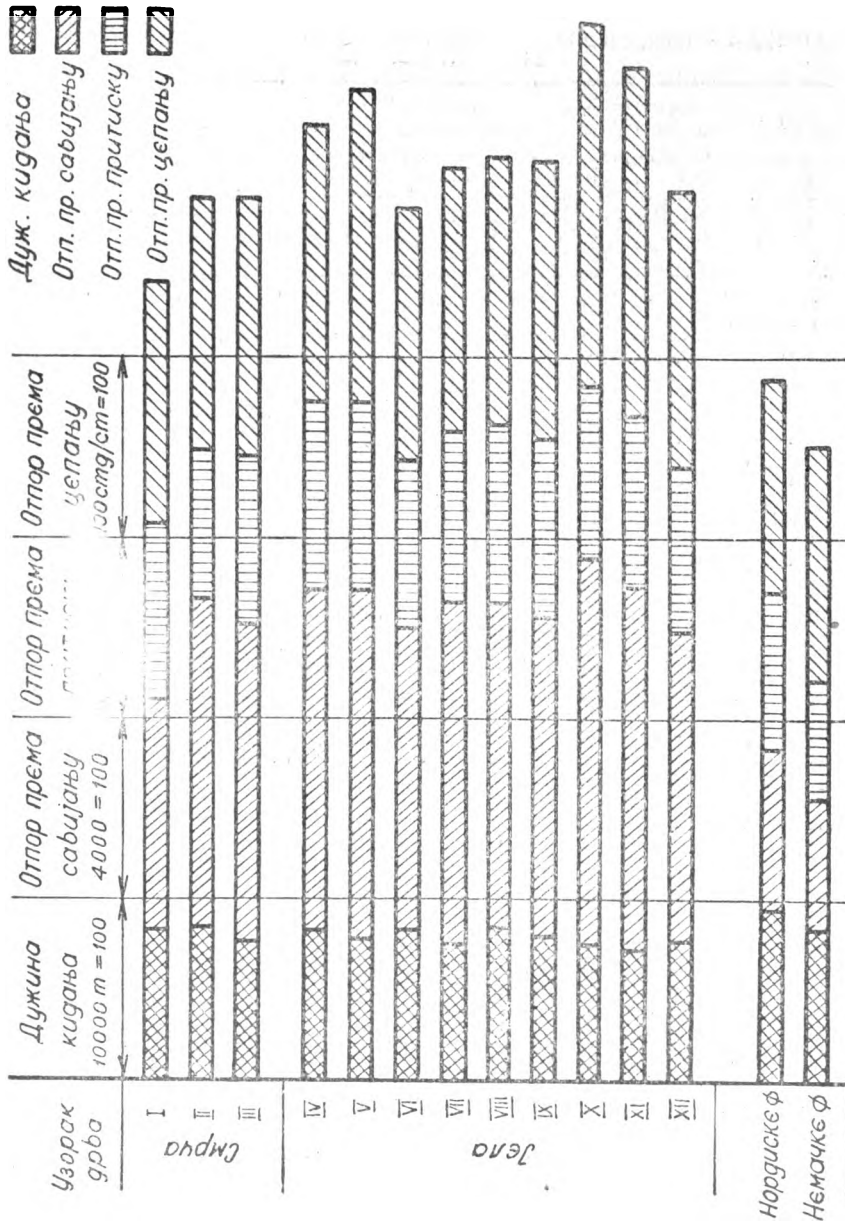
те ако нам сваки тај податак претставља вредност = 100, па израчунамо пропорционалне вредности за наше узорке целулозе, видећемо колико оне отступају од тог оптимума, Тако прерачунате вредности за наше узорке целулозе и за нордиске и немачке производе наведене су у табlici 12; исти подаци који се односе на чврстоћу целулозе, без обзира на вредности за растезање, приказани су још и графички на слици 1.

Таблица 11

Механичке особине сулфатне целулозе нордijske и немачке провениенце за 50 °RS

Провениенца	Запреminsка тежина kg/dm^3	Дужина кидања km	Расезање $\%$	Отпорност при савијању	Отпорност према притиску рел. kg/dm^3	Отпорност према цепању (Elmendorf)
Финска						
Culu	0,873	9,79	4,3	3,37	5,38	127
Sunila	0,900	9,41	4,0	3678	5,36	111
Tornator	0,848	9,91	4,0	3187	5,82	120
Просечно	0,874	9,70	4,1	3267	5,52	119
Шведска						
Oestrand 40	0,905	10,08	4,3	3432	5,15	104
Oestrand 60	0,862	9,10	3,9	3454	4,99	126
Просечно	0,883	9,59	4,1	3443	5,07	115
Frantschash	0,845	8,2	3,0	1540	3,80	100
Johannismühle „hell“	0,836	7,85	3,5	2495	4,18	127
Johannismühle „dunkel“	0,817	8,90	3,8	3609	4,92	173
Küstrin	0,839	8,10	3,6	2660	4,33	132
Krappitz	0,834	8,40	3,1	2,93	4,38	117
Просечно	0,835	8,27	3,4	2519	4,32	133
Немачка						

Наши узорци целулозе, како од смрче тако и од јеле, су за око 20% лошији од постављеног оптимума у погледу дужине кидана; у погледу растезања и отпорности према притиску одговарају оптималним вредностима, а у погледу отпорности према цепању и нарочито у погледу савијања далеко превазилазе тај постављени оптимум. Отпорност наше



Сл. 1 — Пропорционалне вредности за механичке особине сулфатне целулозе од смрче и јеле

целулозе према цепању је просечно за око 50% већа, а при савијању је просечно за око 70% већа од тог оптимума. Упоредимо ли наше вредности са одговарајућим вредностима за нордиске и немачке производе видећемо да су наше вредности лошије само у погледу дужине кидана, а у погледу осталих механичких особина су много боље.

Таблица 12

Пропорционалне вредности за механичке особине сулфатне целулозе*)
Смрча I—III; јела IV—XII

Узорак	Дужина кидана	Растезање	Отпорност при савијању	Отпор према притиску рел.	Отпор. према цепању Eismend.
I	83	110	125	97	137
II	84	100	182	80	141
III	77	104	175	94	146
Просечно за смрчу	81	105	161	90	141
IV	84	102	187	104	156
V	78	104	192	104	171
VI	78	110	165	94	141
VII	75	104	190	94	147
VIII	83	110	181	99	147
IX	79	104	176	99	154
X	73	110	214	94	205
XI	73	104	199	94	195
XII	77	106	171	92	151
Просечно за јелу	78	106	186	97	163
Нордиска*)	96	82	89	85	117
Немачка*)	82	68	72	63	130

*) Прерачунао на 50 °SR, а за:

Дужина кидана 10.000 m

Растезање 5 %

Број савијања 4 000

Отпорност према притиску 60 kg/dm²

Отпорност према цепању 100 cmg/cm

— 100

Утврђене карактеристике у особинама сулфатне целулозе, која је добивена по раније описаном сулфатном поступку из босанске смрче и јеле заснивају се дакле на морфолошкој грађи влакана, а нарочита дужина влакана целулозе од тих четинара долази, као што се види, нарочито до изражаја.

Видимо дакле да досадашње субјективно оцењивање каквоће босанских четинара није било потпуно правилно, јер

покрај лоших особина има то дрво и нарочито добре особине, које су можда карактеристичне за све босанске четинаре. Колико је та претпоставка тачна могло би се доказати само систематским одабирањем и испитивањем тих четинара.

И з в о д

У пракси је доказано да се босанско дрво теже прерађује и да даје нижи принос целулозе у поређењу са дрветом из Горењске и Штајерске. Босанско дрво је већим делом брзо и веома неравномерно рашћено, те има ниску запреминску тежину што доказују и лабораториска испитивања. Аналитичке вредности за садржај пратилаца целулозе у узорцима смрче одговарају вредностима које су познате из литературе за ту врсту дрва, а узорци јеле садрже у већини случајева око 1–1,7% више лигнина и око 1–2% мање пентозана у поређењу са смрчом. У погледу приноса целулозе није утврђена никаква нарочита разлика између смрче и јеле, али у сваком случају лоше утиче на принос целулозе ниска запреминска тежина дрвета. Просечна дужина влакана добивене целулозе од смрче одговара максималним вредностима које су познате из литературе за исту врсту дрва које је споро расло, па иако су испитани узорци типични примери брзо рашћеног дрвета, које обично има много краћа влакна. Узорци јеле имају углавном просечно дужа влакна од смрче. Већина испитаних узорака целулозе како од смрче тако и од јеле садрже влакна у дужини и преко 5,5–6 *mm* што је иначе редак случај. Нарочита морфолошка грађа влакана целулозе од босанске смрче и јеле даје тој целулози особите механичке особине које се одражавају нарочито у отпорности према цепању и отпорности при савијању, али ипак, у погледу дужине кидања, постигнуте вредности доста заостају за вредностима које су познате из литературе за сулфатну целулозу из нордиских земаља.

Институт за целулозу и папир
Љубљана — Вевче

Примљено априла 1952

S U M M A R Y

Some Characteristics of the Qualities of the Sulphate Pulp of Spruce and Fir from Bosnia

by

Djordje Maširević

Experience proved that the wood from Bosnia is more difficult to pulp and gives a lower yield of pulp compared to the wood from Upper Carniola and Styria. Mostly the wood

from Bosnia grows fast, is of a very uneven growth and has a low density which is proved by laboratory-experiments. In the samples of spruce the analytic values for the contents of companions of cellulose are equal to the values known from the literature for this kind of wood, while the samples of fir contain mostly about 1—1,7% more of lignine and about 1—2% less of pentosan in comparison to spruce.

Regarding pulp-yield no essential difference between spruce and fir is found, anyway a low density of wood has a bad influence on pulp-yield. The average length of fibres of spruce-pulp correspond to the highest values known from the literature for the same kind of wood growing slowly, in spite of the fact that the examined samples are typical of fast-growing-wood, which has normally much shorter fibres. The samples of spruce have on an average mostly longer fibres than those of fir. Most examined samples of the pulps from spruce and fir have the fibres up to and over 5,5—6 mm long, what is otherwise a very rare case. A special morfologic structure of fibres of spruce-and fir-pulp produced from wood from Bosnia, gives to this pulp certain characteristics which are especially reflected in tearing-strength and double-fold, however the values of breaking-length are rather below the values known from the literature, regarding the sulphate-pulp from the northern countries.

Institute of General Direction of Paper
Industry, Ljubljana — Vevče.

Received, April 1952

Литература

- 1) *D. Johansson*: Svensk Papperstidn. **33** (1930) 916
- 2) *E. Hägglund*: Papierfabrikant **33** (1935) 73
- 3) *G. Jayme*: Papierfabrikant **40** (1942) 137
- 4) *F. Burgstaller*: Untersuchungen an nordischen und deutschen Sulfatzellstoffen. Unveröffentlichter Bericht aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin — Dahlen (1940)
- 5) *R. Sieber*: Unterzuch. Meth. d. Zell. u. Pap. Springer 1951
- 6) Као под 5
- 7) Tekniska Meddelanden SPCI, Stockholm
- 8) *G. Jayme — F. Finck*: Cellulosechemie **22**, 102 (1954)
- 9) *W. Brecht u. H. Mory*: Zellstoff u. Pap. **14**, 492 (1943)
- 10) *G. Jayme u. M. Harders-Steinhäuser*: Papierfabrikant **39**, 89 (1941)
- 11) *E. Hägglund*: Holz chemie, Leipzig 1939, 20—22
- 12) *O. Wurz*: Sulfitzellstoffherstellung u. i. Nebenerzeugnisse, Leykam 1948, 23
- 13) Као под 11, стр. 22
- 14) Као под 11, стр. 299
- 15) *W. Mühlsteph*: Holz als Roh- u. Werkstoff **3** (1940) 45; Papierfabrikant **38** (1940) 109; Cellulosechemie **18** (1940) 132; Wbl. Papierfabr. **72** (1941) 219.
- 16) Као под 3
- 17) Као под 4

О Једном проблему из Eggert-овог уџбеника физичке хемије

С. Љ. Јовановића и В. С. Јовановића

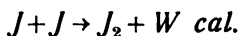
У познатом Уџбенику физичке хемије од *J. Eggert*-а наведен је један интересантан пример: израчунава се афинитет, или, слободна енергија реакције:

$$J + J = J_2 + 34500 \text{ cal.}$$

на температури 1273 K^0 под разним притисцима атомског (P_j) и молекулског (P_{j_2}) јода ван реакционе смеше. Тако се долази до следеће таблице:

P_j	P_{j_2}	$-A$
<i>atm</i>	<i>atm</i>	<i>cal</i>
1	0,1	10460
1	1	4608 ($-A_n$)
0,33	0,66	0
0,1	1	-7104

Сви горњи подаци односе се на реакцију



која се изводи изотермно и реверсно. Нарочито се наглашава последњи случај када се јодовим атомима мора саопштити 7104 cal (афинитет негативан), да би се реакција уопште одиграла у горњем смислу: „реакција ће се одигравати само тако ако ми доведемо 7104 cal . Упркос томе јодови атоми ипак се егзотермно једине у јодове молекуле”. Даљег објашњења нема. Почетник би се могао упитати, да ли је потребно да ми најпре дамо 7104 cal , да би се реакција одиграла, а пошто се одигра, да ћемо онда добити 34500 cal , и да нам можда на крају разлика од 27396 cal остаје на слободном располагању. Уверени смо да би добар број недовољно упућених дао на ово потврдан одговор, а то би, међутим, било погрешно. Правилан одговор омогућава нам II термодинамички принцип.

Посматрајмо случај када је притисак атомског јода ван реакционе смесе $P_j = 0,33 \text{ atm}$, а притисак молекулског јода

$P_{j_2} = 0,66 \text{ atm}$, дакле, када су притисци атомског и молекулског јода ван реакционе смесе равни одговарајућим парцијалним притисцима у реакционој смеси (при тоталном притиску од 1 atm). У том случају неће бити потребно да се уложи рад, ни да се атоми јода уведу, нити да се молекули јода изведу из реакционе смесе, па ће и слободна енергија бити $-A = 0$. Нешто модификована *Helmholtz-Gibbs*-ова једначина гласиће

$$-A = W - TS = 0,$$

одакле извлачимо први резултат:

$$\frac{W}{T} = S^*,$$

дакле, целокупна реакциона топлота троши се на повећање ентропије. Како ову реакцију мора да изводимо изотермно, да бисмо могли да употребимо горњу једначину, то је целу реакциону топлоту морао да прими резервоар у коме је потопљен суд са реакционом смесом, а чији је топлотни капацитет довољно велики да прими сву ову количину топлоте без промене температуре. За нас је реакциона топлота код овог процеса изгубљена. Али она није изгубљена за неку другу реакцију код које би се могла користити да у једном другом систему служи за повећавање ентропије, дакле за вршење корисног рада (на пр.: за *Carnot*-ов циклус).

С друге стране израчунаћемо разлику у апсолутној вредности ентропија атомског јода у реакционој смеси (под парцијалним притиском $P_j = 0,33 \text{ atm}$), и атомског јода ван реакционе смесе (под притиском $P_j = 0,1 \text{ atm}$):

$$S_1 = S_v + \int_{298}^{1273} \frac{C_p}{T} dT + \frac{RT \ln \frac{0,33}{1}}{T}$$

$$S_2 = S_v + \int_{298}^{1273} \frac{C_p}{T} dT + \frac{RT \ln \left(\frac{1}{0,1}\right)}{T}$$

S_v је „стандардна“ ентропија атомског јода на 298 K^0 ; C_p је атомска топлота јода.

$$S_j = S_1 - S_2 = R \ln \frac{0,1}{0,33} = -2,388 \text{ Cl.}$$

*) *Helmholtz-Gibbs*-ова једначина добивена је спајањем једначина првог ($U = A + Q$) и другог ($Q = -TdA/dT$) термодинамичког принципа. Како друга једначина важи искључиво за реверсне и изотермне процесе, то се и *Helmholtz-Gibbs*-ова једначина може примењивати само под истим условом, дакле $U_{rev} = A_{rev} + Q_{rev}$ је сада „везана енергија“ – латентна топлота. Под горњим условима је $-A = Q$, стога се може ставити да је $-dA/dT = S$.

Промена ентропије је, дакле, негативна. Како ниједан процес не може да се одиграва сам од себе у правцу у коме ће збир ентропија његових учесника да опада, то ће ова реакција моћи да се одигра само тако да систему доведемо енергију споља. Сада ће атоми јода бити у стању, у којем могу да се сједине у молекуле јода; за један грам-молекул јода развиће се 34500 cal које ће примити топлотни резервоар. А да би се реакција извела до краја под горњим условима, потребно је још, да један мол јода преведемо из реакционе смесе са парцијалног притиска 0,66 atm на притисак 1 atm. Овде је разлика ентропија молекулског јода у реакционој смеси (под 0,66 atm) и ван реакционе смесе (под 1 atm):

$$S_1 = S'_v + \int_{298}^{1273} \frac{C'_p}{T} dT + \frac{RT \ln \left(\frac{1}{0,66} \right)}{T}$$

$$S_2 = S'_v + \int_{298}^{1273} \frac{C_p}{T} dT + \frac{RT \ln \left(\frac{1}{1} \right)}{T}$$

S'_v је стандардна ентропија молекулског јода;
 C_p је температурска функција моларне топлоте јода
 $(C_p' = C_p + aT + \dots)$.

$$S_{j_2} - S_1 - S_2 = R \ln \frac{0,66}{1} = -0,804 \text{ Cl.}$$

А укупна промена ентропије, изузимајући промену ентропије приликом измене реакционе топлоте, код овог процеса износиће

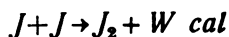
$$S = 2S_j + S_{j_2} = 2(-2,388) + (0,804) \\ S = -4,580 \text{ Cl.}$$

Ово, на температури 1273 K°, одговара извршеном раду

$$S = \frac{-A}{T}; -A = ST = -4,580 \cdot 1273 \\ -A = -7102 \text{ cal.}$$

Овако израчуната вредност за слободну енергију у потпуности се слаже са Eggert-овим наводом.

Овим је дато објашњење да се код изотермног извођења реакције



целокупна реакциона топлота троши на повећавање ентропије резервоара, и да је, сем тога, потребно утрошити још 7102 cal рада да би збир ентропија у целом систему остао непромењен.

ZUSAMMENFASSUNG**vor****Ein Problem aus J. Eggert's Lehrbuch
der physikalischen Chemie****S. Lj. Jovanović und V. S. Jovanović**

Im bekannten Lehrbuch der physikalischen Chemie von *J. Eggert* befinden sich Beispiele zur Ausrechnung sogenannter „freier Energie“ für die Reaktion isothermer und reversiver Vereinigung der Jod-Atome in Jod-Molekeln. Die freie Energie der Reaktion ist für verschiedene Bedingungen ausgerechnet, aber die Erläuterung, wie in einem Falle die freie Energie den negativen Wert besitzt, „aber trotzdem die Jod-Atome sich exotherm in Jod-Molekeln vereinigen“, fehlt, womit der Studierende die falsche Folgerung ziehen kann, dass uns bei dieser Reaktion die Reaktionswärme wie eine Art freier Energie zur Verfügung stehe. Hier ist die Erläuterung gegeben dass

1) die gesammte Reaktionswärme auf Erhöhung der Entropie des Reservoirs (in dem der Reaktionskasten gestellt ist) verbraucht wird, und

2) dass in einem bestimmten Falle die freie Energie einen negativen Wert besitzen kann, und das dann wenn die Entropie des Anfangszustandes höher als Entropie des Endzustandes ist. Es ist dann nötig dem System die Arbeit herbeizuführen, damit die Summe der Entropiewerte des ganzen Systems unverändert bleibt das heisst- damit die Reaktion überhaupt stattfinden kann.

Universität Belgrad
Institut der Chemie

Ezhalten December 1951

Dr. ing. Mr. ph. *Младен Крајчиновић*

Нашу младу науку задесио је тежак губитак прераном смрћу *Младена Крајчиновића* који, после дуге и тешке болести, премину 2 јула о. г. у 32 години живота.

Младен Крајчиновић рођен је 7-ог априла 1920 г. у Глини од оца Матије, сада професора Универзитета у Загребу и мајке Љубице, рођене Влатковић. Основну и средњу школу завршио је у Загребу, где је матурирао с одличним успехом



1939 г. Исте године ступа на Хемиски отсек Техничког факултета који је завршио септембра месеца 1943. Одмах после тога уписао се на Фармацеутски факултет на коме је дипломирао у месецу октобру 1945 г. У месецу априлу 1946 г. одбранио је с одличним успехом своју докторску дисертацију под насловом: *„Прилог познавању конституције оксидацијом хемиски модифицираних целулоза.“*

Још при изради свога дипломског рада који је објављен под насловом: *Über die Luminiscenz des Luminols. Katalyse der Chemiluminiscenz des Luminols mit komplex gebundenem Kupfer* (1), *Младен Крајчиновић* је испољио све особине даровитог и способног научног радника. Међутим радови из ове области нису му лежали на срцу и тек кад је отпочео своју докторску тезу, он је нашао домен коме ће посветити све своје способности, сав свој талент, сву своју експерименталну вештину и све своје младићко одушевљење, домен у коме је дао видан прилог хемиској науци и у коме је радио до краја свога кратког живота.

У првим својим радовима (2), (3), (4), (6), и у својој докторској дисертацији (5) проучавао је оксидацијом хемиски модификоване целулозе, па та своја проучавања проширује на скроб (7), (8), и остале полисахариде као *инулин* и *лихенин* (9), затим је у круг својих студија увео и *макромолекуларна једињења* која садрже карбоксилну групу у нативном стању: *пектине*, *воскове* и *смоле* (10).

Као што је познато, структура оксиделулозе није потпуно утврђена, али она садржи с једне стране већи или мањи број карбоксилних група од којих потичу њене киселе особине и неке друге реакције, а с друге стране у њој се налазе карбонилне групе од којих потичу њене редукционе особине као и неке њене специфичне реакције.

За доказивање и одређивање карбоксилних група *Крајчиновић* је дао методу која се назива *диаминска* (*аминска*) *реакција* или *Крајчиновићева реакција* како су је Англосаксонци назвали (*Krajinović test*), а за одређивање и доказивање алдехидних и кетонских група методу оксимације — одређивање *карбонилног броја*. Обе ове методе ће бити укратко изложене.

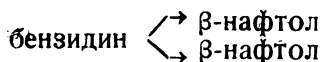
Диаминска реакција. — За квалитативно доказивање оксиделулозе и других оксидованих полисахарида (скроб, гликоген, лихенин и *инулин*) могу се употребити ароматични диамини као специфични реагенси и то у првом реду *бензидин*. Ароматични диамини као органске базе везују се с карбоксилним групама које се увек налазе у поменутих полисахаридима, а то се исто дешава и са оним макромолекуларним једињењима која садрже карбоксилне групе у нативном стању (*пектини*, *смоле* и *воскови*).

Везивање („адиција“) диамина од стране карбоксилне групе поменутих макромолекуларних једињења доказано је тиме што се слободне аминок групе везаних диамина могу диазотовати, па добивено диазоједињење кондензовати с β -нафтолом или неком другом кондензационом компонентом, при чему се добивају различно обојени производи.

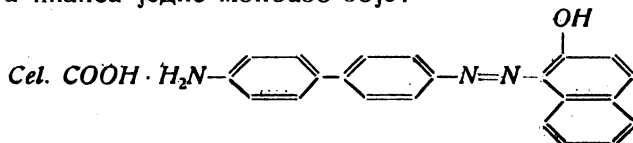
Претпоставка да се бензидин односно други додати диамин везује само једном својом аминок групом на карбоксилне групе поменутих макромолекула, а да друга аминок

група остаје слободна те се може диазотовати, доказана је следећим експерименталним чињеницама :

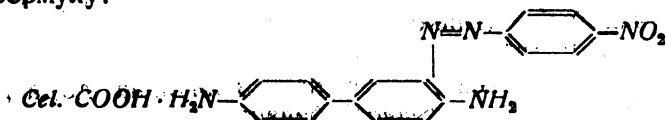
1) Када би бензидин био везан на поменуте оксидоване полисахариде само адсорпцијом, онда би се при диазотомњу обе амино-групе диазотовале, па би кондензацијом с β -нафтолом постала одговарајућа бисазо-боја позната као бензидинска мрка боја :



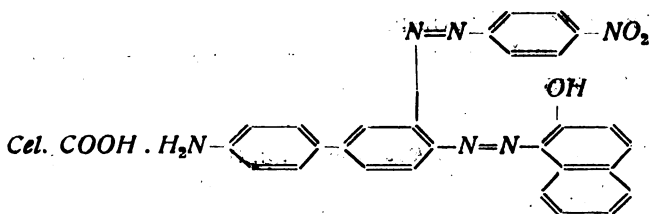
Међутим не јавља се нианса те боје, већ црвено-љубичаста нианса једне моноазо-боје :



2) Ако се на адисионо једињење оксиделулозе и бензидина дејствује диазотованим *p*-нитроанилином, онда се добива наранџаста моноазобоја која би још увек морала садржавати једну слободну амино-групу и могла имати ову формулу :



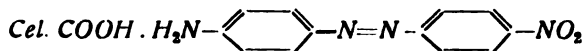
Присуство слободне амино-групе у тој наранџастој моноазо-боји доказано је тиме, што је извршена диазотација, па добијеном диазо-једињењу додат β -нафтол, при чему се првобитна жутонаранџаста моноазобоја променила у црвену мрку бисазобоју која вероватно има формулу :



Овим експерименталним чињеницама, које иду у прилог постављеној претпоставци, показано је како се помоћу једног диаминa накнадним реакцијама могу добити на карбоксиланим макромолекуларним једињењима (која се не растварају у води односно у алкохолу) три различне боје.

3) Изнесена интерпретација поткрепљена је даље чињеницом што адисионо једињење оксиделулозе и једног моноаминa (напр. анилина) ако се диазотује и дода β -нафтола, не даје никакву боју, јер нема слободне NH_2 -групе, али ако се на адисионо једињење дејствује неким диазо-једињењем, на

пр. диазотованим *p*-нитроанилином, онда се боја јавља, јер у овом случају вероватно постаје



Ова квалитативна метода разрађена је у квантитативну којом се тачно одређује количина бензидина везана на поменуте оксиполисахариде, тзв. *бензидински број* који је дефинисан бројем милиграма бензидина што се везује на 1 грам оксигелулозе.

Квалитативна диаминска реакција врши се *практички* на следећи начин:

0,5 g оксигелулозе или оксидованог скроба накваси се са 2 cm³ 0.1 M алкохолног или воденог раствора бензидина, остави се да постоји 1—2 минута, па онда испере неколико пута водом. Сада се изврши диазотовање: дода се 15 cm³ 3% HCl и 5 cm³ 3% NaNO₂ и остави за 3 минута на обичној температури. После тога се проба добро испере водом, па накваси са неколико капи алкалног раствора β-нафтола (0.1 M) и посматра се да ли се боја појавила после неколико минута.

За доказивање *оксидованих полисахарида* који се у води растварају или бубре (гликоген, лихенин и инулин) диаминска реакција се примењује на следећи модификован начин:

На 0.5—1 g гликогена, лихенина или инулина дода се 10 cm³ 0.01 M *алкохолног раствора* бензидина и остави се да дејствује око 10 минута мућкајући с времена на време. После тога се алкохол одлије и заостали полисахариди *проперу* трипут *алкохол* који се сваки пут одлије. Полисахарид се затим осуши на обичној температури па му се дода неколико капи диазотованог *p*-нитроанилина. Оксидацијом модификовани полисахариди обоје се жуто, а нативни полисахариди остају безбојни.

При овом модификованом начину ради се дакле с *алкохолним* раствором бензидина и испирање се такође врши алкохол.

Одређивање *бензидинског броја* изводи се овако:

1 g оксигелулозе стави се у балон с углачаним запушачем, дода 100 cm³ 0.001 M раствора бензидина и пошто се мућка за 4 часа, одмери се питетом 50 cm³ раствора и диазотује додатком 6 cm³ 8% HCl и 4 cm³ 5% NaNO₂ при чему се хлади ледом. После 30 минута диазотовање је довршено па се тада вишак хлороводоничне киселине отстрани додатком натријум-ацетата. Тако диазотовани бензидин веже се на 0.2 M раствор R-киселине која се узима у вишку (30 cm³). После 10 минута реакција је завршена и добивена боја се допуни до 1000 cm³. Раствор боје одређује се колориметричком методом тј. упоређује с бојом која је награђена на исти начин полазећи од 50 cm³ 0.001 M раствора бензидина.

Диаминска реакција има своју практичну примену, јер служи за доказивање оксигелулозе и за њено поуздано разликовање од хидроцелулозе, затим за доказивање других оксидованих полисахарида.

Примена диаминске реакције за доказивање неких природних макромолекуларних једињења, која већ у нативном стању садрже карбоксилне групе, има већи значај за извесне научно-истраживачке радове, нарочито за распознавање пектина при проучавању развитка биљних органа, јер је до данас непознат неки други специфични реагенс на пектине.

Даље, диаминска реакција је с успехом примењена за доказивање и одређивање ацидорезистентних бактерија.

Последњи радови покојног *Младена Крајч новића* били су управљени на поменуте биолошке и микробиолошке проблеме. Он је успео да добије микрофотограме туберкулозног бацила примењујући диаминску реакцију, јер опна тих бацила садржи поред осталих и слободне окси-масне киселине. Тај рад је радио на медицинском факултету у Институту за микробиологију Универзитета у Загребу.

О карбонилном броју. — За квантитативно одређивање алдехидних и кетонских група које се налазе у оксидованим полисахаридима тј. у оксигелулози, оксидованом скробу, гликогену, инулину и лихенину, систематски су вршени огледи оксимације и одређени су оптимални услови под којима се тај процес врши. Прво је засебно испитано дејство јединих компонената од којих је састављен реагенс за оксимацију $[NH_2OH.HCl + NaOH]$ при чему је нађено да је потребно узети хидроксил-амин-хлорхидрат у вишку тако да се потпуно неутралише сав додати натријум-хидроксид и ослободи еквивалентна количина хидроксил-амин потребног за оксимацију. Слободни натријум-хидроксид не сме бити присутан, јер он реагује с оксигелулозом, што је такође утврђено у посебним огледима. Исто тако је проучено како оксимација зависи од количине реагенса, трајања реакције и температуре, па је нађено следеће:

Оксимацију треба вршити на обичној температури са свеже награђеним раствором од 20 *сст* 0,1N $NH_2OH.HCl$ + 10 *сст* 0,1N $NaOH$ за време од приближно 20 минута. Количина заосталог, при оксимацији неутрошеног, хидроксиламина одреди се титрацијом помоћу 0,1N HCl у присуству метилоранжа као индикатора. У исто време врши се и контролни оглед (титрација употребљеног реагенса помоћу 0,1N HCl). На основу добивених података из правог (b) и контролног огледа (a) израчунава се карбонилни број према формули:

$$\frac{2.8 (a-b)}{o}$$

a = број *сст*⁸ 0,1N HCl утрошене за титрацију у контролном огледу,

БИБЛИОГРАФИЈА

Recueil de Travaux de l'Institut de Recherches sur la Structure de la Matière. — Vol. 1. Belgrade, juillet 1952. —
Научна knjiga, Izdavačko preduzeće NR Srbije.

Прва свеска Збирка радова Института за истраживање структуре материје садржи 16 радова, од којих су девет израђени у Лабораторији за физику, шест у Лабораторији за физичку хемију, а један у Лабораторији за примењену математику. Радови су објављени на француском (девет радова), енглеском (шест радова) и немачком (један рад) језику.

Робер Вален објавио је два рада теориског карактера, од којих се један односи на средње вредности, које се употребљавају при израчунавању успоравања неутрона, а други на континуално обогаћивање изотопом путем каскада. У првом раду покушано је да се покаже, да праве средње вредности не компликују основни рачун и омогућују да се њихова употреба прошири и на сложеније случајеве. Други рад је рађен нарочито с обзиром на добијање тешке воде путем електролизе.

Тихомир Новаков даје нову методу мерења спектра меких β -зракова, путем претходног убрзавања на самом извору, чиме се отклањају извесне незгоде.

Мира Јурић је модификовала обичан микроскоп тако, да се тубус може окретати на лево и десно, чиме је омогућено непосредно мерење дужине путање честице у фотонуклеарној емулзији.

Александар М. Милојевић дао је конструкцију новог типа Гајгер-Милеровог бројача четвороугластог облика, што је омогућило, да се ради под бољим геометријским условима.

У недостатку подесних лампи *Радомир Прошић* и *Мирко Војиновић* конструисали су са цевима 6АК5 амплификаторе за импулсе, што је омогућило да се смањи на минимум потребан материјал за конструкцију.

Федор Борели даје схему електронског диспозитива са 50 елемената и указује на нове примене овог диспозитива.

Затапање стакла на метал загревањем високом фреквенцом описао је *Богдан Малић*. Он је за своја испитивања узео борски електролитички бакар, чистоће 99.5%, а од стакла поред пирекса и тириншког стакла још и домаће стакло из Храстинка.

Из Лабораторије за физичку хемију објављени су ови радови :

- 1) Флуориметриско одређивање урана у рудама од *Ивана Драганића*. (Описан је нови флуориметар за одређивање урана у рудама мерењем флуоресценце трагова урана, стопљеног са натрујумфлуоридом)
- 2) Нека запажања у функционисању једног извора јона типа Nier масеног спектрометра од *Мирослава Тодоровића*. (У чланку се говори о утицају извесних параметара неког извора јона на интензитет јонске струје. Расправљано је такође и о утицају металног конца лампе).
- 3) Одређивање малих концентрација тешке воде од *Владимира Вукановића* и *Бошка Павловића*. (Аутори су модификовали методу магнетског пловка, да би могли вршити мерења са 1 ml узорка. Новом методом измерен је проценат деутеријума у кристалној води стипсе, и у пивском сладу).
- 4) Одређивање површине праха методом измењивања јона од *Вукице Милушиновић* и *Смиљке Новаков*. (Супротно познатим методама, код којих се претпостављало да је измена ограничена само на површину, аутори су одређивали површину праха узимајући у обзир и друге слојеве у којима је вршена измена.
- 5) Метода мерења процената изотопа масеним спектрометром у присуству нечистоћа од *Мирослава Тодоровића*.
- 6) Испитивање о утицају начину добијања електролитичким таложењем на структуру бабра од *Александра Дамјановића*.

Savezni Institut za Tehničko-ekonomska istraživanja — Elaborat L 05.1-002-015 — Омекšивачи II — Београд, 1952.

Садржај: Увод. Врсте омекшивача и избор омекшивача, који би се произвели у ФНРЈ. Потребни капацитети. Технолошки процеси. Нормативи технолошких поступака. Биланси и избор технолошког процеса за добивање бутанола. Амортизација. Сировинска база и локација. Девизни биланс. Рентабилитет. Закључци.

Savezni Institut za Tehničko-ekonomska istraživanja — Elaborat N 05.1-001 Ing. *Mihajlo Zisič*, Anorgana I — Београд, 1952.

Садржај: А — Значај репарационог постројења „Аноргана“ и формалдехида.

Б — Предлог о оснивању комбината за вештачка влакна, пластичне масе из ацетата целулозе и за алкохоле за омекшиваче пвхл. и раствараче: 1) проблематика ацеталдехида и петогодишњи план. 2) Капацитети новог комбината. 3) Искоришћења у појединим процесима фабр. 4) Шеме производње и нормативи.

5) Цене на светском тржишту за предвиђене производе. 6) Финансиски ефекат комбината и инвестиција.

В — Економско образложење предлога под Б — I — Економско образложење индустрије ацетата целулозе и рејона: 1) Финансиски ефекат производње ацетата целулозе и рејона. 2) Привредни значај индустрије вештачких текстилних сировина; 3) Алтернатива: рејон по поступку вискосе или ацетата целулозе; 4) Резиме. — **II — Економско образложење индустрије ацеталдехида из карбида:** 1) Општа сировинска проблематика за алифатска окси-једињења; 2) Питање шпиритуса или ацетилена: а) наша проблематика шпиритуса, б) наша проблематика ацетилена, в) проблематика ацеталдехида, г) резиме. — **III — Економско образложење индустрије омекшивача за пвхл.** — **IV — Закључци.**

Г — Додатак. Три шеме. 2) Статистика о производњи текстилних сировина у свету и посебнице у САД. 3) Светска проблематика каучука.

Savezni Institut za Tehničko-ekonomska istraživanja — Elaborat N 05.1-002 — Dr. Ing. *Per Gustavson*, Anorgana II — Beograd, 1952.

Садржај: Извештај о садањем стању предрадњи око подизања постројења „Анограна“ одн. фабрике омекшивача.

Savezni Institut za Tehničko-ekonomska istraživanja — Elaborat N 05.1-007-014 — Dr. Ing. *Per Gustavson*, Anorgana III. — Beograd, 1952.

Садржај: Увод, Нормативи. Технолошке алтернативе. Програм производње Аногране. Биланси сировина и енергије. Сировинске базе и локација. Потребе за продуктима Аногране. Проблем растварача и ацетилцелулозе. Рентабилитет Аногране. Девизни биланс. Закључци. Расподела постројења.

Savezni Institut za Tehničko-ekonomska istraživanja — Elaborat N 05.1-005-006 — *Fabrika azotnih jedinjenja*. Tehničko ekonomska analiza. Beograd, 1952.

Садржај: Увод. Проблематика производње и употребе азотних производа у ФНРЈ. Преглед технолошких поступака за индустрију.

стриску израду азотних производа. Локација. Оријентациона преткалкулација грађевинских инвестиција. Економска анализа. Закључак,

Savezni Institut za Tehničko ekonomska istraživanja — Elaborat L 05.1 001. Lokacija tvornice omekšivača, Alternative: Hrvatska Dubica i Kaštel Sućurac. Beograd, 1952.

Садржај: Увод. Биланс азота. Биланс водошка. Биланс паре, електричне енергије и воде. Грађевни трошкови. Кључ расподеле општих трошкова изградње у Дубици. Опрема из увоза Друштвени стандард. Транспорт. Упоредије производних трошкова. Перспективе развоја хемиске индустрије уз фабрику омекшивача. Преглед биланса и упоређење. Упоредије општих услова грађења и погона. Закључци.

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l'Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

S O M M A I R E Vol. 17

No 4

	Page
<i>A. M. Lecco and V. D. Canic: On the Dissolution of Tin in Perchloric Acid</i>	193
<i>B. Bastic and V. Golubović: On the reactions of derivates of phtalic and quinolinic acid with o-phenilendiamine</i>	201
<i>D. Živanović: The Coloriwetric Determination of Cobalt</i>	209
<i>Dj. Maširević: Some Characteristics of the Qualities of the Sulphate Pulp of Spruce and Fir from Bosnia</i>	215
<i>S. Lj. Jovanović und V. S. Jovanović: Ein Problem aus J. Eggert-s Lehrbuch der physikalischen Chemie</i>	243

Comité de Redaction:

Prof. Dr. *A. M. Lecco*. Prof. Dr. ing. *P. S. Tutunndžić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. *Dj. Dimitrijević*. Chim. dipl. *M. Milić*, Dr. *A. Horovic*, Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, четири свеске) износи 400 динара. Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-906031.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка велика школа, Булевар Револуције 73.

Пажња ауторима

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

**проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,
Технолошки факул., Београд**

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $\frac{1}{2}$ стране) и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком 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 2 пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком.

Сваки аутор добија бесплатно 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

Сваких 25 отисака више стају:

чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 180 дин., до 1 табака — 300 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 480 дин., до 2 табака 60 дин.

JK

Књига 17

1952

Свеска 5

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE**

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

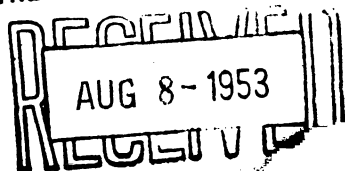
Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique, Belgrade

THE JOHN GERRARD LIBRARY

1952



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

„Гласник“ излази тромесечно

С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>Велимир Д. Цанић:</i> Испитивање амфотерности никотинске киселине потенциометриском методом	257
<i>С. К. Шушић:</i> Прилог квантитативно—таложним методама уз помоћ једињења живе	265
<i>Александар Мошић:</i> Номограми за техничку анализу алкалија	273
<i>Татара Марић:</i> Физичко—хемијска испитивања вода Дунава и Тисе	281
<i>С. Кончар—Бурђевић и Аниша Дмишровић:</i> Једна проста адаптација Lange-овог универзалног колориметра за колориметрисање чврстих површина у дифузно одбијеној светлости	297
<i>Јерко З. Аљанчић:</i> Добијање кадмијума из муља који отпада при прецишћавању лужина за производњу литопона	303
<i>Љ. С. Јовановић и В. С. Јовановић:</i> Термичка дисоцијација јодоводоника на вишим температурама	309
<i>Из Српског хемиског друштва</i>	317
<i>Библиографија</i>	319

Редакциони одбор:

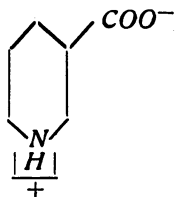
Проф. д-р **А. М. Леко**, проф. д-р инж. **П. С. Тутунџић**, проф. д-р **В. М. Мићовић**, проф. д-р **Ђ. Стефановић**, проф. инж. **Ђ. Димитријевић**, дипл. хем. **М. Милић**, д-р **А. Хоровиц**, дипл. фарм. **Б. Рашајски**.

Испитивање амфотерности никотинске киселине потенциометрском методом^{*)}

од

Велимира Д. Цанића

Проучавајући *Hatnick*-ову реакцију са хинолинском киселином *Леко* и *Басџић*¹⁾ нашли су да пиридински азот утиче на карбоксилне групе и претпоставили су да се хинолинска киселина налази у облику унутарње соли. Преносећи ово гледиште на никотинску киселину, они су и ову схватили као унутарњу со



Међутим *E. B. Hughes*, *H. H. G. Jellinek* и *B. A. Ambrose*²⁾, проучавајући ултраљубичасти апсорпциони спектар никотинске киселине, нашли су да термодинамичка константа дисоцијације киселине износи $Ka = 1,12 \cdot 10^{-5}$ и $1,23 \cdot 10^{-5}$, а да базна дисоцијациона константа, коју су они први одредили, износи $Kb = 3,55 \cdot 10^{-11}$. Они сматрају да се никотинска киселина не налази у облику „цвитер-јона“.

Нама се је учинило да би потенциометриска титрација киселих и базичних раствора ове киселине могла допринети ближем познавању никотинске киселине. На ову идеју нас је навео рад *Wenger*-а и сарадника са хиналдинском киселином³⁾.

Експериментални део

1) — Титрација базних раствора никотинске киселине хлороводоничном киселином.

^{*)} Саопштено на Другом саветовању хемичара НР Србије 6-Х-1952 г.

При овом одређивању употребљавали смо „*Radiometer 22*“ који је показивао при пажљивом раду тачност од 0,01 – 0,02 *pH*. Употребљена је никотинска киселина марке *Hopkin Williams* коју смо два пута прекристалисали из ацетона. Тачка топљења 232 – 233° С.

Базни раствор никотинске киселине неутралисали смо соном киселином и пратили промену *pH* помоћу стаклене електроде спрегнуте са засићеном каломеловом електродом.

За одређивање узето је: 10 ml *n/20* никотинске киселине и 20 ml *n/20 NaOH*. Почетна запремина раствора која је титрисана са *n/10 HCl* износила је 30 ml. Почетна концентрација никотинске киселине је према томе *m/60*. Одређивање је вршено на температури од 25° С. Добијене вредности су дате у табlici 1.

Подручје *A – B* одговара неутрализацији натријумхидроксида у вишку и превојна тачка *B* показује крај ове неутрализације.

Подручје *B – C* одговара ослобађању никотинске киселине. У тачки *M* осећа се утицај пуфера.

У превојној тачки *C* измерена вредност *pH* потиче од ослобођене никотинске киселине.

Подручје *C – D* одговара стварању хлорхидрата никотинске киселине. Никотинска киселина као пиридинов дериват гради са соном киселином хлорхидрат. Награђено једињење понаша се као со врло слабе базе и јаке киселине. У тачки *D* израчуната вредност *pH*, ако би потицала само од соне киселине, износила би 1,99, док је експериментом добијена вредност 2,17. Исто тако израчунате су вредности за *pH* у области испред тачке *D* које треба да потичу од додате соне киселине и констатовано је, да ове вредности нису једнаке измереним вредностима *pH*. Тако у тачки *a*) вредност израчуната износи 2,64, а измерена 2,92 а у тачки *b*) 2,10 односно 2,29.

Изнад тачке *D* додата је сона киселина у вишку.

2) — *Титрација киселих раствора никотинске киселине натријумхидроксилом.*

Неутралисали смо кисели раствор никотинске киселине натријумхидроксилом и пратили промену *pH* на описани начин.

Узето је 10 ml *n/20* никотинске киселине и 10 ml *n/10 HCl*. Почетна запремина износила је 20 ml. Почетна концентрација никотинске киселине је *m/40*. Одређивање је вршено на температури од 25° С са *n/10 NaOH*. Добијене вредности су дате у табlici 2.

Подручје *E – D* одговара неутрализацији вишка соне киселине. Тачка *D* одговара хлорхидрату никотинске киселине. Да је никотинска киселина реаговала са соном киселином доказ је то што је измерена вредност за *pH* у овој

тачки 1,99, док би израчуната вредност за pH , која би евентуално потицала једино од соне киселине, за ову тачку износила 1,74. Измерене вредности pH у тачкама a и b износе 2,10 и 2,85, а израчунате вредности за pH , које би евентуално потицале једино од соне киселине, износе 1,85 односно 2,50. Подручје $D-C$ одговара хлорхидрату никотинске киселине.

Таблица 1

pH	$ml\ n/10$ HCl	
10,18	4,8	A
9,95	4,85	
9,65	4,9	
9,13	4,95	
8,00	5	B
6,90	5,05	
6,60	5,1	
6,10	5,25	
5,35	6	
4,90	7	
4,72	7,5	M
4,53	8	
4,13	9	
3,87	9,5	
3,70	9,75	
3,51	10	C
3,33	10,25	
3,16	10,5	
2,92	11 $a)$	
2,62	12	
2,29	14 $b)$	
2,17	15	D
2,09	16	
1,94	18	
1,80	20	E

Таблица 2

pH	$ml\ n/10$ $NaOH$	
1,45	0	E
1,65	2	
1,85	4	
1,99	5	D
2,10	6 $a)$	
2,52	8	
2,85	9 $b)$	
3,00	9,25	
3,13	9,50	
3,30	9,75	
3,50	10	C
3,70	10,25	
3,87	10,50	
4,01	10,75	
4,14	11	
4,52	12	
4,71	12,5	M
4,90	13	
5,37	14	
6,20	14,7	
6,70	14,8	
7,22	14,85	
8,64	14,9	
9,30	14,95	B
9,55	15	
9,76	15,05	
10,00	15,1	A

Превојна тачка C означава крај неутрализације хлорхидрата никотинске киселине односно ослобађања слабе базе. У тачки C киселост раствора потиче једино од никотинске киселине.

Подручје $C-B$ одговара стварању натријумникотината. Алкалност у тачки B потиче углавном од хидролизе натријумникотината. У тачки M осећа се дејство пуфера.

У подручју $B-A$ повећање pH последица је додатка вишка натријумхидроксида.

3) — *Одређивање pH у чистом раствору никотинске киселине пре и после додатка еквивалентне количине соне киселине.*

$a)$ Измерили смо pH у чистом раствору никотинске киселине и затим после додатка еквивалентне количине соне киселине. Тако је у $n/20$ раствору добијена вредност 3,47.

Међутим из већ познате вредности за константу дисоцијације $ks = 1,4 \cdot 10^{-5}$ (*Ostwald*)⁴), примењујући формулу за израчунавање активности водоничних јона за слабу киселину израчуната вредност износи 3,15 за исту концентрацију. Када смо пак раствору од 10 ml n/20 никотинске киселине додали 5 ml n/10 HCl, измерена вредност pH раствора хлорхидрата износила је 1,86, док израчуната вредност која би потицала само од додате соне киселине, износи 1

b) Исто тако измерили смо pH у чистом n/80 раствору никотинске киселине и добили вредност pH 3,57. По додатку количини од 40 ml n/80 раствора 10 ml n/20 HCl измерен pH је 2,27.

c) Измерен pH у чистом раствору n/160 никотинске киселине је 3,68, а по додатку количини од 80 ml n/160 раствора 10 ml n/20 раствора HCl pH износи 2,45.

4) — *Израчунавање константе дисоцијације никотинске киселине.*

Константа дисоцијације kb је израчуната из познате вредности pH и то 1) у тачки D (табл. 1), 2) у тачки C (табл. 2) и 3) из вредности pH чистог хлорхидрата никотинске киселине. Константа ks је израчуната помоћу вредности pH у чистом раствору никотинске киселине и добијене вредности kb . Но исто тако ова константа се може израчунати из добијене вредности kb и вредности pH у превојној тачки C табл. 1 и 2. Међутим, пошто једначина криве, која би добила ако на ординати наносимо промене pH и на абсциси број ml реактива према податцима из табл. 1 и 2 позната, координате превојне тачке C налазимо познавајући четири суседне тачке методом интерполације.

Мерења помоћу pH-метра дају нам активност јона H^+ а не њихову концентрацију. Ми смо при израчунавању kb мали концентрацију водоничних јона која је добијена познатог pH и фактора активности.

За израчунавање kb користили смо чињеницу да при новом схватању о амфотерним једињењима за хлоридни раствор амфолита вреде следеће једначине⁵):

$$K_s = \frac{\alpha [H^+]}{1 - \alpha} \dots \dots \dots$$

$$kb = \frac{K_w}{K_s} \dots \dots \dots$$

kb није дисоцијациона константа C_5H_5N -групе, већ константа хидролизе карбоксилне групе. Константа K_s је права константа киселине. За α -степен хидролизе узета је вредност $\frac{[H^+]}{C}$

Код израчунавања ks познавајући вредност за kb користили смо израз за израчунавање концентрације водоничних јона

јона у чистом раствору једног амфолита, а према старом схватању о амфотерним електролитима⁶)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w + ks[R]}{1 + \frac{kb}{K_w} \cdot [R]}} \dots \dots \dots (3)$$

Према овом схватању је:

$$C = [R] + [R^+] + [R^-] \dots \dots \dots (4)$$

$$[R^+] = \frac{ks[R]}{[H^+]} \quad \text{и} \quad [R^-] = \frac{kb}{K_w} [R] [H^+] \dots \dots \dots (5 \text{ и } 6)$$

где је C -укупна концентрација амфолита, R -неразложен молекул амфолита, R^+ његов катјон и R^- његов анјон.

У једначини (3) може се у првој апроксимацији ставити, пошто се R и C мало разликују, да је $R = C$. Знајући H^+ и kb може се израчунати ks . Тада се према једначинама 5 и 6 израчунају вредности за R^+ и R^- и из једначине 4 израчуна R . Са овом тачном вредношћу за R коригује се вредност за ks .

Добијене вредности за kb са потребним подацима дате су у табл. 3.

Таблица 3

	Конц. хлорхидрата киселине	pH	[H ⁺]	Ks	kb
D (табл. 1)	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,99	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-12}$
D (табл. 2)	$1,11 \cdot 10^{-2}$	2,17	$7,16 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-12}$
Хлорхидрат a	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,86	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-12}$
b	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,27	$5,77 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-12}$
c	$5,55 \cdot 10^{-2}$	2,45	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-12}$

Усвојена вредност за kb никотинске киселине износи $8,3 \cdot 10^{-13}$.

Добијене вредности за ks дате су у табл. 4.

Таблица 4

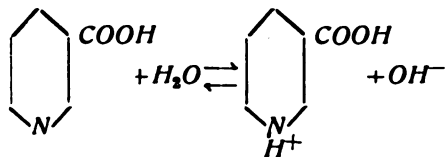
Конц. киселине	pH	[H ⁺]	kb	ks
$5,00 \cdot 10^{-2}$	3,47	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-13}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$
$1,25 \cdot 10^{-2}$	3,57	$2,90 \cdot 10^{-4}$	„	$1,36 \cdot 10^{-5}$
$6,25 \cdot 10^{-3}$	3,68	$2,22 \cdot 10^{-4}$	„	$1,19 \cdot 10^{-5}$

Добијена средња вредност за k_s никотинске је $1,39 \cdot 10^{-5}$.

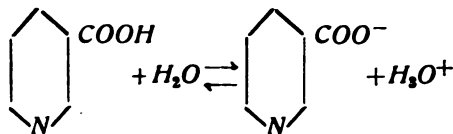
Ако се концентрација водоничних јона замени ношћу добије се за k_b $1,02 \cdot 10^{-12}$ и k_s $1,39 \cdot 10^{-5}$.

Напомињемо да смо на горе описани начин pH у растворима антранилне киселине и гликоки после додавања еквивалантне количине соне к израчунали константе дисоцијације. При томе, ак трацију водоничних јона заменимо са активношћу, д за антранилну киселину на температури $25^\circ C$ $k_b =$ и $k_s = 1,03 \cdot 10^{-5}$, а за гликокол $k_b = 2,44 \cdot 10^{-12}$ и $k_s =$ Према подацима из литературе одговарајуће ко антранилну киселину су $1,37 \cdot 10^{-12}$ и $1,06 \cdot 10^{-5}$ *) и $2,26 \cdot 10^{-12}$ и $1,67 \cdot 10^{-10}$ **).

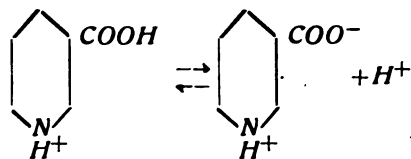
Из напред изложеног очигледно је да се) тинске киселине као амфотерног једињења ди може претставити на следећи начин:



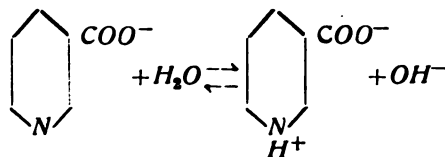
и



Но исто тако могућа је и следећа дисоцијација:



и



С обзиром на добијене константе ова дисоцијација стварања цвитер-јона је незнатна.

Добијена вредност за k_s слаже се са вредно је дао *Ostwald*, док се вредност за k_b знатно раз вредности коју су дали *E. B. Hughes*, *H. H. G. Je A. Ambrose*.

И в в о д

Проучена је дисоцијација никотинске киселине. Добијене вредности за константу киселине и базе су $ks = 1,39 \cdot 10^{-5}$ и $kb = 8,3 \cdot 10^{-18}$ на температури 25°C . За константу kb добијена вредност знатно отступа од до сада познате вредности.

Техничка велика школа,
Технолошки факултет,
Хемиско-технички завод

Примљено августа 1952

R É S U M É

**Etude de la dissociation de l'acide nicotinique
par la methode potentiometrique**

par

VELIMIR D. CANIĆ

Etude *pH*-métrique de l'acide nicotinique. On a obtenue pour les constantes ks et kb les valeurs $1,39 \cdot 10^{-5}$ resp. $8,3 \cdot 10^{-18}$ à 25°C . La constante kb ne s'accorde pas avec la valeur obtenue par *E. B. Hughes*, *H. H. G. Jellinek* et *B. A. Ambrose*.

Faculté de technologie
Institut de chimie technique
Belgrad

Reçu, août 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1) *A. Лeko* и *Б. Басић*, Гл. хем. др. 13, 203 (1948).
- 2) *B. B. Hughes*, *H. H. G. Jellinek* и *B. A. Ambrose*, *J. Physik. Colloid. Chem.* 53, 414—23 (1949).
- 3) *P. E. Wenger*, *D. Monnier* и *L. Evars*, *Helv. Chim. Acta* 35, 396 (1952).
- 4) *Ostwald*, *Z. Physik. Chem.* 1889, III, 386.
- 5) *Karl Jellinek*, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, IV, 133, Stuttgart Verlag von Ferdinand Enke 1933.
- 6) l. c. под 5, стр. 125.
- 7) *Beilstein* XIV, стр. 310.
- 8) *J. D'Ans* и *E. Lax*, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer Verlag, Berlin 1949. стр. 846.

Прилог квантитативно-таложним методама уз помоћ једињења живе^{*)}

Саопштење II

од

С. Н. Шушића

Квантитативно одређивање алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$

Квантитативно одређивање алуминијума таложењем као $Al(OH)_3$ и жарењем до Al_2O_3 задаје аналитичарима доста потешкоћа, зато јер је талог $Al(OH)_3$ изразито амфотерног карактера па је потребан одређени pH за квантитативно таложење, а осим тога он је типичан колоидхидрогел чије мицеле оклудирају велику количину страних катјона и анјона из таложног раствора па се врло тешко филтрује и још теже испира. Из тих разлога нарочиту тешкоћу и претставља квантитативно одређивање алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ таложењем алуминијума у облику $Al(OH)_3$.

*P. Jannasch*¹⁾ са сарадницима *W. Cohen*-ом²⁾ и *J. Ruhl*-ом³⁾ затим *C. Friedheim* и *P. Hasenclever*⁴⁾ и *G. Roldan*⁵⁾ одређују алуминијум као $Al(OH)_3$ уз манган, таложењем амонијаком уз хидроксиламин. После таложења загревају пробу око пола сата на воденом купатилу и добију јако флокулован талог који се лако филтрује. Испирање врше врућом водом. Међутим, за квантитативно одвајање алуминијума од мангана, према *C. Friedheim* у и *P. Hasenclever*-у⁴⁾ таложење се мора поновити бар још једанпут.

*W. Blum*⁶⁾ талози алуминијум из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ као $Al(OH)_3$ опрезним прикапљивањем разблаженог амонијака до жуте боје индикатора метилцрвено (pH око 6,2) у врућ раствор алуминијума коме је додато око $5 g NH_4Cl$ на сваких $0,1 g Al^{3+}$. Затим пробу прокува 1—2 минута, одмах вруће филтрује и талог испира врућим 2,5% раствором NH_4Cl . Талог се не добије чист, јер он према *G. Lundell*-у и *H. Knowles*-у⁷⁾ садржи, после једноструког таложења око 1,7% мангана, а после другог таложења потпуно је чист. Као што видимо и овде је потребно двоструко таложење за квантитативно одвајање алуминијума од мангана.

*) Саопштено на Другом саветовању хемичара НР Србије 6-X-1952 г.

На сличан начин одвајају алуминијум од манган *W. Hillebrand* и *G. Lundell*⁸⁾ брзим таложењем разблажених амонијаком у кључалом раствору алуминијума коме су дати NH_4Cl и индикатор, али се и овде таложење моје понови.

На бази хидролитичког таложења $Al(OH)_3$, везив сувишних H^+ -јона из киселих раствора алуминијумових соли, натријумацетатом као пуферном соли слабе киселине и базе, израђен је читав низ различитих метода. Међу спада метода *A. Kling*-а и *A. Lassieur*-а⁹⁾, који таложе минимално из јако разблажених раствора уз индикатор метилоранџ црвено додатком $20 ml$ 10% раствора натријум-ацетата потребни pH постижу додавањем раствора Na_2CO_3 домене боје индикатора у жуту. *W. D. Treadwell*¹⁰⁾ таложе алуминијум из средње разблажених раствора, претходно неутрализацијом вишка киселине с Na_2CO_3 , и додавањем $1,5-2 g$ натријум или амонијум-ацетата, затим разблажењем водом на $300-400 ml$, полако загрева, кува 1 минут и одваја филтрује. На сличан начин одвајају алуминијум од манган *H. Borck*¹¹⁾, *O. Brunck*¹²⁾ и *W. Funk*¹³⁾. Код свих ових метода потребно је двоструко таложење за прецизно анализирање одвајање алуминијума од мангана.

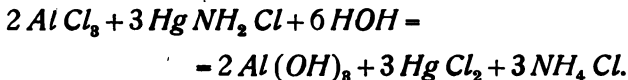
H. Willard и *N. Tang*¹⁴⁾ таложе алуминијум као оксид уз манган с карбамидом $[CO(NH_2)_2]$, који се у воденом раствору хидролизује на амонијак и угљену киселину и на тај начин неутралише сувишну киселину без боје да ће се прекорачити гранични pH потребан за одвајање Al^{3+} од Mn^{2+} , јер се пуферним дејством карбамида постиже pH око 6. Осим карбамида додају за сваку анализу око $20 g NH_4Cl$ и $1 g (NH_4)_2SO_4$, разблаже на $500 ml$ кувају на слабом пламену 2 часа. Одвајање алуминијума од мангана је квантитативно и не мора се поновити, али таложење се толико лепи на чашу да се последњи остаци морају растворити у HCl и поново таложити. Осим тога, један део талога издваја као базни сулфат, који термичком деградацијом прелази у оксид врло тешко, тек изнад $1200^\circ C$ и то дугим загревањем, што у знатној мери отежава одређивање.

*P. Ray*¹⁵⁾ употребљава за одвајање Al^{3+} од Mn^{2+} хексаметилентетрамин $[(CH_2)_6N_4]$, који ослобађа органске везивне амонијак хидролизом у воденом раствору, слободан карбамидом, и даје амонијак и формалдехид (CH_2O) . Пуферним дејством $(CH_2)_6N_4$ постиже се pH око 6,2–6,4 према томе, нема опасности од копреципитације $Mn(OH)_2$. Он разблажује раствор алуминијумових соли до $300 ml$ додаје око $7,5 g NH_4Cl$, 1 до 2 капи индикатора метилоранџа, загреје раствор до кључања и таложи приклањавањем 10% раствора хексаметилентетрамина док индикатор не промени боју у жуту. Затим прокува 2–3 минута и одваја ви око 2 часа на воденом купатилу, да би исталожена б

алуминијумова со, која се нешто раствара у води, прешла у практично нерастворљиви $Al(OH)_3$, онда филтрује и испира с 2% раствором NH_4NO_3 , али и овде је потребно двоструко таложење за квантитативно одвајање алуминијума од мангана.

Већ из овог кратког прегледа метода одређивања алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ таложењем као $Al(OH)_3$ видимо да је готово код свих потребно двоструко таложење алуминијума, које знатно продужује време трајања анализе а осим тога доводи и до већих грешака. Баш зато метода *Б. Шолаје*¹⁶⁾ за квантитативно одређивање алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ таложењем меркури-амидо-хлоридом и има знатних преимућстава пред осталима. Наиме, одређивање алуминијума уз манган са $HgNH_2Cl$ врши се једноструким таложењем и не мора се поновити, јер је одвајање квантитативно, осим тога таложи се у хладном а завршава се чим се дода потребна количина реагенса, што траје свега 5—6 минута, а талог може одмах да се филтрује и испира. Сам талог није колоидан него је тежак и прашкаст, јер претставља механичку смешу $Al(OH)_3$ и $HgNH_2Cl$ због чега се много лакше филтрује и испира.

Механизам таложења оснива се на пуферном дејству $HgNH_2Cl$, који хидролитички таложи алуминијум према једначини:



Али да би таложење алуминијума било квантитативно треба 2—3 пута већа количина $HgNH_2Cl$ од теориске, односно према *Б. Шолају*¹⁶⁾ за таложење 0,1 g Al_2O_3 треба 2 g $HgNH_2Cl$ уместо 0,75 g теориских и уз то треба још додати око 2 g NH_4Cl .

Пошто се за таложење алуминијума троши релативно велика количина реагенса $HgNH_2Cl$, који се мора посебно правити а која се губи сублимацијом у току жарења талоба, покушаћемо да, као и код одређивања гвожђа из система $Fe^{3+} - Mn^{2+}$, одредимо најмању количину живиних соли, која је потребна за квантитативно одређивање алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$.

Код одређивања гвожђа из система $Fe^{3+} - Mn^{2+}$ ¹⁷⁾ установили смо да се рационално таложење са $HgNH_2Cl$ може извести само по методи *Б. Шолаје*¹⁶⁾, али да се метода може модификовати на тај начин да се таложење врши прикапљивањем одређене количине амонијака познате концентрације у раствор $FeCl_3$ коме је додата одређена количина $HgCl_2$. Ако таложење изводимо на тај начин смањује се количина живиних соли испод теориски потребне за таложење гвожђа са $HgNH_2Cl$ а додавање NH_4Cl није потребно. Зато смо претпоставили да ћемо и код од-

ређивања алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ условима доћи до добрих резултата.

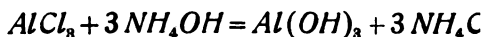
Дакле, ако применимо исти принцип на та минијума долазимо до следећег:

$HgCl_2$ се талози с амонијаком према јед



одакле излази да је за таложење 1 g $HgCl_2$ потребно 5 g 2,5% амонијака (рачунато као NH_3)

Алуминијум се талози с амонијаком прем



Из ове једначине излази да је за таложење 0 јума као $Al(OH)_3$ потребно 7,6 g 2,5% амонијака као NH_3).

Према томе таложење алуминијума с ам $HgCl_2$ и NH_4Cl изводили смо на следећи начи

Ако је приближно позната количина ал таложном раствору онда испитиваном раствору јемо амонијак док се не исталожи мало $Al(OH)_3$ створимо додатком пар капи HCl , затим додамо количину $HgCl_2$, 1—2 g NH_4Cl и одређену количину амонијака. Амонијак додајемо прикапљивањем у хладном раствору уз стално мешање, и то: на сваком таложном раствору за таложење, још по 7,6 ml 2,5% амонијака трима уместо у грамима, постижемо сигурно таложење алуминијума остало нешто неисталога који нам гарантује да pH раствора није прешао да је сав манган остао у раствору. После амонијака талог се може одмах филтровати хладном водом (доста је испрати са 250 ml воде после филтровања осуши у сушници а затим сушење (у капели) док не одсублимује сав $HgNH_2Cl$ се жари код $1100^\circ C$ у платинској пећи до које жине. Испод $1100^\circ C$ Al_2O_3 остаје јако хигроскопско тежина у току мерења расте и не може да се таложи.

Ако количина алуминијума није ни приближно онда таложење изводимо на исти начин уз додати неколико капи индикатора бромтимолплаво и прикапамо амонијак док индикатор не промени боју у плаву, значи да је pH раствора 7 и да сав $HgCl_2$ није таложио као $HgNH_2Cl$, јер се његово таложење завршава код плаве боје индикатора. Таложење алуминијума начин сигурни смо да је сав манган остао у раствору није достигнут pH таложења $Mn(OH)_2$.

Експериментални део

За испитивања направили смо стандардни раствор од потпуно чистог $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ („Kahlbaum“ pro analysi). Титар овог раствора одредили смо на два начина, и то: таложењем с амонијаком према *H. Biltz*-у и *W. Biltz*-у¹⁸) и жарењем као Al_2O_3 у платинској пећи до константне тежине при чему смо добили следеће вредности: 0,1910 g; 0,1908 g; и 0,1908 g Al_2O_3 у 25 ml стандардног раствора; и, директним испаравањем 25 ml стандардног раствора, према препоруци *Б. Шолаје*¹⁹) затим, жарењем хидролизом насталог $Al(OH)_3$ до константне тежине и мерењем као Al_2O_3 (као и у првом случају), при чему смо добили следеће вредности: 0,1914 g; 0,1910 g и 0,1910 g Al_2O_3 . Узмемо ли средњу вредност анализа рађених на оба начина добијемо 0,1910 g Al_2O_3 у 25 ml стандардног раствора, што прерачунато на алуминијум износи 101,1 mg Al^{3+} у 25 ml.

Код првих одређивања варирали смо количину $HgCl_2$ испод и изнад теориске у односу на таложење с $HgNH_2Cl$ да бисмо видели могућност одређивања алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$. Код свих анализа додато је 50—100 mg мангана и 1—1,5 g NH_4Cl . Додавање малих количина NH_4^+ - соли оправдано је тиме, што се талог $Al(OH)_3$ као типичан амфотерни колоид теже коагулише него талог $Fe(OH)_3$, који нема изразита амфотерна својства због чега и није било потребно додавање NH_4^+ - соли. Резултати ових испитивања наведени су у табlici I.

Таблица I

Израчунато mg Al	Нађено mg Al	Разлика у ‰*	Додато g $HgCl_2$	Однос према теориском
101,1	96,9	-42	0,25	0,16 : 1
101,1	96,3	-48	"	"
101,1	96,7	-44	"	"
101,1	97,1	-40	"	"
101,1	98,9	-22	0,50	0,33 : 1
101,1	98,1	-30	"	"
101,1	98,1	-30	"	"
101,1	99,3	-18	"	"
101,1	99,8	-13	1,00	0,66 : 1
101,1	99,5	-16	"	"
101,1	99,6	-15	"	"
101,1	100,1	-8	"	"
101,1	101,3	+2	1,50	1 : 1
101,1	101,0	-1	"	"
101,1	101,4	+3	"	"
101,1	100,9	-2	"	"
101,1	101,6	+5	2,00	1,33 : 1
101,1	100,8	-3	"	"
101,1	101,3	+2	"	"
101,1	101,1	0	"	"

Из таблице I може се закључити да таложење алуминијума амонијаком уз $HgCl_2$ испод теориске количине према

таложњу са $HgNH_2Cl$ не иде квантитативно. Ђањем количине $HgCl_2$ до или изнад теориске добри резултати. Ово повећање $HgCl_2$ у однос жење гвожђа истим начином, као и потребно амонијумових соли код таложња алуминијума су обзиром на изразито колоидна својства $Al(OH)_3$.

Да бисмо проверили горње закључке изврши један низ анализа на описани начин чији су резу дени у таблица II.

Таблица II

Израчунато <i>mg Al</i>	Нађено <i>mg Al</i>	Разлика у ‰ *)	Додато <i>g</i> $HgCl_2$	Одн тес
101,1	101,1	0	1,5	
101,1	101,2	+1	"	
101,1	101,0	-1	"	
101,1	100,9	-2	"	
101,1	101,2	+1	"	
101,1	101,3	+2	"	
101,1	101,0	-1	"	
101,1	101,1	0	"	
101,1	100,9	-2	"	
101,1	101,4	+3	"	
101,1	101,1	0	2,0	1,
101,1	101,2	+1	"	
101,1	100,9	-2	"	
101,1	101,3	+2	"	
101,1	101,1	0	"	

Из таблице II јасно се види да се алумини квантитативно одређивати из система $Al^{3+} - M$ жењем као $Al(OH)_3$ с амонијаком уз $HgCl_2$ и случају ако се $HgCl_2$ налази у шаложном раство чини која је равна или већа од теориске у односу жење са $HgNH_2Cl$. Према шоме, модификацијо Б. Шолаје на описани начин може се смањити живиних соли за шаложење алуминијума у одн ложење са $HgNH_2Cl$ за приближно два љуша, а поједностављује се начин шаложења, јер ошпада и рада шаложног реактива $HgNH_2Cl$.

Овде изражавам захвалност г. проф. др В. на свестраној помоћи пруженој у току испитива г-ђи проф. др В. Марјановић—Крајован која је податке рада у току фашистичке окупације.

И в в о д

Испитана је могућност квантитативног о алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ таложењем

*) У раду под истим насловом, Гласник хем. друштва треба у таблицама исправити проценте у промиле.

са 2,5% амонијаком у раствору смеше хлорида алуминијума, мангана, живе и амонијума, при чему се додавањем амонијака таложн $HgNH_2Cl$ који делује као пуфер и хидролитички таложн алуминијум. Испитивања су показала:

1) Да је одређивање алуминијума из система $Al^{3+} - Mn^{2+}$ квантитативно, егзактно и да се постиже једноструктурним шаложењем у хладном.

2) Да је за квантитативно одређивање алуминијума потребно додати $HgCl_2$ у количини која је једнака или већа од теориске рачунаше на шаложење с готовим препаратом $HgNH_2Cl$.

3) Да је минимална количина $HgCl_2$, која је потребна за шаложење алуминијума амонијаком, мања за два пута од количине $HgNH_2Cl$ потребне за његово шаложење по методи Б. Шолаје.

Катедра опште хемије
Пољопривредног факултета
Универзитета у Београду

Примљено маја 1952

R É S U M É

La détermination quantitative d'aluminium par les combinaisons de mercure

par
S. K. ŠUŠIĆ

La possibilité de la détermination quantitative de l'aluminium, à partir du système $Al^{3+} - Mn^{2+}$, au moyen d'une précipitation à froid, avec 2,5% d'ammoniaque, dans une solution du mélange de chlorure d'aluminium, du Mn , Hg et d'ammoniaque a été étudiée. En ajoutant l'ammoniaque, il en résulte une précipitation de $HgNH_2Cl$ qui agit comme répercusseur et on précipite l'aluminium par hydrolyse.

Les essais ont montré que:

1) la détermination de l'aluminium à partir du système $Al^{3+} - Mn^{2+}$ est quantitative et exacte. Elle s'effectue au moyen d'une seule précipitation, à froid;

2) pour une détermination quantitative de Al^{3+} , il est nécessaire d'ajouter une quantité de $HgCl_2$ plus grande ou au moins égale à la quantité calculée théoriquement pour une précipitation au moyen de $HgNH_2Cl$, préparé d'avance.

3) la quantité minimum de $HgCl_2$, nécessaire pour la précipitation de l'aluminium au moyen d'ammoniaque, a été trouvée deux fois plus petite que la quantité de $HgNH_2Cl$ nécessaire pour sa précipitation d'après le procédé de B. Šolaja.

Faculté de l'Agriculture
l'Université de Belgrade
Chaire de la chimie générale

Reçu Mai 1952

ЛИТЕРАТУРА

- 1) P. Jannasch: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse **59**, (1904)
- 2) P. Jannasch и W. Cohen: J. prakt. Chem. (2) **72**, 14 (1905)
- 3) P. Jannasch и J. Ruhl: J. prakt. Chem. (2) **72**, 5 (1905)
- 4) C. Friedheim и P. Hasenclever Z, anal. Chem. **44**, 696 (1905)
- 5) G. Roldan: An. de la soc. esp. de fis. y quim. **28**, 1080 (1930)
- 6) W. Blum: J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1295 (1916)
- 7) G. E. F. Lundell и H. B. Knowles: J. Amer. Chem. Soc. **45**, 676 (1923)
- 8) W. F. Hillebrand и G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis **75**, **78**, **314**, **341**, **390**, **397** (1929)
- 9) A. Kling, A. Lassieur и m. Lassieur: Comptes rendus de l'Acad. de Sc. **178**, 1557 (1924),
- 10) W. D. Treadwell: Kurzes Lehrbuch analitischen Chemie: Bd. 2 **125**, (1930)
- 11) H. Borck: Angew. Chem. **25**, 25 (1912)
- 12) O. Brunck: Chem. Ztg, **28**, 514 (1904)
- 13) W. Funk: Z. anal. Chem. **45**, 181 и 489 (1906)
- 14) H. H. Willard и N. K. Tang: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1190 (1937)
- 15) P. Ray: Z. anal. Chem. **86**, 13 (1931)
- 16) B. Šolaja: Tehnički list VI **8**, 1 (1924); Chem. Ztg. **49**, 337 (1925); Z. anal. Chem. **80**, 334 (1930); Kranjčević и Kockar: Arhiv za kem. i farm. IV **3**, 1 (1930)
- 17) С. К. Шушић: Гласник хем. друштва **4**, 207 (1951)
- 18) H. Biltz и W. Biltz: Ausführung Quantitativer Analysen (1930)
- 19) B. Šolaja: Tehnički list VI **8**, 2 (1924)

Номограми за техничку анализу алкалија

од

Александра Мошића

Номографија као врста графичког рачунања¹⁾ налази све ширу примену свуда где резултате треба добити брзо и са унапред одређеном границом тачности. У хемиско-техничкој анализи, нарочито при сериским радовима у контролним лабораторијама такође се употребљавају номограми, на пример из Берлове збирке²⁾ или други, растуруени по стручним публикацијама.

Техничка анализа раствора, влажних и сувих смеша алкалија може да се изврши на више начина. Међу најбрже, а ипак врло тачне, спада одређивање укупног алкалитета према метилоранжу и мерење запремине угљендиоксида који се развија при разарању карбоната и бикарбоната минералном киселином. Под претпоставком да се ради о смеси електролита са заједничким катјоном — што се у пракси најчешће јавља — и да се као мера концентрације употреби милиеквивалент (*mval*)³⁾, прост однос угљендиоксида према алкалитету претставља рачунско мерило за распознавање врсте алкалије.

Таблица 1

Однос угљендиоксида према алкалитету: $q = d \text{ mval} / a \text{ mval}$

Однос (количник) еквивалената	Врста алкалије
$q = 0$	Алкални хидроксид
$0 < q < 1$	Смеша хидроксида и карбоната
$q = 1$	Алкални карбонат
$1 < q < 2$	Смеша карбоната и бикарбоната
$q = 2$	Алкални бикарбонат
$q > 2$	Смеша бикарбоната и чврстог угљендиоксида**

Сваки милиеквивалент хемиски чисте калцинисане соде, то јест сваких 53 mg развијају $11,131 \text{ ml}$ угљендиоксида (под нормалним условима⁴⁾), односно из једног грама чисте супстанце добија се $210,04 \text{ ml CO}_2$, или $18,87 \text{ mval CO}_2$, колико

износи и алкалитет према метилоранжу. Мањи апс-износи развијене запремине угљендиоксида и алкали-већи однос између ових двеју количина указују на де-рану калцинисану соду, то јест на соду која је дуг-жањем у додиру с атмосфером привукла влагу и уг-оксид. Таква сода претставља смешу безводног нат-карбоната (Na_2CO_3), кристалног монохидрата ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) и натријумбикарбоната ($NaHCO_3$). С друге стране, апсолутни износ угљендиоксида, већи алкалитет и однос ових величина својствен је модифицираним с-то јест смешама калцинисане и млевене каустичне које се производе ради задовољења потребе за алка-блажим од каустичне, а јачим од калцинисане соде-бројни односи између запремине ослобођеног угљендис-алкалитета и концентрације појединих натријумових ал-могу графички да се прикажу номограмом (цртеж 1 служи за израчунавање састава модификованих и де-саних сода, као и раствора који се јављају при инд-ској изради и примени калцинисане, каустичне с-бикарбоната натријума.

Номограм за техничку анализу натријумових састоји се од апсцисне и ординатне осовине на којој означени алкалитет према метилоранжу у милиекви-тима ($ml \frac{n}{l} HCl$) и запремина ослобођеног угљендис-у нормалним милилитрима по граму супстанце. Осим двеју осовина које чине правоугли координатни с-уцртане су још пет с означеним параметрима. Ове осовине чине два троугла с једном заједничком ст-Као параметри појављују се садржаји воде (или материја инактивних према разблаженим минералним линама), натријумкарбоната, натријумбикарбоната и јумхидроксида.

Параметарске и експлицитне функције унутрашњ-осовина дате су следећим изразима у којима b прета-процентуални садржај натријумбикарбоната, k натриј-боната, h натријумхидроксида, v воде, док d и a озна-угљендиоксид и алкалитет у m/g односно $mvcl/g$.

а) Осовина $H_2O - Na_2CO_3$

$$\left. \begin{aligned} a &= 0,1887 \cdot k \\ d &= 2,1004 \cdot k \end{aligned} \right\}$$

$$d = 11,131 \cdot a; \quad 0,00 < a < 18,87$$

б) Осовина $NaHCO_3 - H_2O$

$$\left. \begin{aligned} a &= 0,1191 \cdot (100 - v) \\ d &= 2,6512 \cdot (100 - v) \end{aligned} \right\}$$

$$d = 22,262 \cdot a; \quad 0,00 < a < 11,91$$

c) Осовина $NaOH-H_2O$

$$\left. \begin{aligned} a &= 0,2499 \cdot (100 - v) \\ d &= 0,0000 \end{aligned} \right\}$$

$$d = f(a); \quad 0,00 < a < 24,99$$

d) Осовина $Na_2CO_3 - NaOH$

$$\left. \begin{aligned} a &= 0,0612 \cdot h + 18,87 \\ d &= -2,1004 \cdot h + 210,04 \end{aligned} \right\}$$

$$d = -34,32 \cdot a + 857,66; \quad 18,87 < a < 24,99$$

e) Осовина $Na_2CO_3 - NaHCO_3$

$$\left. \begin{aligned} a &= -0,0696 \cdot b + 18,87 \\ d &= 0,5508 \cdot b + 210,04 \end{aligned} \right\}$$

$$d = -7,9137 \cdot a + 359,35; \quad 11,91 < a < 18,87$$

Из цртежа и функција види се да је параметар на осовинама $NaHCO_3 - H_2O$ и $NaOH - H_2O$ садржај воде (или неактивне материје), на осовини $H_2O - Na_2CO_3$ садржај натријумкарбоната, на осовини $Na_2CO_3 - NaHCO_3$ садржај натријумбикарбоната и на осовини $Na_2CO_3 - NaOH$ садржај натријумхидроксида. Свака тачка на било којој од унутрашњих осовина претставља систем од две компоненте. Карактер смеше или једињења тих двеју компоненти не може да се прикаже на номограму. Дијаграми који се добијају на основу термиске анализе споменутих пет бинарних система не могу да се замене овим номограмом, али дијаграми и номограм чине целину која омогућава да се графичким путем брзо реше извесни технички проблеми при раду са смешама и растворима алкалија.

Тачке у троуглима $H_2O - Na_2CO_3 - NaHCO_3$ и $H_2O - Na_2CO_3 - NaOH$ претстављају тернерне системе. Тачке првог троугла претстављају овлажене смеше или растворе калцинисане и бикарбонатне соде, то јест систем вода—натријумкарбонат—натријумбикарбонат. Овамо спадају деградисане соде настале од калцинисане или бикарбонатне, као и раствори који се јављају при изради бикарбонатне и каустичне соде. Други троугао садржи тачке које претстављају овлажене смеше или растворе калцинисане и каустичне соде, то јест систем вода—натријумкарбонат—натријумхидроксид. У пракси се овакви системи јављају у лужинама при изради каустичне соде и као производ деградације каустичних и модификованих сода.

Као резултат испитивања деградисаних сода или фабрикационих лужина хемиска анализа даје алкалитет у ml/g и садржај везаног анхидрида угљене киселине у ml/g под атмосферским условима. Превођење овог другог податка у ml/g под нормалним условима може графички брзо да се

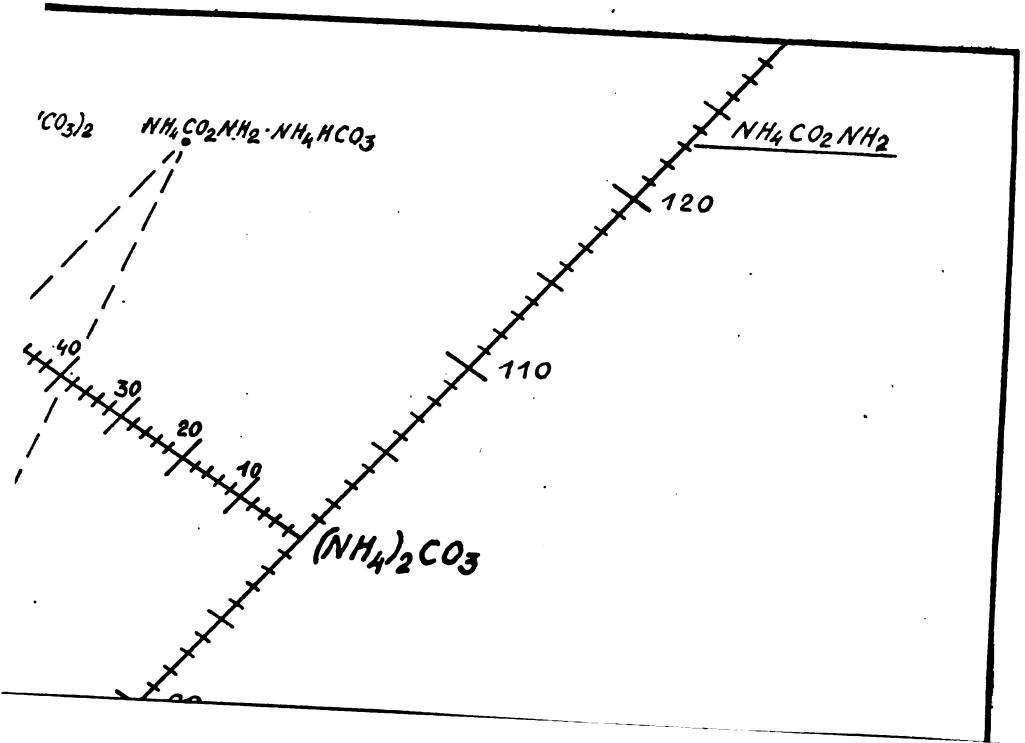
изврши помоћу познатог номограма²⁾. Ова два резултата одређују као апсциса и ордината неку тачку у једном од троугла. На основу ставова планиметрије врак из ове тачке паралелан с једном унутрашњом осовином (геометриским местом тачака двеју компонената) сече другу осовину у тачки која помоћу уцртаног параметра приказује концентрацију треће компоненте. На цртежу су као пример приказане две тачке, *A* и *B* са својим апсцисама и ординатама, као и са зрацима до пресека са унутрашњим осовинама. Све вредности за ове две као и за друге карактеристичне тачке овог номограма, заокружено на 0,05 сложене су у табlici 2.

Номограм нацртан у правоугаонику површине 25×30 *cm*² дозвољава читање резултата с грешком од $\pm 0,2\%$, што је мање од дозвољене грешке за свакодневну контролну анализу.

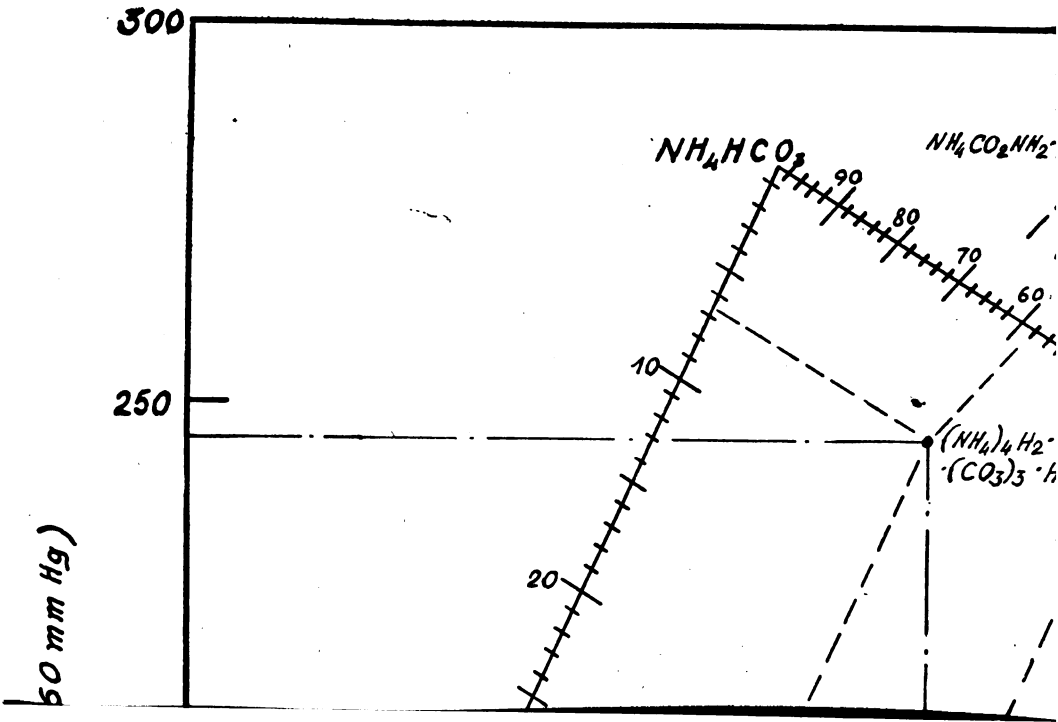
За калијумове алкалије као и за бикарбонате, карбонате и хидроксиде других алкалних метала и амонијума могу да се конструишу аналогни номограми. Због извесне особености система $NH_4HCO_3 - (NH_4)_2CO_3 - NH_4CO_2NH_2$ цртеж 2 приказује номограм за обрачун анализе техничког амонијум-карбоната. Амонијак, анхидрид угљене киселине и вода граде пет једињења⁶⁾ која су приказана са својим процентуалним саставом и координатама у табlici 3. Као карактеристичне тачке таблица садржи још безводни карбонат који није постојан и његов zasiћен раствор.

Ради једнообразности графичког приказивања амонијумкарбамат претстављен је као дехидратисани амонијумкарбонат, тако да је унутрашња осовина $H_2O - (NH_4)_2CO_3$ продужена до ординате алкалитета од 25,62 *mval/g*, која одговара чистом карбамату. Параметарска подела је из истих разлога продужена на овој осовини преко 100%. Лево од ове осовине налази се троугао $(NH_4)_2CO_3 - NH_4HCO_3 - H_2O$ у који падају тачке које претстављају влажне смеше амонијумкарбоната и бикарбоната. Дуж $NH_4HCO_3 - (NH_4)_2CO_3$ претставља суве смеше амонијумбикарбоната и неутралног карбоната, а у углу $NH_4HCO_3 - (NH_4)_2CO_3 - NH_4CO_2NH_2$ су такве смеше али с мањком воде, или друкчије посматрано тернерне смеше бикарбоната, карбоната и карбамата. Десно од осовине $H_2O - (NH_4)_2CO_3$ је поље раствора амонијумкарбоната у амонијачној води, ограничено још апсцисном осовином и правом која би претстављала растворе карбоната у течном амонијаку. Због тога што ово поље као и оно код почетка координатног система нема практичног значаја, изостављено је из цртежа.

зливу једињења амонјака,
воде



Цртеж 2 – Номограм за технички
угљендиокси



у јединица
де

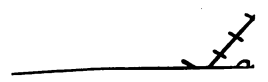
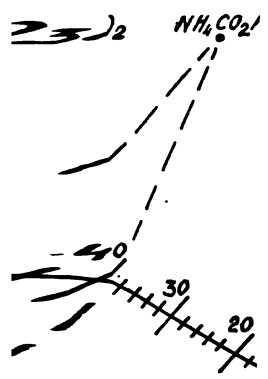


Таблица 2
 Карактеристичне тачке номограма за техничку анализу натријумових алкалија

Тривијални и хемиски назив	Формула	Процентуални састав				Координате	
		NaOH	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	H ₂ O	алкалитет mval/g	CO ₂ N - ml/g
Сода бикарбона, натријумхидрокарбонат, натријум-бикарбонат	NaHCO ₃	0,0	0,0	100,0	0,0	11,90	265,10
Калцијнсана сода, натријум-карбонат	Na ₂ CO ₃	0,0	100,0	0,0	0,0	18,90	210,00
Термонатрит, кристални натријум-карбонат, монохидрат	Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	0,0	85,5	0,0	14,5	16,10	179,40
Натријумкарбонат, хептахидрат	Na ₂ CO ₃ · 7 H ₂ O	0,0	45,7	0,0	54,3	8,60	96,20
Кристална сода, натријумкарбонат, декахидрат	Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	0,0	37,1	0,0	62,9	7,00	77,90
Трона, урао, натријумсесквикарбонат	Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ · 2H ₂ O	0,0	46,9	37,2	15,9	13,30	197,20
Каустична сода, натријумхидроксид	NaOH	100,0	0,0	0,0	0,0	25,00	0,00
Натријумхидроксид, хептахидрат	NaOH · 7 H ₂ O	24,1	0,0	0,0	75,9	6,05	0,00
Натријумхидроксид, пентахидрат	NaOH · 5 H ₂ O	30,8	0,0	0,0	69,2	7,70	0,00
Натријумхидроксид, тетрахидрат	NaOH · 4 H ₂ O	35,7	0,0	0,0	64,3	8,85	0,00
Натријумхидроксид, 3,5-хидрат	NaOH · 3,5H ₂ O	38,8	0,0	0,0	61,2	9,70	0,00
Натријумхидроксид, дихидрат	NaOH · 2 H ₂ O	52,6	0,0	0,0	47,4	13,15	0,00
Натријумхидроксид, монохидрат	NaOH · H ₂ O	69,0	0,0	0,0	31,0	17,25	0,00
Засићени раствори код 20°C							
натријумхидрокарбоната		0,0	0,0	8,8	91,2	1,05	23,15
натријумкарбоната		0,0	17,7	0,0	82,3	3,35	37,20
натријумхидроксида		52,2	0,0	0,0	47,8	13,05	0,00
Деградирана сода, B као пример		0,0	30,0	55,0	15,0	12,20	208,80
Модифицирана сода, A као пример		15,0	70,0	0,0	15,0	16,95	146,90

Таблица 3

Карактеристичне тачке номограма за техничку анализу једињења амонијака, угљендиоксида и воде

Тривијални и хемиски назив	Формула	Процентуални састав			Координате	
		$(NH_4)_2CO_3$	NH_4HCO_3	H_2O	алкалитет mval/g	CO_2 N—ml/g
Амонијумкарбонат, кристални	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$	84,2	0,0	15,8	17,50	195,00
Амонијумкарбамат	$NH_4 \cdot CO_2 \cdot NH_3$	123,1	0,0	0,0	25,60	285,20
Амонијумкарбамат—хидрокарбонат	$NH_4 \cdot CO_2 \cdot NH_3 \cdot NH_4HCO_3$	61,2	50,3	0,0	19,05	283,05
Амонијумбикарбонат	NH_4HCO_3	0,0	100,0	0,0	12,65	281,60
Амонијумсесквикарбонат	$(NH_4)_1H_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$	35,3	58,1	6,6	14,70	245,45
Амонијумкарбамат—дихидрокарбонат, амонијум—дехидросесквикарбонат	$(NH_4HCO_3)_2 \cdot NH_4CO_2NH_3$	40,7	67,0	0,0	16,95	292,80
Амонијумкарбонат, безводни	$(NH_4)_2CO_3$	100,0	0,0	0,0	2,80	231,65
Засићен раствор амонијумкарбоната						

И з в о д

На основу аналитичког податка о алкалитету према метилоранжу и резултата гасноволуметриског одређивања везаног угљендиоксида може састав смеша и раствора алкалија с истим металним атомом (или амонијумовом групом) да се израчуна графичком методом на приказаним номограмима. Резултат се добија брзо с тачношћу која зависи од величине цртежа. С размерама $1\text{ mval} = 1\text{ cm}$ и $1\text{ ml} = 1\text{ mm}$ постиже се тачност од $0,2\%$.

Хемиска лабораторија
Фабрике соде Лукавац

Примљено 10 Маја 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Nomogramme zur technischen Analyse von Alkaligemischen und Laugen

von

ALEKSANDAR MOŠIĆ

Die Ergebnisse der nach Schnellmethoden ausgeführten chemischen Analyse von Alkaligemischen mit gemeinsamen Metallatom (oder Ammoniumgruppe) lassen sich mittels Nomographie ermitteln. Die Anzahl der entwickelten Normalmilliliter von gasförmigem Kohlendioxyd und die Alkalität in Miliäquivalenten ausgedrückt, bestimmen als Ordinate und Abszisse einen Punkt, von welchem aus drei mit den Funktionsleitern parallele Strahlen die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches angeben. Das erste Nomogramm dient für Lösungen und trockene oder feuchte Gemische von Natriumalkalien. Punkte *A* und *B* seien als Beispiele für den graphischen Rechnungsvorgang dargestellt. Ganz ähnliche Nomogramme werden auch für Kaliumalkalien und technisches Ammoniumkarbonat aufgestellt, von welchen das zweite durch Zeichnung Nr. 2 dargestellt ist.

Chemisches Laboratorium der
Soda-Fabrik Lukavac

Erhalten am 10 Mai 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1) *Билимовић А.* — Виша математика — Београд 1948 — стр. 301
- 2) *Berl E., Lunge G.* — Taschenbuch für die anorganischchemische Grossindustrie — Zweiter Teil: Nomogramme. — Berlin, 1930.
- 3) *Мошић А.* — Хемиски преглед 1, 127 (1950).
- 4) *Hodgman C. D.* — Handbook of Chemistry and Physics — Cleveland, 1945 — стр. 1640.
- 5) *Te-Pang Hou* — Manufacture of Soda — New York, 1942.
- 6) *Drews K., Geuther T.* — Die technischen Ammoniumsalsze — Stuttgart, 1938 — стр. 9–37.

Fizičko-hemiska ispitivanja voda Dunava i Tise*)

od

Tamare Marić

U vezi sa projektovanjem dunavskog vodovoda za grad Novi Sad bilo je potrebno da se izvrše sistematska ispitivanja dunavske vode. Prvi radovi na analizama dunavske vode vršeni su od godine 1940 do meseca aprila 1941, kada su usled rata obustavljeni. Te radove je preduzeo po privatnoj inicijativi ing. *N. Mirkov* u saradnji sa *D-r P. Svarcom*. Ove analize su imale širi obim od sadašnjih.

Godine 1945 ponovo je pokrenuto pitanje izgradnje novosadskog dunavskog vodovoda i stoga su nastavljena istraživanja dunavske vode. Ovaj rad je bio poveren Hemiskom odeljenju Higijenskog zavoda u Novom Sadu, s tim da se analize vrše u istom obimu i po metodama kao i redovne sanitarne analize pijaćih voda. Dopunsko određivanje količine suspendovane materije vršeno je u cilju pravilnog projektovanja stanice za prečišćavanje. Naš rad je otpočeo meseca juna 1947 i traje sve do danas. Uzorci se uzimaju jedanput nedeljno na mestu projektovanog vodozahvata na levoj obali Dunava na km 1263, tj. 8 km uzvodno od Novog Sada. Od 5 januara 1951 godine uzorci se uzimaju nizvodno od železničkog mosta na km 1255,3 odnosno km 1255,4, a u vezi sa parcijelnom izgradnjom vodovoda, koja je već u toku.

Nema sumnje da ova ispitivanja, koja su vršena povodom izgradnje novosadskog dunavskog vodovoda, imaju i širi značaj za privredu i za higijenu. Zato su marta 1950 godine otpočela i ispitivanja vode iz Tise kod Bečeja, na desnoj obali kod km 73.

Koliko je nama poznato, ovo su prva sistematska ispitivanja voda Dunava i Tise na našoj teritoriji. S toga smatramo da će publikacija glavnih rezultata ovih analiza biti od interesa za stručnjake koji se bave ovim pitanjima.

* * *

Našim fizičko-hemiskim analizama obuhvaćene su:

- 1) Temperatura vode u C° , 2) Boja, miris i ukus vode,
- 3) Suspendovane materije — mg/l , 4) Suvi ostatak — mg/l ,

*) Saopšteno na Drugom savetovanju hemičara NR Srbije 7-X-1952 g.

5) Nitriti — NO_2' u mg/l , 6) Nitrati — NO_3' u mg/l , 7) Amonijak — NH_3 u mg/l , 8) Hloridi — Cl' u mg/l , 9) Gvožđe — Fe u mg/l , 10) Utrošak kalijumpermanganata u mg/l , 11) Alkalinitet kao $CaCO_3$ u mg/l , 12) Ukupna tvrdoća u nem. stepenima, 13) Sulfati — SO_4'' u mg/l (povremeno), 14) Žareni ostatak u mg/l (povremeno), 15) pH (povremeno).

Određivanje rastvorenog kiseonika i slobodne ugljene kiseline nije vršeno obzirom na veliku udaljenost mesta uzimanja uzoraka vode.

Uzimanje i prenos uzoraka dunavske vode vršio je Projektni zavod A. P. Vojvodine u Novom Sadu. Uzorke vode iz Tise dostavljala je Vodna zadruga u Bečeju. Uzorci su stizali u laboratoriju na sam dan uzimanja i odmah uzimani u rad.

Za pojedina određivanja primenjivali smo poznate propisane metode za analize pijaćih voda i to:

1 — Podatke o *temperaturi* vode Dunava dobijali smo od Kapetanije pristaništa u Novom Sadu, a za Tisu od Vodne zadruge u Bečeju.

2 — *Suvi ostatak* određivali smo isparavanjem 100 ml proceđene vode u zdeli od porcelana i sušenjem istog za vreme od 3 sata na $105^\circ C$.

3 — *Nitrite* smo određivali pomoću zink-jod-skrobnog rastvora.

4 — Na *nitrate* je prethodno kvalitativno ispitivano sa diphenylaminom, a u pozitivnom slučaju kvantitativno pomoću brucina sa *Hellige*-komparatorom.

5 — *Amonijak* je određivan sa *Nesller*-ovim reagensom pomoću *Hellige*-komparatora.

6 — *Hloride* smo određivali titracijom sa rastvorom nitrata srebra.

7 — *Gvožđe* je određivano pomoću kalijumrodanida sa *Hellige*-komparatorom.

8 — *Utrošak kalijum-n-permanganata*, po metodi *Kubel-Tillman-a*.

9 — *Ukupna tvrdoća*, po metodi *Warta-Pfeiffer* modifikovanoj prema američkim standardnim metodama za analize pijaćih voda.

10 — *Alkalinitet* je određivan titracijom sa rastvorom sumporne kiseline $n/50$.

11 — *Sulfati* su određivani po *Winkler*-ovoj metodi.

12 — Određivanje *pH* je vršeno sa *Hellige*-komparatorom.

Za projektovanje vodovoda potrebno je bilo tačno poznavanje kretanja količine suspendovane materije u rečnoj vodi. Naši propisi ne sadrže odgovarajući način za ovo određivanje. Stoga smo u toku rada sami izradili metodu za gravimetriško određivanje suspendovane materije u rečnoj vodi, koju detaljno opisujemo.

Prethodno se suši kvantitativni filter za vreme od 3 sata, u staklenom sudu za vaganje sa poklopcem, u sušioniku na 105°. Zatim se filterhartija zajedno sa staklenim sudom važe na analitičkoj vagi. Kroz iako spremljenu filterhartiju procedi se jedan litar rečne vode (ceo uzorak). Na kraju se boca više puta ispere destilisanom vodom kako bi se sa nje sprali eventualni ostaci suspendovane materije. Ova voda se takođe propušta kroz filter, ali u drugi sud, jer se procedena rečna voda upotrebljava za ostala određivanja koja su napred pobrojana.

Na kraju se filterhartija, na kojoj se nalazi sva suspendovana materija, više puta ispere destilisanom vodom. Na taj se način iz filterhartije odstranjuju sve rastvorene soli rečne vode, koje su se nalazile u vodi upijenoj u filterhartiji prilikom ceđenja.

Ovako ispran filter stavlja se ponovo u isto staklo za vaganje i suši 3 sata u sušioniku na 105°. Nakon ohlađenja filtra u eksikatoru, vrši se vaganje na analitičkoj vagi zajedno sa staklom.

Razlika u težini stakla sa filtrom posle i pre ceđenja predstavlja težinsku količinu suspendovane materije u jednom litru rečne vode.

Proces ceđenja jednog litra rečne vode je dosta dugotrajan. Naročito voda iz Tise u izvesnim slučajevima sadrži mnogo finoga mulja, koji delom prolazi kroz filter. Kod ponovnog ceđenja već istaloženi mulj na filtru površinskim silama takođe deluje kao filter i zadržava jedan deo mulja koji je kod prvog ceđenja prošao kroz filter. Bilo je slučajeva da smo vodu iz Tise kroz isti filter ponovo propuštali i po tri puta, da bi postigli odgovarajuću bistrinu vode.

Da bi skratili vreme ceđenja na polovinu, pokušali smo podeliti litar vode sa muljem na dva jednaka dela, uz prethodno energično mućkanje uzorka. Međutim, iako je u većini slučajeva uspela i podela suspendovane materije na dva jednaka dela, kontrolom smo utvrdili, da je bilo slučajeva, naročito ako je suspendovana materija sadržavala i grube čestice peska, da je nemoguće uvek izvršiti i tačnu podelu suspendovane materije.

Rezultati kontrole o podeli suspendovane materije na dva jednaka dela kod nekoliko uzoraka dunavskih voda

Broj analize	Datum analize	Susp. mater. u prvih 500 ml u mg/l	Susp. mater. u drugih 500 ml u mg	Razlika
105	27-4-49	50,5	55,2	4,7
109	26-5-49	119,0	121,0	2,0
133	16-11-49	25,5	19,5	6,0
173	13-9-50	19,5	19,65	0,15
181	9-11-50	58,3	54,2	4,1
214	12-7-51	37,6	46,6	9,0

Posle ovih pokušaja tačne raspodele suspendovane rije, koji, kao što se iz prednje tabele vidi, nisu uspjeli, o smo, da se kod svih uzoraka vode iz Dunava i iz Tise ceđenje celog litra.

Na kraju primećujemo, da se suspendovana materijalnih voda sastoji iz mineralnih i organskih čestica. Iako je važno poznavati odnos između mineralnog i organske suspenzije, što bi se moglo utvrditi žarenjem suspenzije materije, mi to nažalost, iz tehničkih razloga, nismo vršili.

Sva naša određivanja odnose se, ne na sirovu, ne ceđenu rečnu vodu. Prema tome, naročito što se tiče g naših rezultati ne daju potpunu sliku. Naime, veliki deo g u sirovoj rečnoj vodi vezan je za suspendovanu materiju, kao adsorptivni kompleks. Jedan deo gvožđa je rastvoren kao fero-jedinjenje. Ova fero-jedinjenja za vreme stajanja i kod mućkanja oksidišu se i pretvaraju u nerastvorljivija jedinjenja koja se pri ceđenju zadržavaju većim delom na Celokupno gvožđe pak u sirovoj vodi, pre ceđenja, vršili. Međutim pošto se u vezi sa izgradnjom vodovoda o oceni kvaliteta vode nakon prečišćavanja, gde se najvećeg gvožđa zadržava u taložniku ili na filtrima, smatrali smo naše određivanje gvožđa u proceđenoj vodi bliže onoj kod gvožđa, koju će sadržavati prečišćena dunavska voda u vodi.

Spomenuli smo da na mestu uzimanja uzoraka rečne vode nismo mogli određivati slobodni CO_2 , niti smo to određivanje vršili u uzorku vode za vreme analize. Stoga nam nisu uspjeli te promene sadržaja slobodne CO_2 u reci na dan uzimanja uzorka, odnosno u samom uzorku kod analize. Isto tako nismo mogli utvrđivati ni promene nastale tokom vremena u ravnoteži uzorka vode, a naročito promene u alkalini karbonatnoj tvrdoći, koje su usko vezane sa sadržajem slobodne CO_2 (poznata *Tillman*-ova tabela). Po ovoj tabeli, na primer, kod sadržaja od 6 mg/l slobodne CO_2 karbonatna tvrdoća iznosi 8,28 nem. step., a kod slobodne CO_2 od 10 mg/l karbonatna tvrdoća je 10,6 nem. step.

Pored određivanja suvog ostatka na 105° C, vršili smo krajem 1947 i početkom 1948 godine u 13 uzoraka i određivanje žarenog ostatka dunavske vode, radi dobivanja objektivnije slike o odnosu između mineralnog i organskog suvog ostatka. U donjoj tabeli navodimo rezultate iz 13 uzoraka dunavske vode.

Kao što se vidi iz gornje tabele, gubitak žarenjem dunavskih voda je prilično velik i kreće se od 24% do 40% ispranog ostatka.

Izvršili smo osim toga u više mahova uporedno određivanje suvog ostatka ceđene i neproceđene dunavske vode iz istog uzorka, u nameri da ovom metodom olakšamo i

određivanju suspendovane materije. Navodimo nekoliko podataka ovih određivanja i količine susp. mater. određene filtracijom.

Dan uzimanja uzorka	Suvi ostatak na 105° C u mg/l	Žareni ostatak u mg/l	Razlika između 2 i 3 u mg	Razlika u % od suvog ostatka
1	2	3	4	5
6-IX-47	190	124	66	35
16-IX-47	206	128	78	38
19-IX-47	194	109	85	44
30-IX-47	202	107	95	47
8-X-47	203	129	74	36
30-X-47	221	168	53	24
24-XI-47	263	164	99	38
12-XII-47	214	105	109	51
18-III-48	220	138	82	37
23-III-48	218	144	104	48

Iz gornje tabele se vidi da u izvesnom broju slučajeva nije bilo razlike u rezultatima količine suspendovane materije određene uporedo na dva načina. Međutim u nekim slučajevima su se pokazale osetne razlike. Usled toga smo kod svih određivanja suspendovane materije radili po napred opisanoj metodi t.j. ceđenjem celog uzorka vode.

Datum uzimanja uzorka	Suvi ostat. procedene vode u mg/l	Suvi ostat. neprocedene vode u mg/l	Razlika između 3 i 2	Suspend. materija određena ceđenjem	Razlika između 4 i 5
1	2	3	4	5	6
3-VII-47	237	327	90	90	0
9-VII-47	161	227	66	66	0
11-VII-47	157	295	138	138	0
22-VII-47	179	331	152	152	0
24-VII-47	187	288	101	101	0
30-VII-47	196	290	94	94	0
16-VIII-47	158	256	98	98	0
19-IX-47	194	276	82	57,8	+24,2
26-IX-47	194	261	67	47,2	+20,2
30-IX-47	202	257	55	49,4	+ 5,6

Što se tiče metoda za određivanje ostalih sastojaka, skrećemo pažnju na nedostatke rada za *Hellige*-komparatorom. Ovdje je u pitanju određivanje gvožđa, nitrata i amonijaka. Ovi sastojci nalaze se u rečnim vodama u vrlo malim količinama i njihove fluktuacije se kreću u uskim granicama. Promene u *pH* vrednosti su takođe male.

Za sva ova određivanja upotrebljavali smo *Hellige*-komparator čiji su stupnjevi preveliki za ove male vrednosti. Osim toga neke industrije su jako osetljive i na najmanje količine pomenutih sastojaka, a naročito gvožđa. Stoga za naše

svrhe ne odgovara primena *Hellige*-komparatora. Isto i grafički prikaz ovako dobivenih rezultata ne pruža vernu kretanja tih sastojaka. Ovde bi došle u obzir preciznije m a eventualno primena elektrofotometra.

Do kraja godine 1951 izvršili smo 234 analize dun vode kod Novoga Sada, i 91 analizu vode iz Tise kod B

Tablica 1

Analize dunavskih voda kod Novoga Sada za godinu 1951

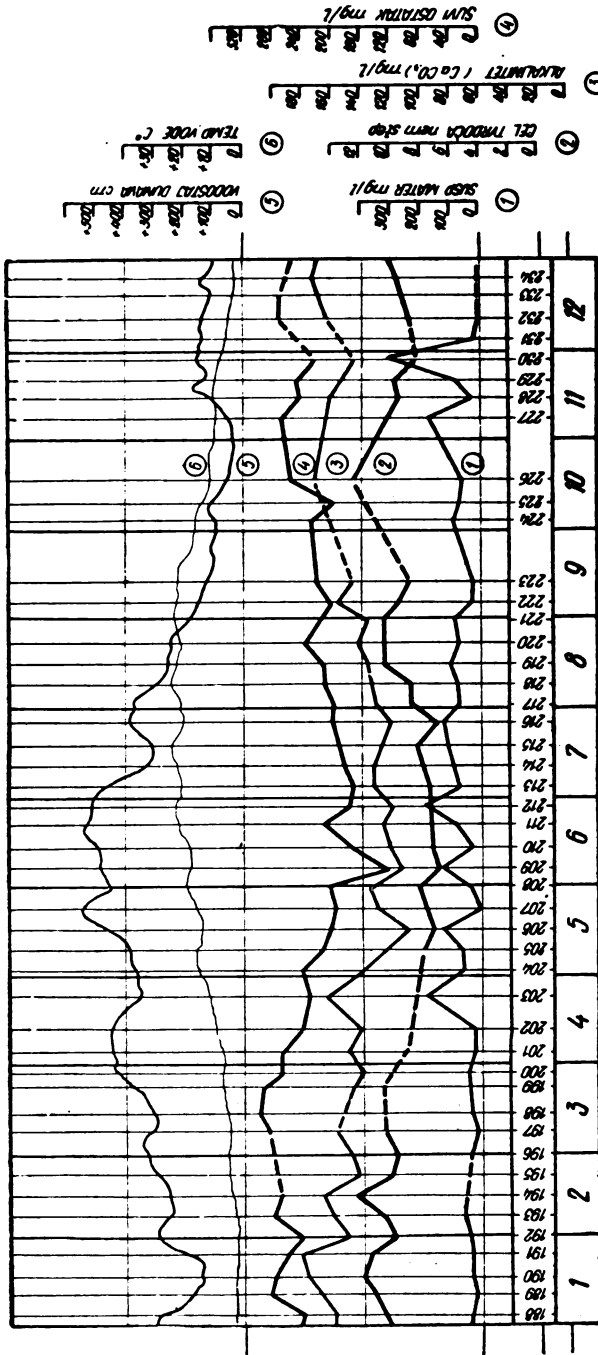
Broj analize	Datum	Dvodnev. vodostaji cm	T ^o vode i vazd. C ^o	Suspend. mater. mg/l	Suvi ostatak mg/l	Hlor. Cl mg/l	Alkalin. CaCO ₃ mg/l	Celokup. tvrd. Nem. st.
188	5-1	292-271	+1 + 3	28,2	241	14,6	159	10,5
189	12-1	184-176	+3 + 8	18,4	288	11,1	169	11,2
190	18-1	145-148	+3 - 2	29 -	282	11,1	178	12,0
191	26-1	176-206	+3 + 7	30,7	266	10,0	183	11,6
192	1-2	292-300	+2 + 2	42,6	242	14,0	149	9,8
193	8-2			57,2	283	10,1	160	10,6
194	15-2	252-254	+5 + 2		273	9,8	167	12,5
195	22-2	294-304	+5 + 5				142	9,9
196	1-3	323-327	+5 - 0,2	33,3	250	8,0	147	9,7
197	9-3	322-308	+5 + 8	15,6	286	10,1	158	10,5
198	15-3	308-315	+6 + 5	30,0	301	10,0		
199	24-3	363-379	+7 + 8	40,8	295	9,6	145	10,6
200	29-3	429-435	+7 + 10	44,4	270	8,6	140	10,2
201	5-4	440-442	+7	20,0	270	9,6	150	8,9
202	13-4	442-435	+10 + 7	22,0	242	8,6	140	
203	24-4	352-340	+11 + 8	185,0	233	16,1	165	8,7
204	3-5	354-363	+15 + 13	55,0	241	7,6	140	8,0
205	10-5	386-390	+16 + 19	63,3	213	7,1	123	7,8
206	17-5	452-469	+9 + 10	133,8	202	7,1	108	7,2
207	24-5	554-550	+16 + 18		197	8,1	130	7,6
208	31-5	482-472	+19 + 15	23,0	208	10,1	136	8,2
209	7-6	480-486	+18 + 18	134,0	122	8,1	114	6,8
210	14-6	488-496	+18 + 18	30,3	174	7,1	122	7,9
211	22-6	544-545	+22 + 18	79,8	214	12,1	125	7,4
212	28-6	515 501	+22 + 19	183,1	178	19,6	119	7,4
213	5-7	473-461	+20 + 23	78,1	171	6,1	133	7,5
214	12-7	341-327	+23 + 26	93,3	184	6,6	133	8,0
215	19-7	296-302	+24 + 19	110,9	193	6,6	127	8,4
216	27-7	388-386	+20 + 16	127,4	198	6,6	120	6,9
217	2-8	365-368	+21 + 21	17,4	198	6,2	130	8,7
218	9-8	303-290	+24 + 30	74,2	210	6,7	132	8,7
219	16-8	243-244	+22 + 15	104,7	212	6,7	135	10,6
220	23-8	237-240	+21 + 18	75,2	238	6,7	143	10,6
221	30-8	189-180	+23 + 21	87,0	217	10,0	135	10,6
222	6-9	150-144	+22 + 22	20,0	202	6,6	158	9,5
223	13-9	127-123	+22 + 23	21,9	219	7,1	147	8,8
224	4-10	96-100	+16 + 18	92,0	228	8,1		
225	10-10	109-110	+13 + 10	71,5	196	9,1		
226	18-10	52- 49	+10 + 8	65,2	258	10,3	172	12,6
227	8-11	40- 49	+9 + 9	178,6	267	22,5	164	10,3
228	15-11	95-105	+ 10 + 9	28,0	243	11,1	162	9,5
229	21-11	162-150	+9 + 5	91,5	247	19,1	153	9,8
230	28-11	146-154	+8 - 2	312,2	222	7,1	145	8,2
231	5-12	142-133	+6 + 4	14,8		9,1		
232	12-12	135-136	+5 - 2	5,1	272	9,1	163	8,7
233	20-12	116-110	+3 - 5	6,1	270	10,1	170	9,2
234	26-12	133-132	+2 + 1			10,1	173	9,6

Nažalost nismo u mogućnosti iz razloga tehničke prirode ovde izneti sve rezultate brojnih analiza. Ograničavamo se samo na prikaz u tabelarnom iskazu rezultata analiza za godinu 1951, kako za Dunav tako i za Tisu. Ujedno dajemo i grafički prikaz važnijih određivanja dunavske vode za istu godinu na sl. 1.

Tablica 2

Analize vode iz Tise kod Bečeja za godinu 1951

Broj analize	Datum	Dvodnev. vodostaj cm	T° vode i vazd. C°	Suspend. mater. mg/l	Suvi ostatak mg/l	Hlor. Cl mg/l	Alkalini. CaCO ₃ mg/l	Celokup. tvrd. nem. st.	Potros. KMnO ₄ mg/l
40	3-1	-349	+ 2+ 4	309,1	218	11,1	85	5,1	17
41	10-1	185-160	+ 2+ 5	153,0	202	15,1	95	5,9	15,1
42	14-1	88- 78	+ 3+ 3	128,9	211	19,6	108	7,1	13
43	24-1	40- 44	+ 2+ 1	115,5	235	22	118	7,1	11
44	31-1	96- 94	+ 2+ 6	37,8	246	28	116	6,7	10
45	7-2	134-137	+ 3+ 7	161,2	265	24	118	5,7	11
47	21-2	114-119	+ 4+ 6				101	6,7	
48	28-2	218-232	+ 4+ 2	442,9		15,1	93	6,0	
49	7-3	334-350	+ 5+ 10	106,4	208	13,0	78		22
50	14-3	278-280	+ 6+ 13	333	240	14,0			16
51	21-3	338-340	+ 8+ 7	382	171	10,0	80	8,4	11,0
52	27-3	386-397	+ 7+ 8	455,0	210	13,6	100	7,2	14,0
53	4-4	380-375	+ 9+ 8	187,0	203	12,1	110	5,6	12
54	11-4	405-400	+ 12+ 11		188	11,1	90	5,6	11
55	18-4	367-378	+ 12+ 16	480	173	12,1	90	4,4	
56	25-4	342-324	+ 11+ 16	225	174	14,6	90	5,0	11
57	3-5	347	+ 14+ 14	32	178	15,6	90	5,0	
58	10-5	280-276	+ 16+ 14	146,8	185	14,6	87	5,6	28
59	16-5	354-390	+ 14+ 13	324,9	187	10,6	89	5,6	19
60	23-5	478-496	+ 17+ 24	460,4	164	10,6	86	5,7	14
61	30-5	478-455	+ 18+ 19	271,4	171	15,1	98	5,6	17
62	6-6	323	+ 18+ 16	224,7	130	14,0	97	5,2	17
63	13-6	289-280	+ 19+ 25	640,7	204	19,6	112	6,8	14
64	20-6	321-345	+ 23+ 28	187,7	343	15,1	123	6,9	27
65	27-6	280-278	+ 23+ 18	206,4	211	16,1	113	6,7	16
66	4-7	264-258	+ 23+ 27	273	197	20,1	113	6,6	13
67	11-7	176-152	+ 24+ 30	282	211	18,1	114	6,7	13
68	18-7	66- 60	+ 26+ 23	137,2	251	28,0	152	9,2	13
69	25-7	62- 78	+ 24+ 24	128,0	275	24,0	137	8,6	20
70	1-8	110-104	+ 22+ 21	90,6	263	31,0	136	8,6	24
71	8- 8		+ 25+ 28	230,3	258	37,0	140	8,2	12
72	15-8	24- 0	+ 24+ 22	110,6	252	37,0	145	8,5	16
73	22-8	10- 8	+ 22+ 22	218,4	256	32,5	118	7,5	17
74	29-8	40- 38	+ 24+ 28	217	258	36	145	8,5	17
75	5-9	-22- 24	+ 23+ 21	234		25,0	125	6,9	14
76	12-9	-56- 61	+ 23+ 21		234	27,0	134	7,9	18
77	19-9	-94- 98	+ 18+ 21		268				16
78	26-9	-110-108	+ 16+ 18	104,6	298				11
79	3-10	-117-115	+ 16+ 12	51,0	278				17
80	9-10	- 40	+ 13+ 9	108,0	218	31,5	176	8,4	17
81	17-10	-98-114	+ 11+ 11	42,8	257	37,2	131	10,4	16
83	31-10	-160-160	+ 8+ 9	56,2	296	44,1	153	11,2	15
84	6-11	-160-162		17,0	317	46,1	189	11,2	19
85	13-11	-125-124	+ 11+ 19	29,8	293	44,0	164	9,8	14
86	20-11	-46- 34	+ 9+ 23	18,1	231	49,0	159	10,6	15
87	27-11	-42- 50	+ 7+ 10	37,4	227	39,0	151	8,9	12
88	4-12	-40- 35	+ 5+ 8	24,4		26,5			17
89	12-12			40,4	260	32,5	162	7,0	13
90	18-12	-31- 24	+ 2+ 11	37,5	270	40,5	133	6,9	15
91	25-12	-79- 81	0 0	27,0	250	27,7	116	5,8	12



Sl. 1 — Grafički prikaz važnijih određivanja dunavske vode kod Novog Sada za godinu 1951.

U ovim tablicama nisu uneti rezultati određivanja za gvožđe, nitrite, nitrate, amonijak, sulfate i *pH* vrednost. Ove podatke nismo uneli u tablice niti u grafički prikaz zbog obima ovog članka, a osim toga ta određivanja, kao što je napred spomenuto, ne daju vernu sliku o kretanju odgovarajućih sastojaka.

Isto tako nismo uneli u gornje tablice svakodnevne podatke o vodostaju reke, temperature vode i vazduha, iako raspolažemo sa njima, nego su uneti samo odgovarajući podaci na dan uzimanja uzoraka.

Iz gornjeg grafičkog prikaza se vidi skoro uporedo kretanje tvrdoće, alkaliniteta i suvog ostatka (v. sliku 1). Potvrđuje se osnovno pravilo, da suvi ostatak i tvrdoća sa alkalinitetom imaju veće vrednosti kod malih voda i obrnuto manje vrednosti kod velikih voda reke. Ističemo još, da često i paralelno sa porastom suspendovane materije ide i porast hlorida. Treba napomenuti, da se maksimalne vrednosti suspendovane materije ne javljaju pri maksimalnom vodostaju reke, nego redovno pri naglijem porastu vode. Interesantno je pratiti uporedo promene temperature vode i vazduha. Dok je karakter linije temperature vazduha nemiran, sa velikim fluktuacijama, dotle grafikom temperature vode pruža mirniju sliku sa malim talasanjem.

Gornje tablice i grafički prikaz date su samo za jednu jedinu godinu i ne sadrže sva određivanja.

Želeli smo da i pored ovog nepotpunog iznošenja rezultata analiza damo glavne karakteristike kretanja svih sastojaka u vodama Dunava i Tise, u celom razdoblju našeg rada na ispitivanju. U tu svrhu sastavili smo i za Dunav i za Tisu tabelarni i grafički pregled fluktuacija svih određivanih sastojaka, i to posebno za letnja i zimska polugodišta i napokon dajemo u tablici apsolutne minimume i maksimume odnosno amplitude za iste u celom radnom razdoblju. Na taj način nadamo se da smo uspeli da donekle popunimo praznine i nepotpunosti iznašanja podataka u tablicama i grafičkom prikazu ovog članka.

Izneli smo posebno amplitude pojedinih sastojaka voda Dunava i Tise, u letnjim i zimskim polugodištima, obzirom na interese poljoprivrede, a taj način obrade podataka koristan je i za industriju i privredu uopšte kao i za higijenu.

Tablica 3

Minimumi, maksimumi i amplitude pojedinih sastojaka dunavske vode u letnjim i zimskim polugodištima i u celom razdoblju od juna 1947 do kraja 1951 godine

Letnje fluktuacije april — septembar				Zimske fluktuacije oktobar — mart			Apsolutne fluktuacije 1947 — 51			
God.	Maks.	Minim.	Ampl.	God.	Maks.	Minim.	Ampl.	Maks.	Minim.	Ampl.
S u v i o s t a t a k mg/l										
1947	237	130	107	1947-48	267	203	64			
1948	272	134	138	1948-49	300	206	94			

S u v i o s t a t a k <i>mg/l</i>									
1949	228	179	49	1949-50	318	221	97		
1950	256	135	121	1950-51	288	177	111		
1951	301	122	179	1951-52	272	196	76		
							301	122	179
H l o r i d i <i>mg/l</i>									
1947	13.3	5.8	7.5	1947-48	10.7	6.2	4.5		
1948	11.6	3.7	7.9	1948-49	13.0	5.2	7.8		
1949	10.0	6.0	4.0	1949-50	11.6	7.6	4.0		
1950	11.6	4.6	7.0	1950-51	14.6	8.1	6.5		
1951	19.6	6.1	13.5	1951-52	22.5	7.1	15.4		
							22.5	3.7	18.8
A l k a l i n i t e t <i>mg/l CaCO₃</i>									
1947	235	122	113	1947-48	170	134	36		
1948	156	110	46	1948-49	200	139	61		
1949	146	116	30	1949-50	171	140	31		
1950	157	100	57	1950-51	183	142	41		
1951	165	108	57	1951-52	174	145	29		
							235	100	135
C e l o k u p n a t v r d o ć a u n e m . s t e p .									
1947	13.7	5.9	7.8	1947-48	11.9	6.3	5.6		
1948	10.6	6.8	3.8	1948-49	13.4	9.1	4.3		
1949	9.6	6.6	3.0	1949-50	12.5	8.9	3.6		
1950	11.2	6.3	4.9	1950-51	12.5	8.7	3.8		
1951	10.6	7.2	3.4	1951-52	12.6	8.2	4.4		
							13.7	5.9	7.8
P o t r o š n j a <i>KMnO₄ mg/l</i>									
1950	30	14	16	1950-51	47	18	29		
1951	32	17	15	1951-52	35	24	11		
							47	14	33
S u s p e n d o v a n a m a t e r i j a <i>mg/l</i>									
1947	185	39	146	1947-48	110	30	80		
1948	265	16	249	1948-49	109	5	104		
1949	238	18	220	1949-50	220	13	207		
1950	149	29	120	1950-51	300	18	282		
1951	183	20	163	1951-52	312	4.6	307.4		
							312	4.6	307.4

Prim. Letnje polugodište 1947 god. obuhvata samo mesecce juni—septembar.

Tablica 4

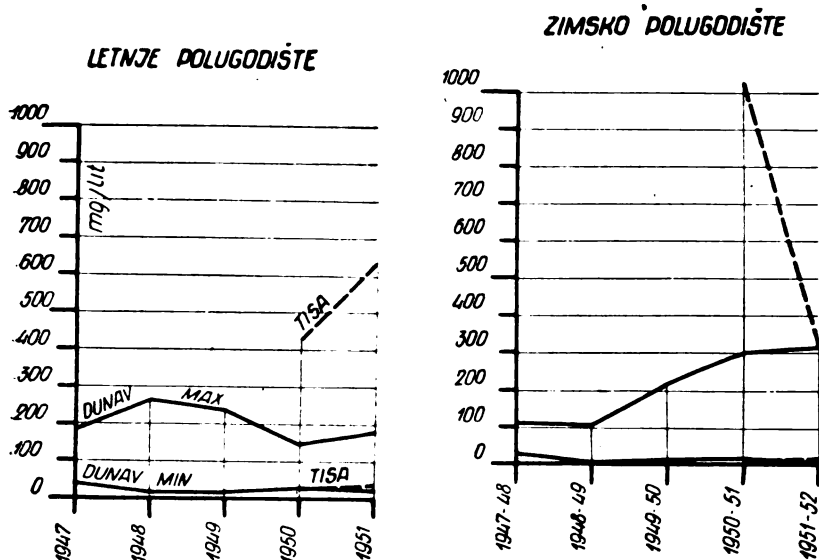
Minimumi, maksimumi i amplitude pojedinih sastojaka vode iz Tise u letnjim i zimskim polugodištima i u celom razdoblju od marta 1950 do kraja 1951 godine

Letnje fluktuacije april — septembar				Zimske fluktuacije oktobar — mart				Apsolutne fluktuacije 1950 — 1951		
God.	Maks.	Minim.	Ampl.	God.	Maks.	Minim.	Ampl.	Maks.	Minim.	Ampl.
S u v i o s t a t a k mg/l										
1950	328	174	154	1950-51	265	164	101			
1951	343	130	213	1951-52	317	218	99			
								343	99	214
H l o r i d i mg/l										
1950	49	11	38	1950-51	53	10	43			
1951	37	11	26	1951-52	49	27	22			
								53	10	43
A l k a l i n i t e t mg/l CaCO₃										
1950	169	84	85	1950-51	180	77	103			
1951	152	86	66	1951-52	189	111	78			
								189	77	112
C e l o k u p n a t v r d o ć a u nem. step.										
1950	10.4	5.0	5.4	1950-51	11.2	3.9	7.3			
1951	9.2	4.4	4.8	1951-52	11.2	5.8	5.4			
								11.2	3.9	7.3
P o t r o š n j a KMnO₄ mg/l										
1950	33	7	26	1950-51	46	10	36			
1951	28	11	17	1951-52	38	12	26			
								46	10	36
S u s p e n d o v a n a m a t e r i j a mg/l										
1950	435	22	413	1950-51	1028	14	1014			
1951	640	32	608	1951-52	151	17	134			
								1028	14	1014

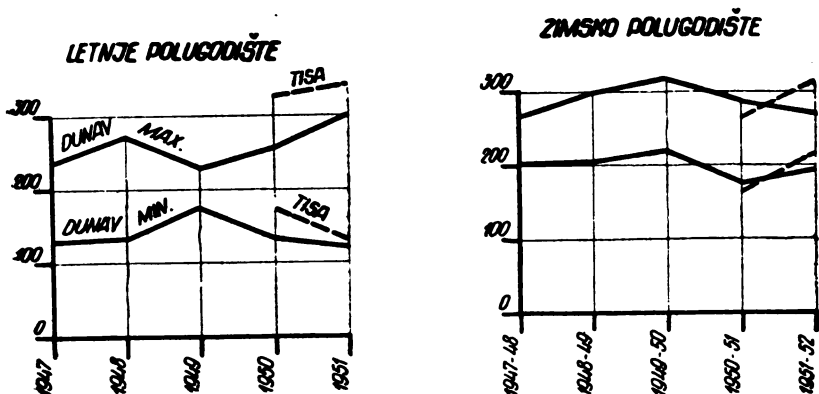
U tablicama 3 i 4 izneti su podaci fluktuacija pojedinih sastojaka Dunava i Tise. Ove fluktuacije dali smo i u grafikonima, jer samo na taj način dolaze do markantnog izraza ova kretanja sastojaka, a specijalno razlike u karakteru reka Dunava i Tise.

Grafički smo obradili samo važnije sastojke i to suvi ostatak i suspendovanu materiju, a zatim alkalinitet i celokupnu tvrdoću.

Smatramo, da su sa ekstremnim vrednostima sastojaka u tabelarnom i grafičkom prikazu date glavne karakteristike dinamike suspendovane materije i hemizma Dunava i Tise. Posmatrajući ove prikaze dolazimo do ovih zaključaka:



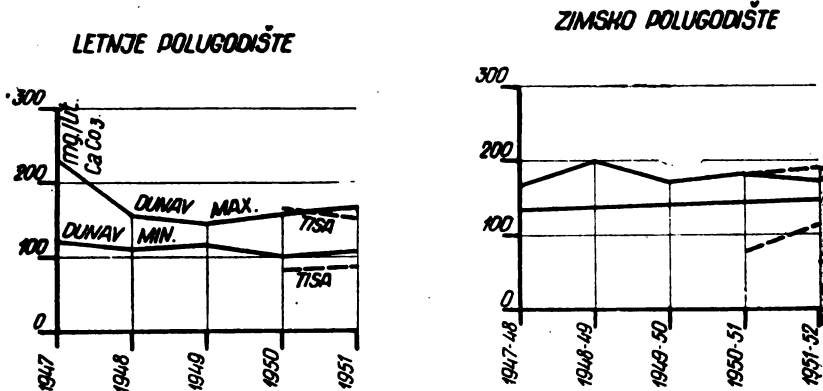
Sl. 2 — Ekstremne vrednosti suspendovane materije u letnjim i zimskim polugodištima u vodama Dunava i Tise



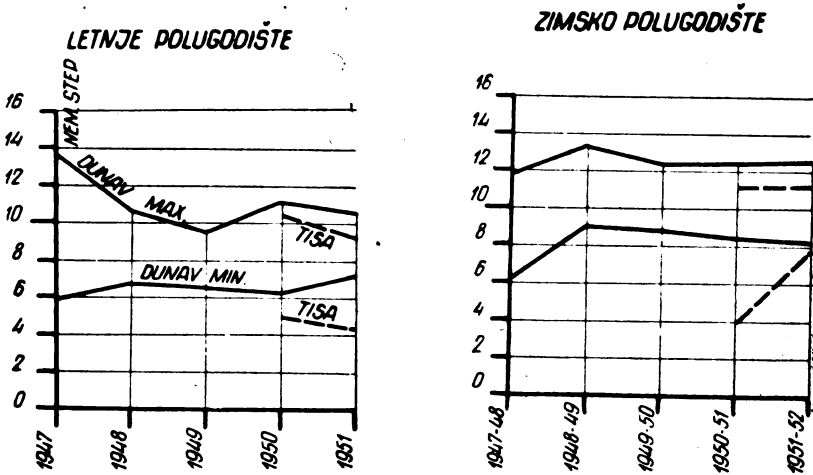
Sl. 3 — Ekstremne vrednosti suvog ostatka u letnjim i zimskim polugodištima u vodama Dunava i Tise

1) Velika je razlika u količini *suspendovane materije* Dunava i Tise. Dok su ekstremne donje vrednosti podjednake na obe reke i vrlo male, jer se reke kod malih voda skoro potpuno izbistre, dotle su maksimumi suspendovane materije znatno veći kod Tise nego kod Dunava. Ove maksimalne vrednosti su na Tisi preko tri puta veće od maksimalnih vrednosti

na Dunavu. Linija letnjih maksimuma na Dunavu je mirnija nego linija zimskih maksimuma. Uopšte su na Dunavu zimske amplitude veće od letnjih. Za Tisu nemamo još dovoljno podataka.



Sl. 4 — Ekstremne vrednosti alkaliniteta u letnjim i zimskim polugodištima u vodama Dunava i Tise



Sl. 5 — Ekstremne vrednosti ukupne tvrdoće u letnjim i zimskim polugodištima u vodama Dunava i Tise

2) Kretanje *suvo ostataka* i kod Dunava i kod Tise je mnogo mirnije nego kretanje *suspendovane materije*. Zimski maksimumi i minimumi su veći od letnjih. Amplitude i zimi i leti su relativno male jer se minimumi stalno kreću iznad polovine do dve trećine maksimuma. U vodi iz Tise u toku od dve godine letnje amplitude su veće od zimskih.

3) Donji zimski ekstremi alkaliniteta su kod Dunava prosečno veći nego letnji. Gornje zimske vrednosti su takođe većinom veće nego letnje. Amplitude se kreću u relativno

uskim granicama jer su minimumi većinom iznad dve trećine maksimuma. Za Tisu nema dosta podataka, ali se vidi da su amplitude alkaliniteta kod Tise prilično veće nego kod Dunava.

4) Donje granice celokupne tvrdoće kod Dunava su veće zimi nego leti, a isto tako i gornje vrednosti. Prema tome su na Dunavu zimske amplitude tvrdoće veće od letnjih amplitude. Maksimumi kod Tise su nešto manji nego na Dunavu, a minimumi znatno manji nego minimumi dunavskih voda. Prema tome se može reći, da su vode iz Tise mekše od dunavskih voda, ali su amplitude tvrdoće voda iz Tise veće od fluktuacija dunavskih voda.

Za amonijak, nitrite, nitrata i gvožđe navodimo samo ekstremne vrednosti u celom radnom razdoblju kako za Dunav tako i za Tisu.

Amonijak — NH_3 kretao se u vodama Dunava i Tise od 0,1 mg/l do 0,7 mg/l. U najvećem broju uzoraka količina amonijaka iznosila je 0,2 mg/l.

Nitriti — NO_2' sa metodom koju smo primenjivali nisu mogli biti dokazani ni u tragovima ni u jednom uzorku dunavske vode ili vode iz Tise. Minimalna količina koja se ovom metodom mogla odrediti iznosi 0,05 mg/l. Prema tome se vidi da se i na Dunavu i na Tisi nitriti kreću u niskim granicama i nikad ne dostižu ni količinu od 0,05 mg/l.

Nitrati — NO_3' određivani su u dunavskoj vodi u toku 1951 godine, i kretali su se od 2,5 do 25 mg/l. U istoj godini u vodama Tise javljali su se nitrati od 4 do 25 mg/l. Primećujemo da se sa primenjenom metodom mogla odrediti minimalna količina nitrata od 2 mg/l.

Potrebno je pomenuti, da je bilo dosta uzoraka vode iz Dunava i Tise u kojima nije bilo ni tragova nitrata.

Gvožđe — Fe se kretalo u dunavskim vodama od 0,05 do 0,4 mg/l, a u vodama Tise od 0,05 do 0,2 mg/l. Ovi podaci imaju samo orijentacioni karakter jer primenjena metoda ne daje precizno određivanje tako malih količina gvožđa koje sadrže vode Dunava i Tise.

Uzgred pominjemo, da smo povremeno vršili posmatranja i identifikaciju mikrobiološkog sveta u Dunavu i Tisi. Smatramo, da bi i u ovom pravcu trebalo pokrenuti sistematski istraživački rad, radi upoznavanja mikrobiološkog sveta naših reka.

Kao što je pomenuto, radovi na projektovanju dunavskog vodovoda za grad Novi Sad bili su neposredni povod za sistematska ispitivanja dunavskih voda. Ovaj naš rad se proširio kasnije i na ispitivanje vode iz Tise u vezi snabdevenja potiskih gradova sa vodom, kao i u vezi sa izgradnjom kanala Dunav—Tisa—Dunav.

U toku ovog dugogodišnjeg rada sve je više dolazio do izražaja širi značaj dobivenih rezultata kako za higijenu tako i

za privredu. Stoga će ova opsežna materija biti svestrano i detaljno obrađena u zasebnoj publikaciji u kojoj će biti izneti i svi rezultati izvršenih analiza.

U uskom okviru ovoga članka mi smo pokušali da damo samo opšti prikaz načina rada i primenjenih metoda, a ujedno, koristeći se ovim podacima, da iznesemo dosadašnje ekstremne vrednosti u dinamici hemizma i suspendovane materije i na taj način pružimo glavne karakteristike voda naših reka Dunava i Tise.

Higijenski Zavod
Novi Sad

Priljeno 1 jula 1952

R É S U M É

Les analyses physico—chimiques des eaux du Danube et de la Tissa

par

TAMARA MARITCH

Les premières analyses systematiques des eaux du Danube ont été commencés en vue du projet de conduite d'eau municipale de la ville de Novi Sad. Les echantillons d'eau ont été prises à 8 km en amont de Novi Sad à km 1263.

Parallelement nous avons fait des analyses des eaux de la rivière Tissa à km 73 près de la ville de Bečej.

Les travaux pour les eaux du Danube ont été commencés au mois de juin 1947 et pour les eaux de la Tissa au mois de mars 1950. Jusqu'à la fin de l'année 1951 nous avons fait 234 analyses des eaux du Danube et 91 analyses des eaux de la Tissa.

Ces analyses ont été effectuées d'après les prescriptions et methodes existantes pour les analyses des eaux potables. Pour déterminer les substances en suspension nous avons été obligées de recourir à une methode speciale dont nous donnons ici la description.

Nos analyses renferment les déterminations suivantes:

1) Temperature de l'eau en C°, 2) Couleur, odeur et gout de l'eau, 3) Les substances en suspension en *mg/l*, 4) Le résidu sec a 105° en *mg/l*, 5) L'anhydride azoteux (NO_2') en *mg/l*, 6) L'anhydride azotique (NO_3') en *mg/l*, 7) L'ammoniaque en *mg/l*, 8) Chlore *Cl'* en *mg/l*, 9) Le fer en *mg/l*, 10) La dépense du permanganate de potassium MnO_4K en *mg/l*, 11) L'alcalinité comme CO_3Ca en *mg/l*, 12) Degré hydrotimétrique en degré allemand, 13) Sulfates SO_4'' en *mg/l*, 14) Residu fixe, 15) *pH*. Dans cet article nous donnons un exposé des resultats des analyses des eaux des deux rivières pour l'année 1951 (voir les

tableaux № 1 et № 2). De même nous exposons graphiquement ces résultats pour les eaux du Danube (voir le dessin № 1).

Nous avons essayé de donner les caractéristiques principales de la dynamique physico—chimique des eaux de ces rivières. Pour cette raison nous donnons les valeurs extrêmes des éléments principaux des analyses pendant la saison d'été (avril—septembre) et la saison d'hiver (octobre—mars) que nous exposons dans les tableaux № 3 et 4 et graphiquement (voir les dessins № 2, 3, 4 et 5).

Les valeurs absolues extrêmes pendant toute la période des travaux de recherches sont les suivantes:

	D a n u b e			T i s s a		
	max.	min. en mg/l	ampl.	max.	min. en mg/l	ampl.
Résidue sec	301,0	122,0	179,0	343,0	99,0	244,0
Chlore Cl'	22,5	3,7	18,8	53,0	10,0	43,0
L'alcalinité	285,0	100,0	135,0	189,0	77,0	112,0
Degré hydrot.	13,7	5,9	7,8	11,2	3,9	7,3 en° allem.
Depense MnO_4K	47,0	14,0	33,0	46,0	10,0	36,0
La subst. en susp.	312,0	4,6	307,4	1028,0	14,0	1014,0

Les conclusions générales sont:

1) Les valeurs maximales des résidus secs, de l'alcalinité, et des degrés hydrotimétriques, ainsi que les valeurs minimales respectives sont généralement plus grandes pendant les saisons d'hiver que pendant les saisons d'été. Les amplitudes entre les lignes des maxima et celle des minima sont relativement petites. Les amplitudes des mêmes valeurs pour les eaux de la Tissa sont plus grandes que les amplitudes pour les eaux du Danube.

Les valeurs maximales des substances en suspension n'ont pas été constatées pendant les eaux hautes des rivières mais pendant les croissances rapides des eaux.

L'Institut d'hygiène
Novi Sad, Yougoslavie

Reçu juillet 1er 1952

Једна проста адаптација Lange-овог универзалног колориметра за колориметрисање чврстих површина у дифузно одбијеној светлости

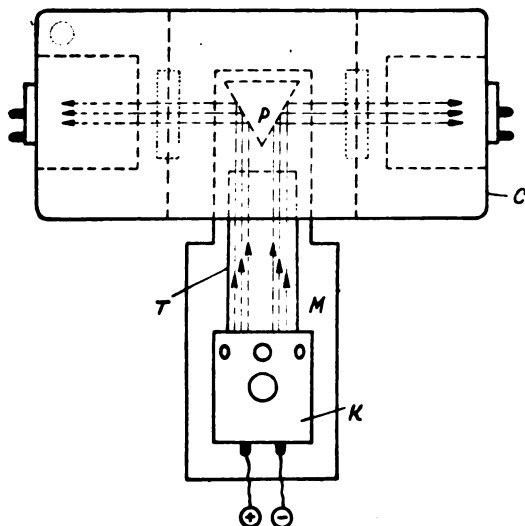
од

С. Кончар – Ђурђевића и Аните Дмитривић

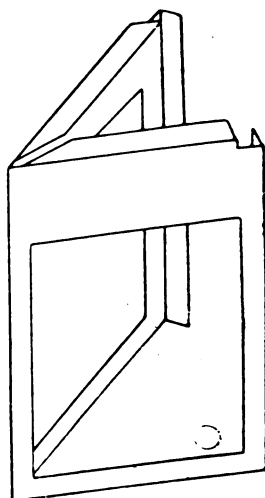
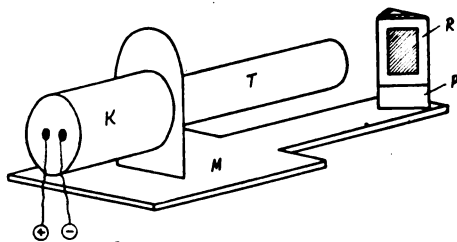
При обради постављеног проблема руководила нас је у првом реду мисао да решење буде што простије, како би се адаптација могла извршити примитивним средствима, а да се истовремено послужи свим преимућствима које модел „Универзалног Lange-овог колориметра“ пружа због своје симетричности. Сам *Dr. B. Lange*¹⁾ је дао једно овакво решење, према коме се уместо кивета са растворима стављају специјални уређаји за рефлексију и ношење обојених објеката. То су металне диспозиције у којима се светлост, која долази из светлосног извора, рефлектује са огледала навише, дифузно одбија о објекат који се колориметрише, поново рефлектује о друго огледало да би затим пала на фотоелементе. Овакве две диспозиције, с једне и с друге стране светлосног извора, служе за мерење интензитета обојења прашкастих чврстих материја, које се стављају у кивете изнад огледала.

Наша замисао је била да се послужимо једном тро-страном призмом и да је поставимо, уместо извора светлости, у средину колориметра, симетрично према фотоелементима; обојене листасте објекте чије интензитета обојења поредимо да причврстимо за површине призме и да их истовремено осветљавамо из заједничког извора светлости; да дифузно рефлектована светлост одбијена са једне обојене површине пада у један фотоелемент, а са друге у други, при чему, због различите апсорпције на објектима, постају фотострује потребне за мерење. Схема уређаја са којим смо ми радили дата је на слици 1: призма (*P*) са извором светлости у кућица (*K*) чини крут систем пошто су причвршћени на металну плочу (*M*). Део овог система се може увући у фиксиран колориметар (*C*) и извући из њега. Обојени објекти се причвршћују на призму помоћу еластичног рама (*R*) (сл. 1б). Као светлосни извор служи јача сијалица (у нашим мерењима од 25 *W*), због знатног слабљења интензитета светлости

које проузрокује дифузно расипање. На металну кућицу (K), са отворима са стране, ради хлађења сијалице надовезује се цев од пластичне масе (T) без икакве оптике, ради усмеравања светлости према призми. На једну страну призме ставља се обојени стандард, док се на другу ставља објекат који се са њиме упоређује. Извлачењем целог система из колориметра могуће је објекте на призми врло лако и брзо променити.



Сл. 1а — Положај уређаја према колориметру

Сл. 1б — Призма P 

Сл. 1с — Изглед уређаја

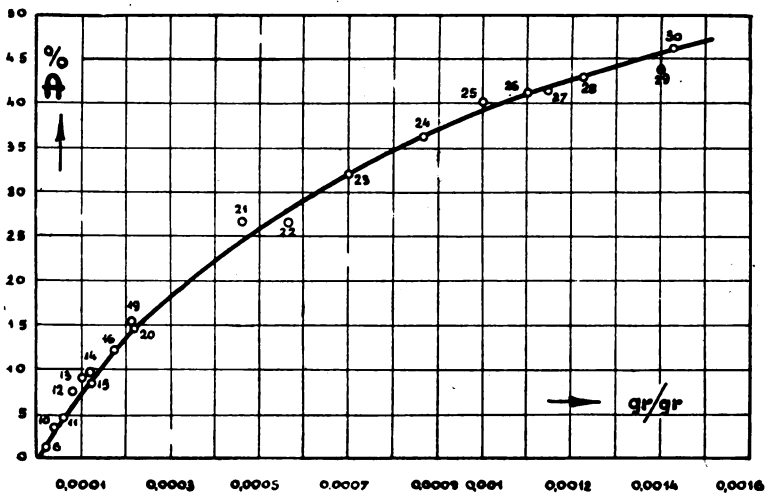
Експериментални рад

Мерења су вршена на Универзалном Lange-овом колориметру са Multiplex-галванометром са највећом осетљивошћу.

Да бисмо могли оценити репродуктивност колориметриских мерења на објектима различитих интензитета обојења, обојили смо читав низ филтар-хартије, одређеног садржаја пепела (Genuine Whatman № 40) помоћу атсорпције добијајући атсорпционе изотерме употребљених анилинских боја. Као боје су нам служиле метиленско плаво (према Dr. Löffler-у) и конго-црвено.

При овом бојењу узимали смо по 100 cm^3 одређеног воденог раствора и у њега стављали по једну на аналитичкој ваги измерену филтар-хартију. После 72 часа хартије смо вадиле а у преосталом раствору колориметриски одређивали преосталу боју. Из тежине филтар-хартије и промене концентрације раствора анилинске боје одређивали смо тежину боје атсорбоване по јединици тежине филтар-хартије у (gr/gr), дефинишући на тај начин интензитет обојења само помоћу тежина.

При бојењу филтар-хартије служили смо се са 30 водених раствора метиленског плавог у концентрацијама од $0,0000025\%$ до $0,001\%$, а за конго-црвено са 7 раствора од $0,00005\%$ до $0,0010\%$. Филтар-хартије које су се налазиле у првих 5 разблажених раствора метиленског плавог биле су за наше око, као и сами раствори, безбојни. Ни сам колориметар није могао да реагује довољно прецизно на овако слаба обојења.



Сл. 2 — Крива апсорпције светлости на филтар-хартијама обојеним метиленским плавим

Сва мерења смо вршили тако што смо колориметар уравнотежавали стављајући с једне и с друге стране призме необојену хартију при чему смо дотеривали галванометар на 0% а при потпуном замрачењу десне ћелије на 100% апсорпције светлости. Стављајући на десну страну призме хартију чији интензитет обојења желимо да одредимо изазивали смо скретање галванометра и на тај начин одређивали апсорпцију светлости на објекту који колориметришемо. При свим овим мерењима приступ спољње светлости у колориметар био је онемогућен пажљивим затварањем отвора колориметра непрозирном тканином. Да бисмо проверили репродуктивност мерења, упоређење интензитета смо

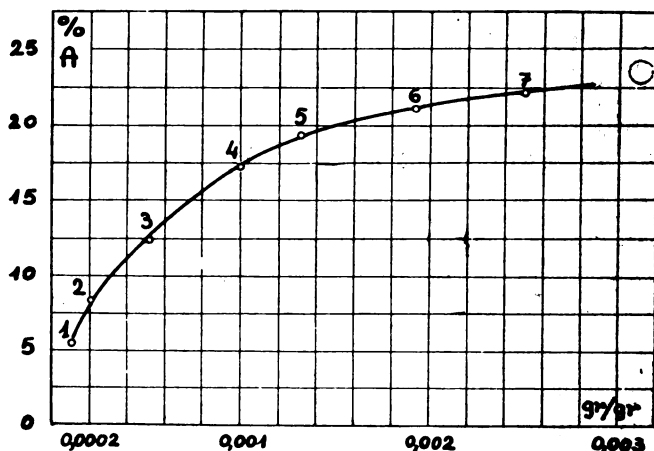
вршили по четири пута тако што смо целу серију четири пута узастопно колориметрисали. На тај начин морали смо да скидамо и намештамо сваки објекат по четири пута.

На сликама 2 и 3 дати су резултати мерења на основу средњих вредности наведених одређивања. На апсцису наносен је садржај боје у грамима по граму филтар-хартије, а на ординату проценти апсорпције светлости за одговарајуће обојење. У табlici 1 дати су бројни податци мерења хартије обојене конго-црвеним који су претстављени на сл. 3.

Таблица 1

Апсорпција беле светлости на филтар-хартији
обојеној у раствору „конго-црвеног“

Број узорка	Б р о ј м е р е њ а				Средња вредност % апсорпције
	I	II	III	IV	
1	6,0	6,0	5,5	6,0	5,9
2	8,9	8,0	8,1	8,0	8,2
3	12,8	11,7	12,0	13,0	12,4
4	17,1	18,1	16,5	17,0	17,2
5	19,3	19,7	19,0	19,0	19,2
6	20,8	20,8	21,0	21,2	20,9
7	21,9	22,2	22,6	22,0	22,2



Сл. 3 — Крива апсорпције светлости на филтар-хартијама обојеним конго-црвеним

Из приложене криве дате на сл. 2 излази привидна неправилност с обзиром на редни број узорака и величину апсорпције светлости. Ово долази као природна последица различитих тежина филтар-хартија које су стављене у тачно одређене растворе.

Наше објекте смо колориметрисали и помоћу инструмента специјално начињеног за колориметрисање чврстих површина. Истина он је био субјективан, пошто се радило о визуелном колориметру, али су зато отступања при узастопном мерењу била знатно већа, чему је много допринио сила и промена боје под утицајем јаке сијалице која је осветљавала објекте.

И в в о д

Извршена је проста адаптација Lange-овог Универзалног колориметра за колориметрисање чврстих површина у дифузно одбијеној светлости. На самом колориметру није извршена никаква промена. Уместо сијалице, као извора светлости, стављена је равностранична призма. На једну страну призме је причвршћен обојен стандард а на другу објекат који се колориметрише. Обе стране призме су помоћу дурбина, без оптике, осветљаване из заједничког јаког извора светлости, која после дифузне рефлексије о објекте пада на фотоелементе. Испитивање репродуктивности је извршено у широким границама обојења филтар-хартије које су изотермски адсорпционо обојене. Хартије су биле обојене од 0,00001 до 0,0014 грама метиленског плавог по граму филтар-хартије и од 0,0001 до 0,0026 грама конго-црвеног по граму филтар-хартије. Репродуктивност мерења је добра, боља од оне коју дају визуелни колориметри начињени специјално за колориметрисање чврстих површина.

Београд, Техничка велика школа
Технолошки факултет
Завод за Неорганску хемиску технологију

Примљено 12 маја 1952 г.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Ein einfaches Zusatzgerät zu Lange's Universalkolorimeter für das Kolorimetrieren fester Flächen in difusem reflektiertem Licht

von

S. Končar—Djurdjević und Anita Dmitrović

Es wurde ein einfaches Zusatzgerät zu Lange's Universalkolorimeter für das Kolorimetrieren fester Flächen in difusem reflektiertem Licht ausgeführt. An dem Kolorimeter ist gar keine Umänderung vorgenommen. Statt der Glühlampe ist ein gleichseitiges Prisma aufgestellt. An einer Seite des Prismas wurde gefärbter Standard befestigt und an der anderen Seite das Objekt welches kolorimetriert wird. Beide Seiten des Prismas wurden mittels Rohr ohne Optik von einer starken Lichtquelle aus

beleuchtet, so dass das Licht nach der difusen Reflexion von den Objekten aus auf die Fotoelemente fällt. Die Reproduzierbarkeit wurde in breiten Grenzen der Färbung des Filterpapiers, welches isothermisch adsorptiv gefärbt war, durchgeführt. Die Papiere wurden mit Methylblau von 0,00001 bis 0,0014 g. pro Gramm Filterpapier und mit Kongorot von 0,0001 bis 0,0026 g. pro Gramm Filterpapier gefärbt. Die Reproduktion der Messung ist gut, besser als jene welche visuelle Kolorimeter, speziell für das Kolorimetrieren fester Flächen bestimmt, ergeben.

Belgrad, Technische Hochschule
Technologische Fakultät
Institut für Unorganische chemische
Technologie

An die Redaktion eingegangen
12 Mai 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1) *B. Lange*: Kolorimetrische Analyse, Verl. chemie, Berlin (1944)

Добијање кадмијума из муља који отпада при пречишћавању лужина за производњу литопона

од

Јерка З. Аљанчића

Муљ који отпада при пречишћавању лужина за производњу литопона је цењена сировина, јер у себи садржи веће количине кадмијума и других ретких метала. Овај муљ се у мањим количинама добија и у нашој земљи те је испитана могућност његове прераде на метални камдијум.

Анализом муља нађено је да он има следећи састав:

Нерастворно у киселинама	1,16%
<i>CdO</i>	66,33%
<i>ZnO</i>	8,00%
<i>PbO</i>	0,15%
<i>Tl₂O</i>	4,15%
<i>Ni</i>	0,10%
<i>Fe₂O₃ + Al₂O₃</i>	2,55%

при чему се кадмијум и цинк у њему налазе у облику метала, оксида, сулфата и карбоната.

С обзиром на мале количине расположивог муља и његова својства изабран је као метод прераде електролитички поступак. Проблематика електролитичког добијања кадмијума из овог муља била је двојака: с једне стране било је потребно извршити пречишћавање добивене лужине и уклањање штетних примеса, а с друге стране требало је утврдити оптималне услове саме електролизе.

На основу извршене анализе муља одмах се могло претпоставити да потешкоће треба очекивати углавном од олова, гвожђа и, нарочито, талијума и никла¹). Све ове примесе су електропозитивније од кадмијума и оне се стога депонују на катоди заједно са њиме. Међутим, пренапетост водоника на њима је знатно нижа него у случају кадмијума, због чега оне стварају на катоди места ниске пренапетости на којима долази до развијања водоника и због тога не само до снижења искоришћења струје, него и до стварања шупљикаве и некомпактне структуре метала, услед које се

метал под прстима лако троши и скида са катода у облику праха. Осим тога, метали електропозитивнији од кадмијума, стварају на катода локалне елементе, услед чијег дејства неплеменитији кадмијум понова прелази у раствор.

Тачност ових претпоставки проверена је на неколико опита који су изведени на овај начин: 300 g кадмијумовог муља растворено је у одговарајућој киселини па је раствор разблажен на 1000 ml. Овако добивени електролит садржао је, поред осталих примеса, 160—170 g/l Cd, 12 g/l Tl и око 300 mg/l Ni. Електролизом овог раствора на катода је стварно добивен производ који ничим није потсећао на метални кадмијум и који се састојао из црног сасвим финог праха који се лепио за прсте и сасвим лако скидао са катоде.

У вези уклањања олова нису очекиване никакве тешкоће с обзиром на његову нерастворљивост у сумпорној киселини. За уклањање талијума постајале су две могућности: (1) поступак са смешом хлороводоничне киселине и натријум хлорида и одвајање добивене двоструке соли кадмијум-талијум хлорида²⁾ и (2) таложење талијума у облику талијум хромата са натријум бихроматом³⁾. Прва могућност није узета у обзир, јер условљава увођење хлор-јона у раствор који би доцније онемогућили електролизу. Прихваћена је друга метода, нарочито с обзиром на сразмерну јевтиноћу натријум бихромата као техничке сировине. Тешкоћа се састојала у томе што је за квантитативно таложење талијума неопходан велики вишак бихромата у количини од око 2% који доцније смета при електролизи, јер се у случају већих концентрација натријум бихромата кадмијум издваја у облику финих иглица, грана и гранчица разних димензија, што је утврђено огледима. Ово питање је решено растварањем муља у одговарајућој количини концентроване киселине, тако да се добије јако концентрован неутрални раствор, из кога је онда исталожен талијум хромат додатком натријум бихромата у вишку. Накнадним разблаживањем раствора после филтрирања, смањена је концентрација бихромата испод границе која се, на основу огледа, показала штетна за електролизу (на око 2 g/l). Једина сметња коју чини бихромат при овој концентрацији јесте смањење искоришћења струје услед катодне редукције бихромата у хроми сулфат.

Никал је као нечистоћа у електролизама цинка изванредно штетан⁴⁾. Стога се могао очекивати и његов штетан утицај приликом електролитичког депоновања кадмијума. Међутим, даља потешкоћа састоји се у томе што је никал изванредно тешко уклонити из раствора. Одвајање цементацијом није могуће, док је таложење кречњаком, после претходне оксидације у тровалентан облик, операција која је неизводљива у техничким условима. Зато је решење овога проблема тражено на другој страни и нађено у повећаној

употреби колоида. Наиме, разблаживањем раствора, ради уклањања штетног дејства бихромата, концентрација никла доводи се на 100 mg/l . Већим бројем квалитативних опита утврђено је да се електролиза може успешно извршити и при оволикој концентрацији никла у раствору, ако електролит садржи 3 g/l туткала. Додатак туткала показао се од изванредне важности; он не само да омогућује добијање ситнокристалиничног метала, јасно изражене ламеларне структуре, него и умањује штетно дејство никла у електролиту. Оваквим начином рада концентрација кадмијума у електролиту доведена је на неуобичајену величину од око 60 g/l , али је тешкоће у вези са тиме било лакше савладати од тешкоћа у вези са штетним утицајем никла, талијума и бихромата.

Пошто је на овај начин решено питање нечистоћа у електролиту преостало је још да се одреде услови рада саме електролизе. Тешкоће су се могле очекивати с обзиром на ниску концентрацију кадмијума у електролиту — свега око 60 g/l — док се у нормалном раду примењују концентрације од 100 до 150 g/l Cd . Ниска концентрација има за последицу смањење броја језгара кристализације при електролитичком депоновању метала и тиме добијање метала не у облику дуктилног слоја, него у облику крупних зрна која су слабо повезана са подлогом. Повишење температуре је корисно, јер убрзава дифузију, а тиме и кристализацију, али неко специјално загревање није потребно, јер се оптимална температура од 30 до 40° постиже већ отпором који супротставља електролит пролазу струје. Ниска концентрација кадмијума у електролиту компензована је углавном радом са високом густином струје од 100 A/m^2 и високом почетном концентрацијом сумпорне киселине од 30 g/l .

У већини опита постигнуто је искоришћење струје од 80 до 90% .

На основу резултата наведених опита конструисано је полуиндустриско постројење које се састојало из 6 каца запремине 80 l са по 5 оловних анода и 4 алуминијумске катоде. Растварање муља је вршено у кацама од $V2A$ челика, а филтрирање у нучи запремине 150 l са вакуум пумпом.

100 kg муља наведеног састава растварано је у 200 l растварача са 56 kg сумпорне киселине. Из добивеног неутралног раствора таложен је талијум хромат, тако да је у раствору преостало 10 g/l натријумбихромата у вишку. Разблаживањем на 1000 l концентрација бихромата сведена је на 2 g/l . Пре електролизе електролиту је додато $30 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$ и 3 kg туткала. Електролит је имао следећи састав:

Cd	55.87 g/l
Zn	7.91 g/l
H_2SO_4 (слоб.)	30.75 g/l

<i>Tl</i>	50 mg/l
<i>Ni</i>	97 mg/l
туткало	3 g/l

Електролиза је извођена под следећим условима:

Јачина струје	100 A
Густина струје	100 A/m ²
Напон електролизе	2,8 V
Искоришћење струје	85 %
Температура	35°

На завршетку електролизе електролит је садржао још 18,6 g/l *Cd* и око 65 g/l слободне сумпорне киселине. Испод ове концентрације кадмијума у електролиту електролиза се више није могла вршити, јер је кадмијум понова почињао да се депонује на катоди у облику крупних зрна која нису пријањала за катоду. Из електролита је преостали кадмијум издвојен цементацијом на цинковом лиму.

У току опитног погона овог постројења добивено је око 100 kg металног кадмијума који је, претопљен, имао овај састав:

<i>Cu</i>	0,002%
<i>Pb</i>	0,042%
<i>Tl</i>	0,156%
<i>Fe</i>	0,010%
<i>Al</i>	0,007%
<i>Zn</i>	0,040%
<i>Ni</i>	0,001%
<i>Cd</i>	99,742%

Као споредни производи добивени су цементни кадмијум са 41,51 процената *Cd* и талијум хромат са 52% *Tl*.

Институт металургије

Примљено 25 јула 1952 г.

ZUSAMMENFASSUNG

**Cadmiumgewinnung
aus dem Schlamm der bei der Reinigung der Laugen der
Litoponerzeugung abfällt**

von

JERKO Z. ALJANČIĆ

Es sind die Arbeitsbedingungen festgesetzt und eine halb industrielle Anlage konstruiert worden in der durch Lösen, Reinigen der Lösung und Elektrolyse der bei der Litoponerzeugung

gung abfallende Kadmiumschlamm verarbeitet wurde. Der Schlamm hatte folgende Zusammensetzung: CdO 66,33%, ZnO 8,00%, PbO 0,15%, Tl_2O 4,15%, Ni 0,10%, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 2,55%. Durch die Elektrolyse bei einer Stromdichte von $100 A/m^2$, einer Spannung von 2,8 V und einer Temperatur von 35° wurde bei einer Ausbeute von 85% Cadmiummetall folgender Zusammensetzung gewonnen:

<i>Cu</i>	0,002%
<i>Pb</i>	0,042%
<i>Tl</i>	0,156%
<i>Fe</i>	0,010%
<i>Al</i>	0,007%
<i>Zn</i>	0,040%
<i>Ni</i>	0,001%
<i>Cd</i>	99,742%

Institut für Metallhüttenkunde

Eingegangen bei der Redaktion
am 26. Juli 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

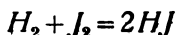
- 1) *Ulmann*, Enzyklopedie der technischen Chemie, стр. 732, 1928.
- 2) *D. H. Liddell*, Handbook of Nonferrous Metallurgy, стр. 696, 1945.
- 3) Metalwaren Ind., Galvano-Tech., 40, 308, 1942.
- 4) *V. Engelhardt*, Handbuch d. techn. Elektrochemie, стр. 358.

Термичка дисоцијација јодоводоника на вишим температурама

од

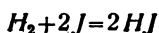
С. Љ. Јовановића и В. С. Јовановића

Прва тачна мерења равнотежне константе реакције грађења јодоводоника



извршио је *Bodenstein*¹⁾ 1894 године за температурски интервал од 283 до 508 С°. У своје време била су ова мерења „најегзактнији доказ закона о дејству маса“ (*Nernst*). Касније, 1909 године, на основу експерименталних података *Nernst* је поставио емпириску једначину за израчунавање логаритма равнотежне константе горње реакције (в. даље). 1909 и 1910 године проширио је *v. Valkenstein*²⁾ *Bodenstein*-ове радове до температуре 1490 К°, и истовремено упоредио добивене резултате са вредностима израчунатим из *Nernst*-ове једначине. Иако је ова једначина изведена на основу експерименталних података из мерења која су већ сама по себи обухватила повећану дисоцијацију јодоводоника услед дисоцијације јодових молекула, ипак последња реакција утиче на дисоцијацију *HJ* у толикој мери, да се *Nernst*-ова једначина за температуре више од 1500 К° не може више да користи (по *Nernst*-овој једначини проценат дисоцијације јодоводоника на 1490 °К = 35.6, а по *v. Valkenstein*-овом мерењу = 37.5). Природно је да ће се на вишим температурама морати очекивати још већа отступања, јер дисоцијација јодових молекула на атоме почиње већ на 600°, а по *Biltz*-у³⁾ на 1700° егзистирају још само атоми јода, тј. дисоцијација молекула је потпуна*). Даљим излагањем показаће се да ова отступања заиста постоје, и да до температуре 2400 К° износе бар 20% од вредности израчунате из *Nernst*-ове једначине.

*) Међутим, не би се смело претпоставити да ће степен дисоцијације молекулског јода и у горе посматраном случају бити исти. Мора се узети у обзир да ће и атомски јод да реагује са водониковим молекулима, на пример у смислу реакције:



Претставићемо процес дисоцијације јодоводоника двема реакцијама



и



од којих последња постаје приметна тек на вишим температурама. По закону о дејству маса за реакцију 1) постоји однос

$$\frac{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}{C_{HJ}^2} = A \cdot e^{-\frac{B}{T}} \cdot T^C = K_1, \quad 3)$$

а за реакцију 2)

$$\frac{C_{H_2} \cdot C_J^2}{C_{HJ}^2} = A' \cdot e^{-\frac{B'}{T}} \cdot T^{C'} \cdot p^{-1} = K_2. \quad 4)$$

(У доказивање и извођење горњих формулација нећемо улазити; о томе в. лит⁴). Да би се једначине 3) и 4) могле да употребе довољно је помоћу неколико вредности за степен дисоцијације (α) на различитим температурама саставити три једначине са три непознате A , B и C (односно A' , B' и C'), и решити их. Или, израчунати вредности равнотежних константи K_1 и K_2 помоћу III термодинамичког принципа из искључиво термичких података. Како реакција 2) до сада није експериментално посматрана, остаје нам на расположењу последња метода.

До равнотежних константи на разним температурама доћи ћемо преко низа вредности за слободну енергију (афинитет) помоћу обрасца

$$-A_T = -RT \ln K_p. \quad 5)$$

Вредности за слободну енергију ($-A_T$) извешћемо из често употребљаване једначине III принципа:

$$-A_T = W_v - TS_v - \int_{v^0}^T dT \int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT. \quad 6)$$

Бројне вредности, које су за овај обрачун потребне, налазе се у табелици 1.

Двогуби интеграл решен је графичком методом — на основу података из табелице 1 нацртане су криве промене $\frac{C_p - C_k}{T}$ са температуром, и претстављене на дијаграму 1 са $\frac{C_p - C_k}{T}$ као ординатом, и T као температуром. Ради уштеде у простору криве $\frac{C_p - C_k}{T}$ за обе реакције нацртане су на истом дијаграму; за криву I димензија дијаграма је $1 \text{ cm}^2 =$

*) Све вредности означене са v односе се на $T=298 \text{ K}^0$.

$= 3 \cdot 10^{-2} \text{ cal}^\circ$, а за криву II $1 \text{ cm}^2 = 1.5 \cdot 10^{-1} \text{ cal}^\circ$. Површина обухваћена кривом, ординатом и апсцисом претставља решење унутрашњег интеграла. Ове вредности налазе се у таблицама 2 и 3. На основу тих података нацртане су криве

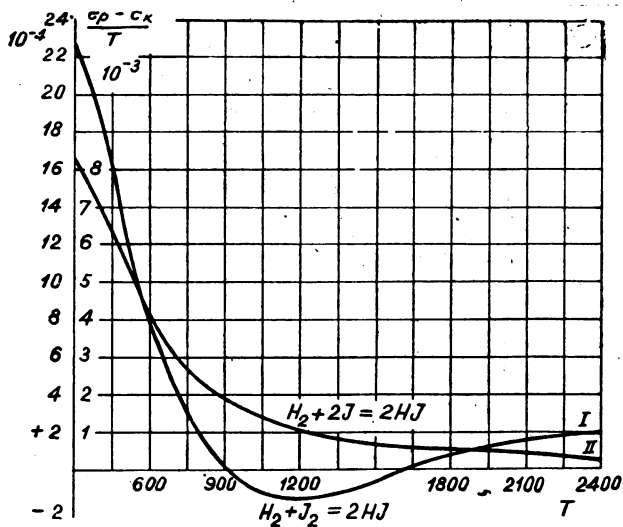
промене $\int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT$ са температуром; оне су обе претстављене на дијаграму 2, где је $\int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT$ ордината, а T

Таблица 1

TK°	C _{HJ}	C _{H₂}	C _{J₁} *	C _{J₂} *	C _p - C _k	
					I	II
					у cal/T ²	
300	6.96	6.90	7.7	5	22.7 · 10 ⁻⁴	8.35 · 10 ⁻³
450	7.05	6.99	7.85		16.4	6.42
600	7.26	7.01	8.0		7.8	4.08
900	7.72	7.14	8.3		0.0	1.89
1200	8.10	7.41	8.6		-1.6	1.01
1500	8.36	7.72	8.9		-0.7	0.67
1800	8.53	8.01	9.2		+0.8	0.53
2100	8.6*	8.1*	9.5		1.9	0.43
2400	8.9*	8.47	9.8		2.0	0.28
W	6.2	0.0	14.9	18.15		
S	49.36	31.23	62.29	43.19		

Подаци су наведени по *Ullich-y*⁵⁾, а они означени звездом (*) по *Lewis* и *Randall-y*⁶⁾. Вредности W_v и S_v су за реакцију 1) $W_v = 2500 \text{ cal}$, и $S_v = -5.2 \text{ Cl}$; за реакцију 2) $S_v = 18.89 \text{ Cl}$, а вредност $W_v = 34100 \text{ cal}$ је израчуната индиректно из мерења реакционих топлота. Последња је вредност релативно висока, што ће се одразити на вредности K_2 и α које ће услед тога бити нешто ниже, али ипак боља од вредности која се израчунава по *Ullich-y* ($W_2 = 23900 \text{ cal}$), и која је неупотребљива.

Дијаграм 1



опет апсциса. Површина обухваћена кривом, ординатом и апсцисом претставља решење двогубог интеграла. За криву I димензија дијаграма је $1 \text{ cm}^2 = 15 \text{ cal}$, а за криву II $1 \text{ cm}^2 = -75 \text{ cal}$. Вредности двогубог интеграла налазе се у таблицама 2 и 3.

Дијаграм 2

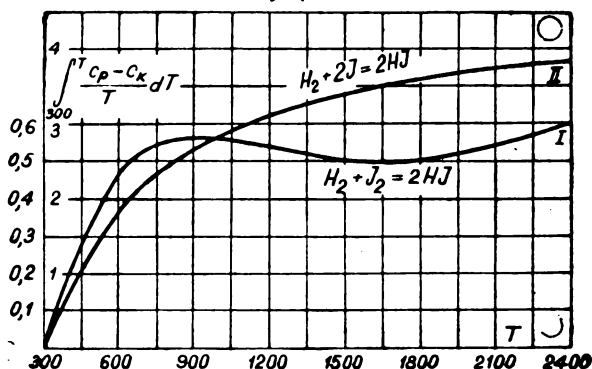


Таблица 2

за решавање двогубог интеграла реакције 1)

- T	$\int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT$		$\int_v^T dT \int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT$		T	-A
	cm ²	cal, ^o	cm ²	cal		
-					300	4060
- 450	9.76	0.29	1.62	24	450	4816
- 600	15.68	0.47	5.40	81	600	5599
- 900	19.03	0.57	16.14	246	900	6934
-1200	17.97	0.54	27.24	409	1200	8881
-1500	16.62	0.50	37.54	563	1500	9738
-1800	16.70	0.50	47.52	713	1800	11147
-2100	18.08	0.54	57.87	868	2100	12552
-2400	20.04	0.60	69.18	1038	2400	13942

Таблица 3

за решавање двогубог интеграла реакције 2)

- T	$\int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT$		$\int_v^T dT \int_v^T \frac{C_p - C_k}{T} dT$		T	-A
	cm ²	cal, ^o	cm ²	cal		
-					300	28534
- 450	7.37	1.11	1.18	89	450	25511
- 600	12.66	1.90	4.19	314	600	22451
- 900	18.23	2.73	13.51	1014	900	16086
-1200	21.13	3.17	25.26	1895	1200	9540
-1500	22.80	3.42	38.34	2876	1500	2889
-1800	23.93	3.59	52.36	3927	1800	-3827
-2100	24.85	3.73	67.94	5028	2100	-10588
-2400	25.60	3.84	82.17	6163	2400	-17393

Сада се могу применити једначине 5) и 6); резултати за $-A_I$ и $-A_{II}$ налазе се такође у таблицама 2 и 3. На овај начин израчунате вредности равнотежних константи за реакције 1) и 2) налазе се у таблцици 4. У истој таблцици налазе се и вредности за степен дисоцијације јодоводоника (α_1) израчунате из константе K_1 по обрасцу

$$\frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = K_1.$$

Ове вредности, природно, односе се на случај када се молекули јода не би даље дисосовали. Ради поређења у истој таблцици наведене су и вредности за степен дисоцијације (α_2) израчунате помоћу горњег обрасца, употребљавајући за равнотежну константу вредности које даје *Nernst*) - ова једначина:

$$\log K_1^* = -\frac{540 \cdot 4}{T} + 0 \cdot 503 \log T - 2 \cdot 35.$$

Најзад, у истој таблцици налазе се под α_{exp} неколико експериментално одређених вредности за степен дисоцијације.

Сада ћемо прећи на израчунавање степена дисоцијације јодоводоника узевши у обзир и дисоцијацију јода.

Нека се у једној смеси налазе n_1 мола HJ , n_2 мола H_2 , n_3 мола J_2 и n_4 мола J . Укупан број водоникових атома у систему нека је

$$n_1 + 2n_2 = 1, \quad I)$$

а укупан број јодових атома у систему нека буде

$$n_1 + 2n_3 + n_4 = 1. \quad II)$$

Концентрација било које од ових компонената дата је односом

$$c' = \frac{n'}{n' + n'' + n''' \dots}$$

Заменимо сада концентрације молским разломцима; једначине 3) и 4) добиће облик

$$\frac{n_2 \cdot n_3}{n_1^2} = K_1 \quad III)$$

и

$$\frac{n_2 \cdot n_4^2}{n_1^2 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)} = K_{c_2} \quad IV)$$

Из једначине I) налазимо да је

$$n_1 = 1 - n_2;$$

из једначина I) и III) да је

$$n_2 = \frac{K_1}{n_2} - 4K_1 + 4K_1 n_2,$$

и из једначина I), II) и III) да је

$$n_4 = 2n_2 - \frac{2K_1}{n_2} + 8K_1 - 8K_1 n_2.$$

Уношењем ових вредности у једначину IV) и сређивањем добивених израза долази се до једначине четвртог степена по n_2 :

$$\begin{aligned} n_2^4(4 + 16K_1K_2 + 64K_1^2 - 32K_1 - 4K_2) + n_2^3(32K_1 + 128K_1^2 - \\ - 32K_1K_2) + n_2^2(96K_1^2 + 3K_2 + 24K_1K_2 - 8K_1) - \\ - n_2(32K_1^2 + 8K_1 + K_2) + 4K_1^2 + K_1K_2 = 0. \end{aligned}$$

Бројне вредности за K_1 и K_2 налазе се у табlici 4.

Решења ове једначине одређена су графичком методом и, прерачуната на степен дисоцијације ($\alpha_2 = 2n_2$), налазе се исто у табlici 4.

Таблица 4

T	K_1	K_{p2}^*	α_1	α_2	α_3	α_{exp}
300	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-21}$	0.06	0.07	0.06	
450	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$	0.12	0.13	0.12	
600	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-9}$	0.16	0.19	0.17	0.19
900	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.22	0.27	0.24	0.25 (800°)
1200	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.26	0.31	0.29	0.33 (1300°)
1500	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	0.28	0.356	0.35	0.375
1800	$4.4 \cdot 10^{-2}$	2.9	0.31	0.38	0.42	
2100	$4.9 \cdot 10^{-2}$	12.7	0.31	0.41	0.46	
2400	$5.4 \cdot 10^{-2}$	38.4	0.32	0.42	0.51	

*) Вредности K_{c2} израчунате су из односа $K_{p2} = K_{c2}RT$.

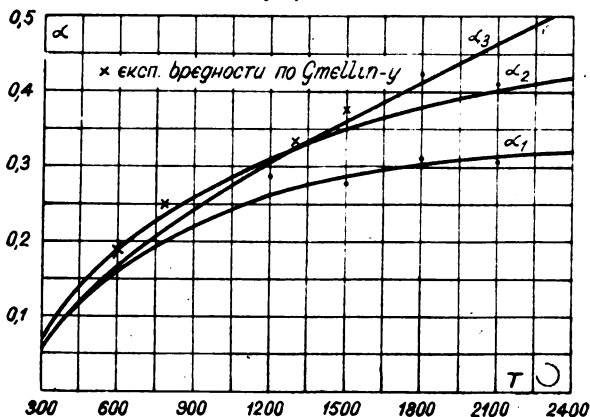
Како се одмах види, већ од 600 K° дисоцијација јода утиче у све већој мери на дисоцијацију јодоводоника. Ради боље прегледности добивени резултати су графички приказани на дијаграму 3.

Подаци, који су за овај обрачун употребљени узети су од разних аутора, услед чега се јављају извесне разлике у израчунатим и експериментално одређеним вредностима. И поред тога овај обрачун даје доста добре резултате, иако се у основи пошло од посебног начина претстављања дисоцијационе равнотеже јодоводоника; па ако горњим прорачунима и недостају даљи експериментални докази, ипак је овим још једном проверен и потврђен III термодинамички принцип.

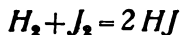
И в о д

Подаци за термичку дисоцијацију јодоводоника налазе се у литератури само до 1500°K . Међутим, баш на овој температури постаје приметан утицај дисоцијације јодових молекула на дисоцијацију јодоводоника. Помоћу III термо-

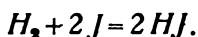
Дијаграм 3



динамичког принципа израчунате су вредности за степен дисоцијације јодоводоника за температурски интервал од $300\text{--}2400\text{ K}^{\circ}$, водећи рачуна и о термичкој дисоцијацији јода претставивши овај процес двама реакцијама



и



Према добивеним резултатима, за степен дисоцијације требало би очекивати следеће вредности $\alpha_{1800} = 0.42$, $\alpha_{2100} = 0.46$ и $\alpha_{2400} = 0.51$.

Универзитет у Београду
Хемиски институт

Примљено марта 1952

ZUSAMMENFASSUNG

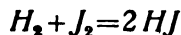
**Thermische Dissoziation des Jodwasserstoffes
auf höheren Temperaturen**

von

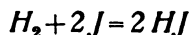
S. LJ. JOVANOVIĆ und V. S. JOVANOVIĆ

In der Literatur findet man Werte für die Dissoziation des Jodwasserstoffes nur bis 1500 K° . Doch gerade bei dieser Temperatur macht sich der Einfluss der Joddissoziation auf die

Dissoziation des Jodwasserstoffes bemerkbar. Mit Rücksicht auf die thermische Dissoziation des Jodmoleküls, und mit Hilfe des III thermodynamischen Prinzips wurden die Werte für den Dissoziationsgrad des Jodwasserstoffes berechnet, indem man den letzten Prozess mit folgenden Reaktionen



und



vorstellte. Nach den erhaltenen Resultaten, soll man für den Dissoziationsgrad des Jodwasserstoffes folgende Werte erwarten: $\alpha_{1800} = 0.42$, $\alpha_{2100} = 0.46$ und $\alpha_{2400} = 0.51$.

Universität Belgrad
Hemisches Institut

An die Redaktion eingegangen März 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1) *M. Bodenstein*; Z. für phys. Chem. 13 : 57 (1894)
- 2) *V. v. Valkenstein*; Z. für phys. Chem. 68 : 280 (1910), 72 : 115 (1910)
- 3) *Biltz & Victor Meyer*; Berichte der D. Ch. G. 22 : 725 (1889).
- 4) *M. Planck*; Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1928.
- 5) *H. Ullrich*; Lehrbuch der phys. Chemie, Leipzig, 1940.
- 6) *Lewis & Randall*; Thermodynamics of chem. subst. NY 1933.
- 7) *Nernst*; Z. für Elektrochem. 15 : 690 (1909).
- 8) *Gmellin - Kraut*; Handbuch der anorg. Chemie, Leipzig (1926).

ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

Српско хемиско друштво примило је од 1-XII-1951 до 1-X-1952 ове часописе:

- 1) Annales Guéhard—Séverine, Neuchatel, 23 и 24 год. 2947—1948, 25 и 26 год. 1949—1950
- 2) Acta Pharmaceutica Jugoslavica, Zagreb. godina I, № 1, 2 godina II, № 1, 2
- 3) Архив за фармацију, Београд, Година I, № 4, 5—6, година II, № 2—3
- 4) Annales de la Asociation quimica Argentina, tomo 39, № 193, Tomo 40, № 195, 196
- 5) Annali di chimica, Roma, Vol. 41. Fasc. 4—5, 9—10, 11—12, Vol. 42, Fasc. 1, 2, 3, 4—5, 6
- 6) Anzeiger, 88. Jahrgang—1951, № 1—15. Österreichische Academie der Wissenschaften, Wien
- 7) Arhiv za kemiju, Zagreb, God. XXIII, № 1—2
- 8) Bulletin de la Société scientifique de Bretagne, Rennes, Tome XXV, № 1, 2, 3 и 4
- 9) Bulletin of the Chemical Society of Japan, Tokyo, Vol. 24 (1951), № 1, 2, 3, 4, 5, 6, Vol. 25 (1952), № 1, 2, 3
- 10) Bulletin de l'Institut international du froid, Pariz, Tome XXXI, № 3, 5, Tome XXXII, № 1, 2, 3
- 11) Chimie analytique, Paris, Vol. 33, № 10, Vol. 34, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
- 12) Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, Serie chimique, Copenhague, Vol. 27, № 19, 20, Vol. 28, № 1, 2, 3
- 13) Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, Serie physiologique, Copenhague, Vol. 25, № 5
- 14) Helvetica Chimica Acta, Vol. XXXIV, № 7, 8, Vol. XXXV, № 1, 2, 3, 4, 5
- 15) Industria y Quimica, Buenos Aires, Vol. XIII, № 4—5, 6—7, 8, 9—10, Vol. XIV, № 1
- 16) Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, № 11, Vol. 44, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
- 17) Journal of the American Chemical Soc. Vol. 73. № 11, 12, Vol. 74 № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
- 18) Journal de chimie physique, Paris, Tome 48, № 9—10, 11—12, Tome 49, № 1, 2, 3, 4, 5, 6
- 19) Journal of the Scientific Research Institute, Tokyo, Vol. 43, № 1184—1207, Vol. 44, № 1208—1235, Vol. 45, № 1236—1272
- 20) Journal for Scientific Research, Djakarta, Vol. I, № 1, 2, 3, 4
- 21) Journal of the Indian Chemical Society, Calcuta, Vol. XXVIII, № 8, 9, 10, 11, 12, Vol. XXIX, № 1, 2, 3, 4, 5, 6
- 22) Kemiski zbornik, Ljubljana, 1951 god.
- 23) La chimica e l'industria, Milano, Anno 33, № 10, 11, 12, Anno 34, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

- 25) Letopis Slovenske akademije znanosti in umetnosti, Ljubljana, 1950—1951
- 26) Memoirs of the Faculty of Science, Serie C, Chemistry, Hukuoka, Japan, Vol. 1, № 2, 3, 4
- 27) O. S. R. News, Djakarta, Indonesia, Vol. III, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
- 28) Roczniki chemii, Warszawa, T. 25, № 3, 4, T. 26, № 1
- 29) Revue des fermentation et des industries alimentaires, Bruxelles, Tome 6, № 3, 4, 5
- 30) Scientific Papers of the College of General Education, Tokyo, Vol. 1, № 1
- 31) Саопштења механичко—технолошког института машиноградње Н. Р. Србије, 1952 год., № 1, 2
- 32) The British Chemist, London, Vol. XXIV, Part. 5, 6, 7, 8, 9, 10
- 33) The Science Report of the Research Institutes, Serie A, Tôhoku University, Sendai, Japan, Vol. 3, № 2, 3, 4, 5, 6
- 34) The Chemical Bulletin, Chicago, Vol. 38, № 7, 8, 9, 10, Vol. 39, № 1, 2.

БИБЛИОГРАФИЈА

Searching the Chemical Literature. Четврта свеска из серије „Advances in Chemistry“. Издала редакција часописа „Industrial and Engineering Chemistry“. American Chemical Society. 1155 Sixteenth Street, N. W., Washington, D. C. 1951 год. 184 стр. 15.5×23.5 *cm.* Цена \$ 2.00.

Књига претставља збирку чланака који су читани на Симпозијуму о тражењу информација у хемиској литератури, који је одржан у Секцији за хемиску литературу Америчког хемиског друштва на 117-том националном скупу 1950 год. (20 чланака). У њу је укључено такође и четири чланка са Симпозијума о припремању прегледа литературе и патената, који је одржан у Секцији за хемиско васпитање на 111-том националном скупу 1947 год. Наслови појединих чланака могу се наћи у Chem. Abstr. 45, 5467 (1951). Приликом увошења у ову збирку сви чланци су употпуњени библиографским подацима. На крају књиге налази се пажљиво израђен индекс по материји.

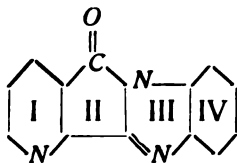
У чланцима су обрађена у првом реду питања природе појединих публикација, начина да се до њих дође и начина њихове употребе. У овом смислу су обухваћени журнале извода, тезе и дисертације, старија хемиска литература, мање познати часописи, комерцијална хемиска литература, медицинска хемиска литература и патенти амерички и страни. Осим тога изложена су и питања која су у уској вези са хемиском литературом, као што су питања номенклатуре, заштитних марака и трговачких назива хемиских једињења. Пет чланака посвећени су проблемима састављања индекса и служења њима. Један кратак и разумљив чланак даје најважније карактеристике прегледа развоја немачке науке у периоду од 1939—1946, који је израдила савезничка обавештајна агенција „Fiat“ (Field Information Agency, Technical). Обрађена је такође пажња методама налажења непубликованих података. Чланци који се односе на припремање прегледа литературе и патената садрже корисних упустава за рад на тражењу хемиске литературе уопште, а специјално дају слику о начину на који се литература обрађује и сређује у великим компанијама (примери из индустрије прераде нафте).

Пошто чланци потичу од разних аутора, разумљиво је да у њима има извесних неуједначености у погледу начина обраде и обима. Понекад је једно питање, које је опширно обрађено у једном чланку, дотакнуто мање или више и у неком другом. Ипак избором материјала збирка делује као целина, а чланци о појединим питањима спадају свакако међу најисцрпније о датој теми до данас у хемиској литератури уопште.

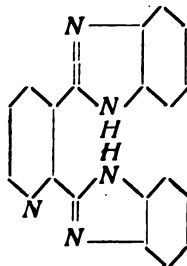
М. Л. и И. Д.

ERRATA

Књ. 17 стр. 201 ред 11 одоздо формула треба да гласи:



Књ. 17 стр. 202 ред 19 одоздо формула треба да гласи:



Књ. 17 стр. 205 ред 11 одоздо стоји $Cl C_{14}H_{11}ON_3$, а треба за $C_{14}H_{11}ON_3$.

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l'Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

**S O M M A I R E Vol. 17
No 5**

	Page
<i>Velimir Canić</i> : Etude de la dissociation de l'acide nicotinique par la methode potentiometrique	257
<i>S. K. Šušić</i> : La détermination quantitative d'aluminium par les combinaisons de mercure	265
<i>Aleksandar Mošić</i> : Nomogramme zur technischen Analyse von Alkaliengemischen und Laugen	273
<i>Tamara Marić</i> : Les analyses physico-chimiques des eaux du Danube et de la Tissa	281
<i>S. Končar—Djurdjević und Anita Dmitrović</i> : Ein einfaches Zusatzgerät zu Lange's Universalkolorimeter für das Kolorimetrieren fester Flächen in diffusem reflektiertem Licht	297
<i>Jerko Z. Aljančić</i> : Cadmiumgewinnung aus dem Schlamm der bei der Reinigung der Laugen der Litoponerzeugung abfällt	303
<i>S. Lj. Jovanović und V. S. Jovanović</i> : Thermische dissociation des Jodwasserstoffes auf höheren Temperaturen	300

Comité de Redaction :

Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mičović)*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. *Dj. Dimitrijević*, Chim. dipl. *M. Milić*, Dr. *A. Horovic*, Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, четири свеске) износи 400 динара. Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-906031.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа Булевар Револуције 73.

Пажња ауторима

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

**проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,
Технолошки факултет Београд**

Сваки чланак мора имати на крају: 1) кратак *извод* на домаћем језику (око $1\frac{1}{2}$ стране) и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком 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 а то око 2 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 $1\frac{1}{2}$ табака — 180 дин., до 1 табака — 300 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 480 дин., до 2 табака 600 дин.

Gift #

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRADE

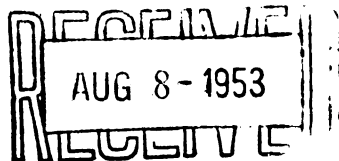
Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
prof. A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction :
73, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechnique de Belgrade

1952



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

„Гласник“ излази тромесечно

С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>С. К. Шушић</i> : О квантитативном одређивању мангана уз живу. Саопштење III	321
<i>Јелена Ђорић</i> : Анализе минералних вода. — I Минералне воде Пећке и Сијаринске бање	333
<i>С. Љ. Јовановић и Д. К. Виторовић</i> : Прилог испитивању алексиначких парафинских шкриљаца. Одређивање органске материје. Одређивање фиксног угљеника и испарљивих материја у полукоксу	347
<i>Јерко З. Аљанчић</i> : Лужење бакрогносног мајданпечког лимонита разблаженом сумпорном киселином	361
<i>С. Кончар-Ђурђевић и С. Јоксимовићева-Тјапкин</i> : Један фотоелектрични колориметар за колориметрисање малих површина	369
<i>Библиографија</i>	373
Списак чланова Српског хемиског друштва	375

Редакциони одбор :

Проф. д-р **А. М. Леко**, проф. д-р инж. **П. С. Тутунџић**, проф. д-р **В. М. Мишовић**, проф. д-р **Ђ. Стефановић**, проф. инж. **Ђ. Димитријевић**, дипл. хем. **М. Милић**, д-р **А. Хоровиц**, дипл. фарм. **Б. Рашајски**.

О квантитативном одређивању мангана уз живу*)

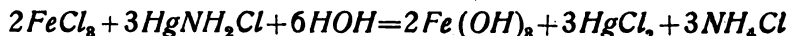
Саопштење III

од

С. К. Шушића

У исто време кад се појавила метода *Б. Шолаје*¹⁾ за квантитативно одређивање и одељивање гвожђа и алуминијума од мангана помоћу меркуриамидохлорида ($HgNH_2Cl$), појавио се и проблем одређивања мангана уз живу, и то из ових разлога:

1) одељивањем гвожђа и алуминијума од мангана, таложењем њихових хидроксида, чврстим меркуриамидохлоридом по методи *Б. Шолаје*¹⁾, или амонијаком уз $HgCl_2$ по нашој²⁾ модификацији исте методе, прелази у раствор Hg^{2+} -јон према једначини:



услед чега остаје у филтрату аналитички систем $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ из кога треба одредити манган.

2) директним одређивањем мангана уз живу по методи *Р. Јанасч-а*³⁾ (за директно одређивање и постоји само та метода) добијају се за манган сувише ниски резултати (-5%) зато, што жарени талог није увек формуле Mn_3O_4 , због чега и метода није поуздана.

3) одређивањем мангана после редукције живе по методи *Р. Јанасч-а* и *Ф. Алфферс-а*⁴⁾ успорава се начин испитивања зато, што се редукована елементарна жива мора оцедити и испрати од мангана.

Ови разлози навели су нас на мисао, да проблем одређивања мангана уз живу решимо директним таложењем мангана у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, а да притом жива остане у раствору. На тај начин могли бисмо за манган добити врло прецизне резултате, јер се талог манганамонијумфосфата може добити хемиски потпуно чист⁵⁾.

*) Саопштено на II Саветовању хемичара НР Србије 6-X-1952 г.

Испитивања смо вршили помоћу стандардних раствора мангана чије смо концентрације одредили контролом количине $MnSO_4$ у аликвотним деловима раствора.

При првим испитивањима експериментално смо утврдили да није могуће директно одређивање мангана уз живу, таложењем амонијаком у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и жарењем до $Mn_2P_2O_7$, јер се под тим условима таложи, осим $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, још и $HgNH_2Cl$. Додуше, $HgNH_2Cl$ сублимише у току жарења, али, изгледа, спречава таложење чистог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и његову кристализацију, због чега се добијају потпуно непоуздани резултати, што се јасно види из таблице I.

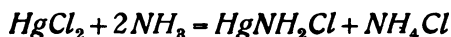
Таблица I

Израч. нагн $mg Mn_2P_2O_7$	Нађено mg $Mn_2P_2O_7$	Разлика у ‰	Додато g $HgCl_2$	Варијација
441,2	416,0	— 61	0,4	таложено
441,2	427,4	— 30	"	на хладно
441,2	420,0	— 50	"	и одмах
441,2	435,0	— 14	"	цеђено
441,2	446,8	+ 13	"	загревано
441,2	471,6	+ 69	"	3 часа на
441,2	437,6	— 8	"	воденом
441,2	454,0	+ 29	"	купатилу

Из ових података може се извести закључак, да је директно одређивање мангана уз живу могуће једино ако сва жива остане у раствору и онда када је манган квантитативно исталожен у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

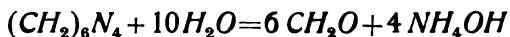
Према томе, требало је најпре решити проблем одржавања живе у раствору у слабо амонијачној средини, и тек тада прећи на одређивање начина таложења мангана уз живу под тим експерименталним условима.

Међутим, тај се проблем компликовао, као што смо видели, зато што се Hg^{2+} -јон квантитативно таложи амонијаком у облику $HgNH_2Cl$ према једначини:



Ово значи, да се за таложење мангана уз живу не може употребити амонијак, него, вероватно, неко једињење које даје амонијак хидролизом а не таложи живу у слабо алкалној средини.

Квалитативним испитивањима установили смо, да хексаметилентетрамин, који хидролизом ослобађа амонијак према једначини:



талози из Hg^{2+} -раствора вероватно $HgNH_2Cl$ у присуству малих количина NH_4^+ -соли, а не таложи га, када су присутне веће

количине NH_4^+ -соли; шта више под тим условима остаје Hg^{2+} -јон у раствору и после додавања већих количина самог амонијака.

На основу тих чињеница претпоставили смо, да се директно одређивање мангана уз живу, таложењем у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, може постићи помоћу хексаметилентетрамина у присуству већих количина амонијумових соли. Али, да бисмо то постигли морали смо најпре решити проблем квантитативног одређивања мангана у присуству хексаметилентетрамина и амонијумових соли из чистих раствора и тек тада наћи најповољније услове његовог одређивања из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$.

У принципу тај се проблем може решити на два начина, и то:

1) таложењем мангана хексаметилентетрамином у присуству NH_4^+ -соли из раствора високих концентрација на принципу, који је поставио В. Њејован⁶⁾ и

2) таложењем из разблажених раствора.

Међутим, пре самих испитивања треба да нагласимо, да су квалитативне пробе показале, да хексаметилентетрамин у смеси с амонијумовим солима делује као пуфер чији се пуферни интервал налази у границама pH од 6,2 до 6,8. Ово значи да таложење мангана у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ самим хексаметилентетрамином у присуству амонијумових соли неће бити квантитативно, пошто је за квантитативно таложење потребно да pH буде изнад 7. Због тога се мора таложење мангана завршити додавањем извесне количине амонијака, који под тим условима не таложи живу и не утиче на решење горњег проблема.

Прва испитивања вршили смо таложећи манган хексаметилентетрамином у присуству већих количина NH_4^+ -соли из раствора високих концентрација, користећи се при том искуствима В. Њејована⁶⁾. Ова испитивања су показала да се из раствора мангана високих концентрација не добијају задовољавајући резултати као што се види из таблице II.

Таблица II

Израчунато <i>mg Mn</i>	Нађено <i>mg Mn</i>	Разлика у <i>mg</i>	Разлика у ‰
130,7	134,9	+4,2	+32
130,7	134,5	+3,8	+29
130,7	135,6	+4,9	+38
130,7	134,0	+3,3	+25
130,7	134,7	+4,0	+31

Из ових се резултата још види, да се из раствора мангана високих концентрација конзеквентно добијају су-

више високи резултати, што значи да се под тим условима таложења не добија талог хемиски чист, због чега смо и прешли на испитивање таложења мангана хексаметилентетраминоном у присуству NH_4^+ -соли из разблажених раствора.

Овде треба истаћи, да је решење проблема таложења мангана хексаметилентетраминоном из разблажених раствора нарочито важно баш у случају одељивања гвожђа и алуминијума од мангана таложењем меркуриамидохлоридом, јер се после цеђења и испирања талог $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ добијају разблажени раствори мангана и живе, које би у случају таложења из раствора високих концентрација требало дуго-трајним отпаривањем концентровати.

При утврђивању начина таложења мангана из разблажених раствора хексаметилентетраминоном у присуству амонијумових соли, дошли смо до закључка, да је баш уз те услове врло лако остварити опште оптималне услове таложења из разблажених раствора.

Први услов за добијање талог одређеног састава из разблажених раствора је да се таложење катјона врши уз сталан мањак решетких анјона или обрнуто, јер се на тај начин спречава оклузија страних јона и талог се издваја хемиски чист.

Ако се узме за таложење мангана раствор фосфата, хексаметилентетрамина и амонијумових соли, добија се таква таложна раствор у коме се налази PO_4^{3-} -јон у вишку према NH_4^+ -јону, пошто се амонијак постепено солобађа хидролизом хексаметилентетрамина. Према томе, ако се постепено додаје и други катјон, то јест Mn^{2+} -катјон, у наведени таложни раствор, готово идеално се остварује услов таложења анјона (PO_4^{3-}) уз сталан мањак решетких катјона (Mn^{2+} и NH_4^+). Дакле, таложење $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ уз те услове треба вршити прикапљивањем раствора мангана у таложни раствор фосфата, хексаметилентетрамина и амонијумових соли.

Други услов је да се таложење врши у средини, у којој се талог делимично раствара, чиме се, такође, спречава оклузија страних јона и то из овог разлога:

Раст кристала у току таложења врши се атсорпцијом јона из раствора на површинским јоновима кристалне решетке. Услед тога, осим решетких јона, атсорбују се и страни јоновима, који с површинским јоновима кристала дају нерастворљива једињења другог хемиског састава. Зато је потребно извесно време да се успостави равнотежа атсорпције, то јест, да се атсорбовани страни јоновима замене решетким јоновима, који дају кристалу талог одређени хемиски састав. Свакако, да се равнотежа атсорпције брже успоставља у средини у којој се талог делимично раствара, пошто се на тај начин површина кристала чисти од страних атсорбованих јона што омогућује бржу атсорпцију одговарајућих решетких јона.

Пошто хексаметилентетрамин у смеши с амонијумовим солима, као што смо видели, одржава pH таложног раствора испод 7, а $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ се квантитативно таложи на pH изнад 7, излази да се баш на тај начин аутоматски остварује други услов потребан за добијање талога одређеног састава из разблажених раствора.

Коначно, таложењем мангана на хладно добија се колоидни талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, који прелази у кристални облик на повишеној температури, што значи да се таложење мора вршити при загревању.

На основу горњег разматрања и многобројних испитивања начин таложења мангана је следећи:

у 200 ml бидестиловане воде раствори се 2g Na_2HPO_4 , 10g $(NH_4)_2SO_4$ и 5g хексаметилентетрамина $[(CH_2)_6N_4]$ и загреје до близине кључања. Затим се, уз стално мешање и загревање, прикапљује из пипете испитивани раствор мангана, тако да до појаве кристалног талога $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ буде брзина прикапљивања 4 секунде а затим 2 секунде. После мангана дода се прикапљивањем 1 ml конц. амонијака (1 ml NH_3 је довољан да би се pH раствора попео нешто изнад 7,0), охлади се и цеди кроз стаклену („Јена“ 1 G3) или порцуланску („Берлин“ А2) нуч теглицу. Талог се испира с 0,1% раствором $(CH_2)_6N_4$ уз 2 капи конц. NH_3 на 1 l, док се не изгуби реакција на SO_4^{2-} -јон с $BaCl_2$. После тога испере се с 5 ml алкохола, суши на 105° до константне тежине (1 час) и мери као $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Резултати ових испитивања наведени су у табlici III.

Таблица III

Израчунато mg Mn	Нађено mg Mn	Разлика у mg	Разлика у ‰
25,5	25,5	0,0	0
25,5	25,6	+0,1	+4
32,7	32,7	0,0	0
32,7	32,7	0,0	0
51,1	51,2	+0,1	+2
51,1	51,1	0,0	0
102,2	102,1	-0,1	-1
102,2	102,2	0,0	0
130,7	130,6	-0,1	-1
130,7	130,7	0,0	0

Из таблице III се види да се манган може квантитативно одређивати у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ помоћу хексаметилентетрамина у присуству већих количина амонијумових соли и да се при том добијају резултати у допуштеној граници отступања. Ови резултати, уједно, показују да се

манган таложи у облику хемиски чистог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ због чега се не мора одређивати жарењем као $Mn_2P_2O_7$.

Пошто смо успели да на описани начин добијемо талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ хемиски потпуно чист, а из литературе нам је познато⁷⁾ да се магнезијум и цинк могу индиректно одредити титрацијом киселих раствора њихових амонијачних фосфата, претпоставили смо, да ће се на исти начин моћи да одреди и манган, пошто је његова количина у талогу $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ еквивалентна количини везане фосфорне киселине.

Свакако, ако талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ не одговара наведеној хемиској формули, да ће и резултати за манган бити нетачни, јер се у том случају мења и однос $Mn^{2+} : PO_4^{3-}$. Обрнуто, ако се титрацијом фосфорне киселине добију за манган тачни резултати, значи да је талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ хемиски потпуно чист и да одговара наведеној хемиској формули.

Да бисмо проверили ову могућност вршили смо титрацију талога $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ на следећи начин:

талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ добијен на описани начин растворили смо у одређеној количини 0,1 *n* HCl уз извесан вишак према теориском, ради бржег растварања талога. Затим смо раствор титрисали 0,1 *n* NaOH у присуству индикатора бромкрезолзелено до pH 4,66 према упутству I. M. Kolthoff-а и E. B. Sandell-а⁸⁾. На тај начин фосфорна киселина се титрише као једнобазна.

На основу оваквог начина титрације талога $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ израчунавање количине мангана врши се према следећој формули:

$$Mn = (a - b) \cdot 0,0027465$$

где „a“ означава ml 0,1 *n* HCl употребљене за растварање талога, „b“ ml 0,1 *n* NaOH утрошене за титрацију талога, до pH 4,66, а 0,0027465 милилитарски еквивалент раствора мангана.

Резултати одређивања наведени су у табlici IV.

Таблица IV

Израчунато mg Mn	Разлика ml HCl и NaOH	Нађено mg Mn	Разлика у ‰
7,93	2,90	7,95	+ 3
15,85	5,77	15,85	0
23,77	8,67	23,81	+ 1
31,72	11,54	31,69	- 1
39,62	14,36	39,43	- 4
47,54	17,14	47,08	- 10
55,47	19,95	51,80	- 12
63,40	22,77	62,54	- 13

Из ових резултата се види да је могуће индиректно волуметриско одређивање мангана и да се тачни резултати добијају титрацијом киселих раствора $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ који не садрже више од 40 mg мангана. Код већих количина талога долази до изражаја пуферно дејство NaH_2PO_4 настало у току титрације, који спречава промену концентрације H^+ -јонова у близини тачке неутрализације, због чега се троши већа количина базе од теориске и добијају сувише ниски резултати. Према томе код раствора $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, који садрже више од 40 mg мангана титрише се одговарајући аликвотни део.

Овим је доказано да титрацији фосфорне киселине као једнобазне не смета присуство Mn^{2+} -јонова, а осим тога скраћује се време трајања поједине анализе у односу на гравиметриско одређивање за неколико часова.

Према томе, пошто смо успешно решили проблем квантитативног одређивања мангана помоћу хексаметилентетрамина у присуству амонијумових соли значи да смо остварили и могућност директног одређивања мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$, таложењем у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Али, и поред тога не могу се оба проблема идентификовати, због чега смо морали посебно испитати услове директног таложења мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ и то:

1) Најповољнији моларни однос амонијумових соли и живе при одвајању мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ помоћу хексаметилентетрамина,

2) Граничну моларну концентрацију живе у раствору после таложења мангана, до које се добијају за манган тачни резултати.

3) Утицај разних моларних односа мангана и живе на тачност резултата.

При овим испитивањима остао је начин таложења исти као и при одређивању мангана из чистих раствора, само смо овде манган таложили из заједничког раствора са живом, као што имамо у пракси, при чему смо варирали моларни однос $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ испитиваних раствора и количину амонијумових соли у таложном раствору.

У првом реду испитали смо најповољнији моларни однос амонијумових соли и живе— $Mn^{2+}:Hg^{2+}$ —који је потребан да би се за манган, таложењем из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ добили тачни резултати. Ово смо постигли на тај начин што смо варирали количину NH_4^+ -соли уз исту крајњу концентрацију живе у таложном раствору као што је наведено у табlici V (в. табл. 5 на стр. 328).

Из добијених резултата се види да се манган може директно квантитативно таложити у облику манганамонијумфосфата из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ помоћу хексаметилентетрамина, ако у таложном раствору буде, након таложења

мангана, моларни однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$ најмање 80:1 уз моларну концентрацију Hg од $1 \cdot 10^{-2} M$. Ако је моларни однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$ мањи од 80:1 добијају се за манган сувише високи резултати услед накнадно исталоженог $HgNH_2Cl$.

Таблица V

Израчунато <i>mg Mn</i>	Нађено <i>mg Mn</i>	Разлика у ‰	Мол. однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$	Мол. конц. <i>Hg</i>
81,8	94,5	+155	40 : 1	$1,10^{-2} M$
81,8	93,8	+146	"	"
81,8	86,6	+ 60	60 : 1	"
81,8	87,0	+ 63	"	"
92,0	92,1	+ 1	80 : 1	"
92,0	92,0	0	"	"
61,1	61,2	+ 2	100 : 1	"
61,1	61,0	- 2	"	"

Утицај разних моларних концентрација живе у таложном раствору на резултате за манган испитали смо на тај начин, што смо повећавали количину NH_4^+ -соли и количину живе у таложном раствору тако, да је њихов моларни однос остао константан, а да се повећавала моларна концентрација живе, При том је моларни однос $NH_4^+ - Hg^{2+}$ био на потребној висини. Резултате ових испитивања показује таблица VI.

Таблица VI

Израчунато <i>mg Mn</i>	Нађено <i>mg Mn</i>	Разлика у ‰	Мол. конц. <i>Hg</i>	Мол. однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$
61,1	61,1	0	$1 \cdot 10^{-2} M$	100 : 1
61,1	61,2	+ 2	"	"
40,1	40,1	0	$2 \cdot 10^{-2} M$	"
40,1	40,2	+ 2	"	"
61,1	63,8	+ 45	$3 \cdot 10^{-2} M$	"
61,1	64,4	+ 54	"	"
81,8	93,5	+143	$4 \cdot 10^{-2} M$	"
81,8	92,0	+122	"	"

Из резултата у табlici VI може се закључити да се при директном одређивању мангана уз живу добијају тачни резултати, ако је после таложења морална концентрација Hg у таложном раствору мања од $2 \cdot 10^{-2} M$, уз услов да је моларни однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$ најмање 80:1. Ако моларна концентрација живе пређе величину од $2 \cdot 10^{-2} M$ долази до накнадног таложења $HgNH_2Cl$ и сувише високих резултата за манган.

Испитивање утицаја разних моларних односа $Mn^{2+} : Hg^{2+}$ на резултате одређивања мангана уз живу, вршили смо на тај начин да смо моларни однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$ и моларну концентрацију Hg у таложном раствору држали на оптималној висини, а варирали само моларни однос $Mn^{2+} : Hg^{2+}$ као што се види из таблице VII.

Таблица VII

Израчунато <i>mg Mn</i>	Нађено <i>mg Mn</i>	Разлика у ‰	Мол. однос $Mn^{2+} : Hg^{2+}$
30,6	30,6	0	1,5 : 1,0
61,2	61,3	+2	"
61,2	61,0	-3	1,0 : 1,0
92,0	92,0	0	"
40,9	40,9	0	1,0 : 2,5
81,8	81,9	+1	"

Из ових резултата може се закључити да моларни однос $Mn^{2+} : Hg^{2+}$ нема утицаја на резултате, ако у току и након таложења мангана уз живу, остане у таложном раствору моларни однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$ изнад размере 80:1 а моларна концентрација живе не пређе висину од $2.10^{-2} M Hg$.

На основу горњих испитивања директног одређивања мангана у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ помоћу хексаметилентетрамина у присуству амонијумових соли, нашли смо да је најбољи следећи начин таложења:

2 g Na_2HPO_4 , 20 g $(NH_4)_2SO_4$ и 8 g $(CN_2)_6N_4$ раствори се у 200 ml бидестиловане воде и загреје до близине кључања. Затим се прикапљује на описани начин испитивани раствор мангана и живе. После тога дода се 1 ml конц. амонијака, охлади се и цеди као код чистог мангана. Талог се пере са 0,1% $(CH_2)_6N_4$ док се не изгуби реакција на SO_4^{2-} -јон са $BaCl_2$. (Талог од 100 mg Mn довољно је испрати са 400 ml наведеног раствора). На крају се талог испере алкохолом, суши на 105° и мери као $MnNH_4PO_2 \cdot H_2O$.

Да бисмо проверили, да ли је талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, који се добије директним таложењем мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ хемиски чист, извршили смо титрацију неколико оваквих талоба на описани начин, чији су резултати наведени у таблицу VIII. (в. табл. VIII на стр. 330).

Ови резултати показују да се одређивањем мангана уз живу описаном методом добија талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ хемиски чист. Због тога може манган да се одређује индиректно, титрацијом фосфорне киселине добијене растварањем талоба $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, што још више олакшава и убрзава одређивање мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$.

Таблица VIII

Израчунато <i>mg Mn</i>	Разлика <i>ml</i> <i>HCl i NaOH</i>	Нађено <i>mg Mn</i>	Разлика у %
30,6	11,19	30,7	+3
30,6	11,15	30,6	0
61,2	22,22	61,0	-3
61,2	22,26	61,1	-2
92,0	33,44	91,9	-1
92,0	33,50	92,0	0

И в о д

Испитивана је могућност одређивања мангана у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, директним таложењем из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$, при чему је установљено следеће:

1) Манган се не може директно таложити амонијаком у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$, јер се под тим условима таложи и жива у облику $HgNH_2Cl$ и спречава добијање чистог талога $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (табл. I).

2) Hg^{2+} -јон се не таложи амонијаком ако је у раствору присутан хексаметилентетрамин и веће количине амонијумових соли.

3) Одређивањем мангана из раствора високих концентрација, таложењем у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ помоћу хексаметилентетрамина, у присуству амонијумових соли не добијају се тачни резултати (таблица II).

4) Из чистих разблажених раствора може се манган тачно одређивати, таложењем у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ помоћу хексаметилентетрамина, у присуству амонијумових соли, јер се на тај начин остварују сви оптимални услови таложења из разблажених раствора (таблица III).

5) Манган се може индиректно одредити титрацијом фосфорне киселине, која се добије растварањем талога $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ у одређеној количини 0,1 *n HCl*. При том се добијају тачни резултати само титрацијом талога, који не садрже више од 40 *mg Mn*. Овим је доказано да титрацији фосфорне киселине као једнобазне не смета присуство Mn^{2+} - и NH_4^+ -јонова, а осим тога скраћује се време трајања поједине анализе за 4—5 часова (таблица IV).

6) Манган се може директно одређивати из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ помоћу хексаметилентетрамина, у присуству амонијумових соли, таложењем у облику $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, ако у матичном раствору, после таложења, буде моларни однос $NH_4^+ : Hg^{2+}$ најмање 80:1 (таблица V), а моларна концентрација живе мања од $2 \cdot 10^{-2} M Hg$ (таблица VI), при чему моларни однос $Mn^{2+} : Hg^{2+}$ нема никаквог утицаја на резултате (таблица VII).

Одређивањем мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ на овај начин добијају се гравиметриски резултати у граници допуштених аналитичких отступања (таблице V, VI и VII).

7) Талог $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, који се добије одређивањем мангана из система $Mn^{2+} - Hg^{2+}$ хемиски је чист, јер се његовом титрацијом добијају тачни резултати (таблица VIII).

Овде изражавам захвалност г. г. проф. д-р *Б. Шолаји* и д-р *В. Ђеовану* на свестраној помоћи пруженој у току наведених испитивања.

Катедра опште хемије Пољопривредног
факултета Универзитета у Београду

Примљено августа 1952

R É S U M É

La détermination quantitative du manganèse en présence de mercure

par

S. K. Šušić

On a examiné le problème de la détermination du manganèse sous forme de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ par la précipitation directe du système $Mn^{2+} - Hg^{2+}$, et l'on est parvenu aux conclusions suivantes:

1. Le manganèse ne précipite pas directement par l'ammoniac sous forme de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ en présence de mercure car celui-ci précipite aussi dans ces mêmes conditions, sous forme de $HgNH_2Cl$, (tableau I).

2. Hg^{2+} -ion ne donne pas un précipité par l'ammoniac, si le hexaméthylène-tétramine est présent dans la solution avec une grande quantité des sels d'ammoniac.

3. On ne peut pas doser exactement le manganèse dans les solutions des concentrations extrêmes, sous forme de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ en présence de hexaméthylène-tétramine et des sels d'ammoniac (tableau II).

4. On peut doser le manganèse exactement dans les solutions pures, en le précipitant sous forme de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ au moyen de hexaméthylène-tétramine en présence des sels d'ammoniac parcequ'on réalise de cette manière le milieu optimal pour la précipitations des solutions diluées (tableau III).

5. On peut doser le manganèse indirectement en titrant de l'acide phosphorique, que l'on obtient par la dissolution du précipité $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ dans la quantité déterminée de $0,1 n HCl$. On obtient des résultats exacts seulement si la solution ne contiennent plus de $40 mg Mn$. On a prouvé de cette façon la présence de Mn^{2+} - et NH_4^+ -ions, n'est pas nuisible à la titration de l'acide phosphorique monobasique et la durée de l'analyse se réduit à 4—5 heures (tableau IV).

6. On peut doser le manganèse directement du système $Mn^{2+}-Hg^{2+}$ en présence du hexaméthylène-tétramine et des sels d'ammoniac précipitant, sous forme de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, si le rapport molaire $NH_4^+ : Hg^{2+}$ dans la solution-mère, après la précipitation, est au moins 80:1 (tableau V), et la concentration du mercure plus petite que $2.10^{-2}M$ Hg (tableau VI); le rapport molaire $Mn^{2+} : Hg^{2+}$ n'a aucune influence sur les résultats (tableau VII).

Le procédé de la précipitation est le suivant:

On ajoute, goutte à goutte, la solution chaude du manganèse et du mercure dans une solution chaude, de $2\text{ g } Na_2HPO_4$, $20\text{ g } (NH_4)_2SO_4$ et 8 g de hexaméthylène-tétramine dissous dans 200 ml de l'eau redistillée. On ajoute une goutte par 4 secondes jusqu'à la formation d'une petite quantité de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ et ensuite une goutte par 2 secondes. Pendant tout ce temps on continue de chauffer et de mélanger la solution. L'addition terminée, on ajoute 1 ml de l'ammoniac concentré, l'on refroidit et l'on filtre à travers un creuseut de Gooch (Jena IG3). On lave le précipité par une solution de $0,1\%$ hexaméthylène-tétramine avec deux gouttes d'ammoniac dans 1 l , jusqu'à la disparition de SO_4^{2-} -ion. Enfin, on lave avec $5-10\text{ ml}$ d'alcool, on sèche à $105^\circ C$ et pèse comme $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Cette nouvelle méthode donne des résultats exacts (tableaux V, VI et VII).

7. Le précipité de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, que l'on obtient de façon décrite est chimiquement pur, car la titration, donne des résultats exacts. (tableau VIII).

Chaire de la Chimie générale de la Faculté
de l'Agriculture de l'Université de Belgrade

Reçi août 1952

Литература

- 1) Б. Шолаја: Chem. Ztg. 78, 557 (1923); Vjesnik Ljekarnika 3, 1 (1924); Tehnički list 8, 1 (1924); Chem. Ztg. 48, 337 (1925); Z. anal. Chem. 80, 334 (1931); Гласник хемиског друштва — Јубиларни број 1897 до 1947 — 305 (1950).
- 2) С. К. Шушић: Гласник хемиског друштва 4, 207 (1951); N. V. Njegovan: Anal. Chim. Acta 7, 304 (1952).
- 3) P. Jannasch Z. anorg. Chem. 12, 359 (1896); и E. v. Cloedt: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 994 (1895).
- 4) P. Jannasch: и F. Alffers: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2381 (1898).
- 5) P. Nuka: Z. anal. Chem. 87, 7 (1932); B. Morsan: Arhiv za kem. i tehnol. 13, 109 (1940); V. Njegovan и B. Morsan: Z. anal. Chem. 131, 187 (1950).
- 6) V. Njegovan sa saradnicima: Z. anal. Chem. 73, 271 (1928); 74, 191 (1928); 82, 154 (1930); 89, 112 (1932); 93, 335 (1933); 108, 33 (1937); 117, 109 (1939); 131, 187 (1950); Anal. Chim. Acta 5, 551 (1951).
- 7) J. W. Springer: Z. angew. Chem. 37, 482 (1924); I. M. Kolthoff и E. B. Sandell: Anorganska kvantitativna analiza (prev. V. Njegovan) 509 (1951).
- 8) I. M. Kolthoff и E. B. Sandell: Anorganska kvantitativna analiza (prev. V. Njegovan) 417 и 509 (1951).

Анализе минералних вода I Минералне воде Пећке и Сијаринске бање

од

Јелене Ђорџић

У нашој земљи има велики број минералних вода које су испитивали наши и страни хемичари. Све што је било познато о нашим минералним водама до 1922 г. сакупљено је у књизи Лековите воде и климатска места,¹⁾ а до 1936 г., делимично, у књизи *д-р Лазе Ненадовића*: Бање, морска и климатска места²⁾. Доцније анализе минералних вода објављене су углавном у Гласнику скопског научног друштва³⁾ и Гласнику хемиског друштва Југославије, а многе анализе нису ни објављене.⁴⁾ Међутим, има доста минералних вода које нису испитане, или недовољно испитане, а и извора чија је каптажа мењана током времена.

У сарадњи са Министарством народног здравља под чијим су старањем наше бање, аналитички одсек Хемиског института САН приступио је систематском испитивању минералних вода и то: а) досад неиспитаних минералних вода; б) вода које више година нису испитиване.

Пећка бања

Пећка бања удаљена је око 12 км од Пећи. У околини бања је на гласу као лековита и тамошње становништво је посећује ради купања и лечења. Хемиска анализа ове воде није досад била извршена.

Извори термалне воде налазе се у засебној згради одакле отичу затвореним каналима у басен. Као што ћемо видети из анализа, извори дају једну исту воду.

Вода за анализу узета је 11-IX-1948 год.*) и то из главног извора „Први млаз“ и из канала који одводи воду из басена.

Одређивање слободне угљене киселине извршили су на извору Тутунџић и Ђорђевић⁵⁾. Анализом у лабораторији добијене су исте вредности.

*) П. С. Тутунџић и С. Ђорђевић узели угледне воде Пећке Бање.

Таблица I

Анализа минералне воде „Први млаз“

Температура воде: 47,5°C

1 литар воде садржи:

Јона:	грама:	мили- вала:	мили- мола:	Прерачунао у проценте чврсте материје:
Катјона:				
Натријум (Na^+)	0,0429	1,8654	1,8654	Na . . . 3,3307
Калијум (K^+)	0,0099	0,2531	0,2531	K . . . 0,7686
Калцијум (Ca^{++})	0,2748	13,7159	6,8579	Ca . . . 21,3354
Магнезијум (Mg^{++})	0,1200	9,8684	4,9342	Mg . . . 9,3167
			<u>25,7028</u>	CO^3 . . . 58,5326
Анијона:				
Бикарбоната (CO^3H')	1,5329	25,1300	25,1300	SO^4 . . . 0,466
Сулфата (SO^4'')	0,0060	0,1249	0,0624	Cl . . . 1,351
Хлора (Cl')	0,0174	0,4907	0,4907	SiO^2 . . . 4,6273
			<u>25,7456</u>	Fe^2O^3 . . . 0,093
				<u>Al^2O^3 . . . 0,1785</u>
				100
Колоидално растворених оксида:				
Силицијум диоксид (SiO^2)	0,0596			
Гвожђе оксид (Fe^2O^3)	0,0012			
Алуминијум оксид (Al^2O^3)	0,0023			
	<u>Укупно</u>	<u>2,0670</u>		
Бикарбонати прерачунати				
у карбонате	1,2880			
Суви остатак на 180°	1,2542			
Слободне угљене киселине (CO^2)	0,380			Садивитет (у 1000 делова воде) 1,2880
Сумпор водоника (H^2S) . . . трагова				

Температура воде мерена на извору 11-IX-1948 године била је 47,5°C⁶⁾.

Вода је бистра, без боје, са slabим мирисом на H^2S , алкалне реакције (лакмус).

Према хемиском карактеру и температури можемо ову воду на основу принципа које је усвојила бањска службена књига⁷⁾ убројати у ред земно-алкалних киселих хипертерма са слабо алкалним карактером. Према интернационалној класификацији⁸⁾ воду карактерише састав: *Калцијум и магнезијум хидрокарбонати*. Укупна минерализација $N/1000 = 51,4$, Ca 13,7, Mg 9,9, CO^3H 25,1. Реакција алкална.

Таблица II

Анализа воде из канала:

Температура воде: 46,5°C

1 литар воде садржи:					
Јона:	грама:	мили- вала:	мили- мола:	Прерачунао у проценте чврсте материје	
Катјона:					
Натријум (Na^+)	0,0432	1,8785	1,8785	Na	3,358
Калијум (K^+)	0,0101	0,2582	0,2582	K	0,785
Калцијум (Ca^{++})	0,2741	13,6810	6,8405	Ca	21,310
Магнезијум (Mg^{++})	0,1205	9,9095	4,9547	Mg	9,868
		<u>25,7272</u>		CO_3	58,610
Анијона:					
Бикарбоната (CO_3H')	1,5329	25,1300	25,1300	Cl	1,360
Хлора (Cl')	0,0175	0,4935	0,4935	SO_4	0,427
Сульфата (SO_4'')	0,0055	0,1145	0,0572	SiO_2	4,51
		<u>25,7380</u>		Fe_2O_3	0,093
				Al_2O_3	0,179
					<u>100</u>
Колоидално растворених оксида:					
Силицијум диоксид (SiO_2)	0,0580				
Гвошће оксида (Fe_2O_3)	0,0012				
Алуминијум оксид (Al_2O_3)	0,0023				
	<u>Укупно</u>	<u>2 0653</u>			
Бикарбонати прерачунати					
у карбонате	1,2863			Садинитет (у	
Суви остатак на 180°	1 2502			1000 делова	
Слободне угљене				воде) 1,2863	
киселине (CO_2)	0,325				
Сумпор водоник (H_2S)	трагова				

Температура воде мерена приликом узимања угледа 11-IX-1948 г. била је 46,5°C⁹⁾.

Вода је бистра, без боје, мириса и укуса, реакције алкалне (лакмус).

Из резултата анализа (таблица I и II) видимо да је вода из одводног канала из базена иста са волом „Први млаз“. Нешто нижа температура и мања количина слободне угљене киселине последица је отицања воде. Иначе су то исте воде. Као што смо рекли за „Први млаз“, ове воде долазе у групу земно-алкално-киселих хипертерма са слабо алкалним карактером. Овај тип воде се ређе налази код нас.

Сијаринска бања

(Лесковачка бања, Стара бања, Арнаутска бања)

52 км од Лесковца у шумовитој клисури налази се бања са групом извора разне температуре. Бања је врло примитивно уређена. Сматра се као лековита — лечи стомачне и цревне болести.

Главни извор је најтоплији и најјачи. Има врло интересантну појаву — током године се затвара, као што описује *М. Т. Леко*¹⁰): „У околини извора одвајају се из воде лепи слојеви беле кристаличне, на површини бубрежасте, камене масе, која углавном није ништа друго него калцијум карбонат у облику арагонита (пошто се издваја на вишој температури). Услед издвајања те камене масе, отвори извора после извесног времена запуше се и тутњавом, која се и иначе чује, отварају се нови извори. У овој околини виде се трагови старих извора који су овом каменом масом запушени”. И данас имамо исту слику извора.

Једну анализу главног извора имамо од *М. Т. Леко*¹¹). Према тој анализи један литар воде садржи:

Сувог остатка	3,032
Калијума (<i>K</i>)	0,039
Натријума (<i>Na</i>)	0,747
Калцијума (<i>Ca</i>)	0,0364
Магнезијума (<i>Mg</i>)	0,0223
Алуминијум оксида (Al_2O_3)	0,001
Гвожђа оксида (Fe_2O_3)	0,015
Хлора (<i>Cl</i>)	0,114
Сумпорне киселине (SO_4)	0,059
Силицијум диоксида (SiO_2)	0,062
Угљене кис. слободне (CO_2)	0,850
Температура 71°C.	
Радноактивитет 0,11 Махових јединица	

Између анализе *Марка Т. Леко* и наше (таблица III) постоје знатне разлике у количинама гвожђа, слободне угљене киселине, натријума и калијума, незнатније у погледу осталих састојака и температуре. Према анализи *М. Т. Леко* ова вода је била гвожђевита, међутим сад се гвожђе налази скоро у траговима.

Нажалост, немамо податке о времену постојања овог сад „главног извора” те према томе не знамо да ли је током година настала промена воде једног те истог извора, или се садањи извор отворио после *М. Т. Леко* анализе.

Од *М. Т. Леко* има и две краће анализе које се одnose на извор „Малог базена“ и извор „базена на школском плацу”. Међутим, ми данас немамо ни један извор под тим називима, а и анализе поменутих извора су непотпуне и стога не можемо учинити неко поређење ни закључак о стању мењања тих вода.

Остали извори нису до сада испитивани.

Таблица III

Анализа термалне воде „Главног извора“ *)¹²⁾
 Температура воде: 69,8°C

1 литар воде садржи:

Јона:	грама:	мили- вља:	мили- мола:	Прерачунато у проценте чврсте материје:
Катјона:				
Натријума (Na^+)	1,1139	48,4367	48,4367	Na . . 37,477
Калијума (K^+)	0,0665	1,7005	1,7005	K . . . 2,237
Калцијума (Ca^{++})	0,0320	1,5972	0,7986	Ca . . 1,0766
Магневијума (Mg^{++})	0,0190	1,5625	0,7812	Mg . . 0,639
		53,2969		CO^3 . 49,438
Анијона:				
Бикарбоната (CO^3H)	2,9874	48,9800	48,9800	SO^4 . . 2,547
Сулфата (SO^4)	0,0757	1,5760	0,7880	Cl . . . 3,297
Хлора (Cl^-)	0,0980	2,7639	2,7639	SiO^2 . . 3,25
		53,3199		Fe^2O^3 . 0,0047
				Al^2O^3 . 0,0336
				100
Колоидно растворених оксида:				
Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0966			
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)	0,00014			
Алуминијум оксида (Al^2O^3)	0,0010			
	Укупно . 4,49024			
Бикарбонати прерачунати				
у карбонате	2,97224			Салинитет (у 1000 делова воде) 2,9722
Суви остатак на 180°	2,9783			
Слободне угљене киселине (CO^2)	0,25			

Температура воде мерена на извору приликом узимања угледа 13-IX-1948 г. била је 69,8°C¹²⁾.

Вода је бистра, без боје и мириса, слабо лужнатог укуса, реакције алкалне (лакмус).

Према интернационалној класификацији воду карактерише састав: *Најтријум бикарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 106,6$, Na 48,4, CO^3H 48,9. Реакција алкална. На основу принципа које је усвојила службена бањска књига, ова вода долази у ред хипертермних алкалних вода са слабо киселим и слабо муријатичним карактером.

*) Угледе свих вода из Сијаринске Бање узели су П. С. Тутунџић и С. Борђевић.

Таблица IV

Анализа термалне воде из б.зена у Горњој бањи

Температура воде: 47,5°C

1 литар воде садржи:

Јона:	грама:	мили- вада:	мили- мола:	Прерачунао у проценте чврсте материје
Катјона:				
Натријума (Na^+)	1,0781	46,8800	46,8800	Na . . 36,897
Калијума (K^+)	0,0603	1,5420	1,5420	K . . 2,0637
Калцијума (Ca^{++})	0,0505	2,5205	1,2602	Ca . . 1,728
Магнезијума (Mg^{++})	0,0186	1,5296	0,7648	Mg . . 0,6365
		52,4721		CO^3 . . 49,375
Аниона:				
Бикарбоната (CO^3H')	2,9334	48,0900	48,0900	SO^4 . . 2,8816
Сулфата (SO^4'')	0,0842	1,7530	0,8765	Cl . . 3,227
Хлора (Cl')	0,0943	2,6595	2,6595	SiO^2 . . 3,1486
		52,5025		Fe^2O^3 . . 0,0048
				Al^2O^3 . . 0,0376
				100
Колоидалио растворених оксида:				
Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0920			
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)	0,00014			
Алуминијум оксида (Al^2O^3)	0,0011			
	Укупно 4,41264			
Бикарбонати прерачунати				
у карбонате	2,92191			Салвинитет (у 1000 делова воде) 2,9219
Суви остатак на 180°	2,9300			
Слободне угљене киселине (CO^2)	0,63			

Температура воде мерена 13-IX-1948 г. приликом узимања угледа била је 47,5°C¹²).

Вода је бистра, без боје и мириса, слабо лужнатог укуса, реакције алкалне (лакмус).

По свом хемиском карактеру и температури ова вода долази у ред алкално-киселих хипертерма са слабо муријатичним карактером. Према интернационалној класификацији воду карактерише састав: *Натријум бикарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 105$, Na 46,9, CO^3H 48,1. Реакција алкална.

Таблица V

Анализа воде из „Римског басена“

Температура воде: 40,5°C

1 литар воде садржи:

Јона:	грама:	мили- вала:	мили- мола:	Прерачунао у проценте чврсте материје:
Катјона:				
Натријума (Na^+)	0,9826	42,7271	42,7271	Na . . 35,899
Калијума (K^+)	0,0529	1,3528	1,3528	K . . . 1,933
Калцијума (Ca^{++})	0,0618	3,0846	1,5423	Ca . . . 2,258
Магнезијума (Mg^{++})	0,0200	1,6447	0,8223	Mg . . . 0,7307
Манган (Mn^{++})	трагова			CO^3 . . 47,985
		<u>48,8092</u>		SO^4 . . 4,344
Анијона:				
Бикарбоната (CO^3H')	2,6705	43,7800	43,7800	Cl . . . 3,3064
Сулфата (SO^4'')	0,1189	2,4755	1,2377	SiO^2 . . 3,193
Хлора (Cl')	0,0905	2,5523	2,5523	Fe^2O^3 . 0,2922
		<u>48,8078</u>		Al^2O^3 . 0,0584
				<u>100</u>
Колоидно растворених оксида:				
Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0874			
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)	0,0080			
Алуминијум оксида (Al^2O^3)	0,0016			
	<u>Укупно</u> . 4,0942			
Бикарбонати прерачунао у карбонате				
у карбонате	2,7371			Саљнитет (у
Суви остатак на 180°	2,7412			1000 делова
Слободне угљене киселине (CO^2)	0,72			воде) 2,7371

Температура воде мерена 13-IX-1948 г. приликом узимања угледа била је 40,5°C¹²).

Вода је бистра, без боје и мириса, слабо лужнатог укуса, алкалне реакције (лакмус).

На основу хемиског карактера и температуре ову воду убрајамо у ред алкално-киселих хипертерма са карактером слабо муријатичним, доста гвожђа и траговима мангана. Према интернационалној класификацији воду карактерише састав: *Натријум бикарбонати*. Укупна концентрација $N/1000 = 96,8$, Na 42,7, CO^3H 43,8. Реакција алкална.

Таблица VI

Анализа воде „Спас“
Температура воде: 37°C

1 литар воде садржи:				
Јона:	грама:	мили- вала:	мили- мола:	Прерачуано у проценте чврсте материје:
Катјона:				
Натријума (Na^+)	1,0909	47,4366	47,4366	Na . . . 37,019
Калијума (K^+)	0,0603	1,5420	1,5420	K . . . 2,046
Калцијума (Ca^{++})	0,0488	2 4357	1,2178	Ca . . . 1,656
Магнезијума (Mg^{++})	0,0176	1,4473	0,7236	Mg . . . 0,597
		52,8616		CO^3 . . . 49,07
Анијона:				
Бикарбоната (CO^3H')	2,9402	48,2000	48,2000	SO^4 . . . 3,0168
Сулфата (SO^{IV})	0,0889	1,8509	0,9254	Cl . . . 3,3867
Хлора (Cl')	0,0998	2,8146	2,8146	SiO^2 . . . 3,1627
		52,8655		Fe^2O^3 . . . 0,0047
				Al^2O^3 . . . 0,0407
				100
Колоидално растворених оксида:				
Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0932			
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)	0,00014			
Алуминијум оксида (Al^2O^3)	0,0012			
Укупно	4,44104			
Бикарбонати прерачунати				
у карбонате	2,94684			
Суви остатак на 180°	2,9512			Салинитет (у 1000 делова воде) 2,9468
Слободне угљене киселине (CO^2)	0,26			

Температура воде мерена на извору приликом узимања угледа за анализу 13-IV-1948 г. била је 37°C¹²⁾.

Према интернационалној класификацији воду карактерише састав: *Найтријум бикарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 105,7$, Na 47,4, CO^3H 48,2. Према класификацији наше службене бањске књиге ову воду можемо убројити у ред алкалних хомеотерма са слабо киселим и слабо муријатичним карактером.

Таблица VII

Анализа воде „Здравље“

Температура воде: 32,3°C

1 литар воде садржи :				
Јона:	грама:	мили- вала:	милн- мола:	Прерачунао у проценте чврсте материје:
Катјона:				
Натријума (Na^+)	1,0529	45,7842	45,7842	Na . . . 36,763
Калијума (K^+)	0,0655	1,6750	1,6750	K . . . 2,287
Калцијума (Ca^{++})	0,0533	2,6603	1,3301	Ca . . . 1,861
Магнезијума (Mg^{++})	0 0167	1,3733	0,6866	Mg . . . 0,583
		51,4928		CO_3 . . . 49,44
Анијона:				
Бикарбоната (CO_3H')	2,8792	47,2000	47,2000	SO_4 . . . 2,8177
Сулфата (SO_4'')	0,0807	1,6801	0,8400	Cl . . . 3,227
Хлора (Cl')	0,0930	2,6228	2,6228	SiO_2 . . . 2,9539
		51,5029		Fe_2O_3 . . . 0,0048
				Al_2O_3 . . . 0,0418
				100
Колоидално растворених оксида:				
Силицијум диоксида (SiO_2)	0,0846			
Гвожђа оксида (Fe_2O_3)	0,00014			
Алуминијум оксида (Al_2O_3)	0,0012			
	Укупно . 4,32724			
Бикарбонати прерачунао				
у карбонате	2,86404			Салинитет (у 1000 делова воде) 2,864
Суви остатак на 180°	2,8705			
Слободне угљене киселине (CO_2)	1,05			

Температура воде мерена на извору приликом узимања узорака за анализу 13-XI-1948 г. била је 32,3°C¹²).

Вода је бистра, без боје и мириса, слабо лужнатог укуса, алкалне реакције (лакмус).

По свом хемиском карактеру и температури вода долази у ред хипотермних алкалних кисељака са слабо муријатичним карактером. Према интернационалној класификацији воду карактерише састав: *Найтријум бикарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 103$, Na 45,8, CO_3H 47,2. Реакција алкална.

Таблица VIII

Анализа „Сумпоровите воде“

Температура воде: 20,8°C

1 литар воде садржи:				
Јона:	грама:	млн-вала:	мили-мола:	Прерачунато у проценте чврсте материје:
Катјона:				
Натријума (Na^+)	0,8952	38,9268	38,9268	Na . . . 36,386
Калијума (K^+)	0,0470	1,2019	1,2019	K . . . 1,9103
Калцијума (Ca^{++})	0,0485	2,4207	1,2103	Ca . . . 1,9713
Магнезијума (Mg^{++})	0,0186	1,5296	0,7648	Mg . . . 0,756
Манганз (Mn^{++})	трагова			CO^2 . . . 48,9334
		44,0790		SO^4 . . . 3,199
Анијона:				
Бикарбоната (CO^3H')	2,4479	40,1300	40,1300	Cl . . . 3,3085
Сулфата (SO^4'')	0,0787	1,6385	0,8192	SiO^2 . . . 2,926
Хлора (Cl')	0,0814	2,2957	2,2957	Fe^2O^3 . . . 0,438
		44,0642		Al^2O^3 . . . 0,170
				100
Колоидно растворених оксида:				
Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0720			
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)	0,01078			
Алуминијум оксида (Al^2O^3)	0,0042			
Укупно	3,70428			Салинитет (у 1000 делова воде) 2,46028
Бикарбонати прерачунати				
у кибонате	2,46028			
Суви остатак на 180°	2,4481			
Слободне угљене киселине (CO^2)	1,56			
Сумпор водоника (H^2S) незнатни трагови				

Температура воде мерена на извору приликом узимања угледа 13-IX-1948 г. била је 20,8°C¹²). Вода је бистра, без боје са врло slabим мирисом на сумпорводоник, укуса слабо лужнатог, реакције алкалне (лакмус).

Према интернационалној класификацији воду карактерише састав: *Натријум бикарбонати* Укупна концентрација $N/1000 = 88,1$, Na 38,9, CO^3H 40,1. Реакције алкалне.

Према принципима које је усвојила бањска књига, ова вода се може убрајати у ред хипотермних алкалних кисељака са карактером слабо муријатичних и гвожђевитих вода са траговима мангана.

Назив „сумпоровите воде” не одговара овој води. Да би се могла сматрати као сумпоровита требало би да садржи бар 0,001 $gr/l H^2S$.

На основу резултата испитивања (таблице III—VIII) може се закључити да су воде Сијаринске бање у основи исте, све припадају групи алкалних вода, врло сличне минерализације, али са различитим температурама и слободним CO^2 .

Воде Главног извора, Спас, Базен у Горњој бањи и Римски базен долазе у групу алкално киселих вода, док „Сумпоровита“ и „Здравље“ у групу алкалних кисељака.

Воде „Сумпоровита“ и Римски базен разликују се од вода својих група знатнијом количином гвожђа (0,01 односно 0,008 $gr/l; Fe^2O^3$) и присуством трагова мангана.

И з в о д

Анализиране су минералне воде Пећке Илице и Сијаринске бање. Воде Пећке Илице долазе у ред земно-алкално-киселих хипертерма са слабо алкалним карактером. „Први млаз” укупна концентрација: $N/1000=51,4$; Ca 13,7, Mg 9,9, CO^3H 25,1. Реакција алкална.

Воде Сијаринске бање у основи су врло сличне, долазе у групу алкалних вода. Према количини слободног CO^2 разликују се две групе вода:

Алкално киселе :

Главни извор: алкално кисела хипертерма (69,8°C) са слабо муријатичним карактером. Укупна концентрација $N/1000 = 106,6$, Na 48,4, CO^3H 48,9. Реакција алкална.

Спас: алкално кисела хомеотерма (37°C) са слабо муријатичним карактером. Концентрација $N/1000 = 105,7$, Na 47,4, CO^3H 48,8. Реакција алкална.

Базен у Горњој бањи: алкално кисела хипертерма (47,5°C) са слабо муријатичним карактером. Укупна концентрација $N/1000 = 105$, Na 46,9, CO^3H 48,1. Реакција алкална.

Римски базен: алкално кисела хипертерма (40,5°C) са слабо муријатичним карактером, доста гвожђа (0,008 $gr/l Fe^2O^3$) и траговима мангана. Концентрација $N/1000 = 96,8$, Na 42,7, CO^3H 43,8. Реакција алкална.

Алкални кисељаци:

Здравље: хипотермни (32,3°C) алкални кисељак са слабо муријатичним карактером. Концентрација $N/1000=103$, Na 45,8, CO^3H 47,2. Реакција алкална.

„Сумџоровиџа“: хипотермни (20,8 °C) алкални кисељак са слабо муријатичним карактером, доста гвожђа (0,01 gr/l Fe^2O^3) и траговима мангана. Концентрација $N/1000 = 88,1$, Na 38,9, CO^3H 40,1. Реакција алкална.

Хемиски инџиџуџ
Српске Академије Наука
Београд

Примљено децембра 1951.

RESUMÉ

On a analysé les eaux thermales de Pećska lidja et de Siyarinska bagna. Les eaux de Pećska lidja sont des eaux bicarbonatées calciques et magnésiennes, hyperthermales, faiblement gazeuses (CO^2). La source principal caractérise $N/1000 = 51,4$, Ca 13,7, Mg 9,9, CO^3H 25,4.

Les eaux de Siyarinska banja, vu en général, sont très semblables; toutes sont bicarbonatées sodiques plus au moins gazeuses (CO^2). D'après la quantité de CO^2 libre il y a deux groupes:

Eaux bicarbonatées sodiques faiblement gazeuses (CO^2):

Source principale: bicarbonatées sodique faiblement chlorurée et gazeuse: $N/1000 = 106,6$ Na 48,4, CO^3H 48,9. Hyperthermale (69,8°C). Réaction alcaline.

„Salut“: bicarbonatée sodique, faiblement chlorurée et gazeuse. $N/1000 = 105,7$, Na 47,4, CO^3H 48,2. Homéothermale (37°C). Réaction alcaline.

Bassin des Bains supérieurs: bicarbonatée sodique, faiblement chlorurée et gazeuse. $N/1000 = 105$, Na 46,9, CO^3H 48,1. Réaction alcaline. Hyperthermale (47,5°).

„Bassin Romain“: eau bicarbonatée sodique faiblement chlorurée, ferrugineuse avec des traces de manganèse. $N/1000 = 96,8$, Na 42,7 CO^3H 43,8. Hyperthermale (40,5°C). Réaction alcaline.

Les eaux bicarbonatées sodiques gazeuses (CO^2):

„L'eau sulfureuse“: bicarbonatée sodique faiblement chlorurée, ferrugineuse avec des traces de manganèse. Hypothermale (20,8°C) $N/1000 = 88,1$, Na 38,9, CO^3H 40,1. Réaction alcaline.

„Sante“: eau bicarbonatée sodique, faiblement chlorurée. $N/1000 = 103$, CO^3H 47,2, Na 45,8. Réaction alcaline.

L' Institut chimique
de l' Académie Serbe des sciences
Belgrade

Reçu, decembre 1951.

Литература

- 1) *М. Т. Лeko, Шчербаков и Хран. М. Јоксимовић*: Лековите воде и климатска места, Београд, 1922.
- 2) *Dr Laza Nenadović*: Ванје, морска и климатска места у Југославији.
- 3) 1928 г. IV и VI; 1931 IX д-р *Божидар Вајић*.
- 4) У Државној хемиској лабораторији до 1940 г. извршене су бројне анализе минералних вода, али су резултати достављани Министарству нар. здравља или Бањским управама.
- 5) *П. С. Тушунџић и С. Ђорђевић*: Гл. хем. др. 15, 209 (1950).
- 6) *П. С. Тушунџић и С. Ђорђевић*, loc. cit.
- 7) *Лeko-Шчербаков-Јоксимовић*: Лековите воде.
- 8) International Register of Spas and Medicinal Waters, London 1931.
- 9) *П. С. Тушунџић и С. Ђорђевић*, loc. cit.
- 10) Лековите воде, стр. 216.
- 11) Лековите воде, стр. 216.
- 12) *П. С. Тушунџић и С. Ђорђевић*, Гл. хем. др. 16, 27 (1951)

Прилог испитивању алексиначких парафинских шкриљаца

Одређивање органске материје шкриљца. Одређивање фиксног угљеника и испарљивих материја у полукоксу

од

С. Љ. Јовановића и Д. К. Виторовића

Парафински шкриљци садрже веће количине неорганске материје која се често приликом анализирања и сама мења, те се у већини случајева за испитивање шкриљаца не могу применити методе које су стандардизоване за анализу угљева. Промене неорганског дела у толикој мери утичу на добивене резултате да, или јако отежавају или потпуно онемогућавају примену постојећих метода. Стога је ове требало модификовати или наћи нове. Овај проблем није ни до данас успешно решен.

Испитивање наслага наших парафинских шкриљаца до сада није вршено систематски*). Оно се ограничавало углавном на одређивање приноса катрана у стандардној реторти од алуминијума по *Fischer*-у. Дешавало се да се и поред многих анализа пирогене дестилације није могао дати одговор на понеко од основних питања: колики је принос катрана срачунат на органску материју, или колики је проценат испарљивих материја и фиксног угљеника у полукоксу, јер није постојала погодна метода да се ови подаци одреде. Међутим, без потпуне анализе, не може се доћи до јасне слике о индустриској вредности неког парафинског шкриљца и могућностима за његову прераду.

А. Одређивање органске материје

Одређивање количине катрана није једино питање које се поставља при утврђивању индустриске вредности парафинских шкриљаца. Поред осталих, врло важно питање је колико органске материје садрже парафински шкриљци. Помоћу овог податка се може: а) саставити биланс поделе органске материје на катран, гас и полукокс и видети како

*) Преглед досадашњих радова у области испитивања наших парафинских шкриљаца изнет је у раду С. Љ. Јовановића и сар. (1).

се може најбоље искористити органска материја, и б) обрачунати принос неке индустријске пећи на органску материју. Ово би било потребно због тога, што лабораториске методе за одређивање приноса у катрану (који је узет за 100) и према коме се обрачунава принос индустријских пећи, нису стандардизоване, иако се реторта по *Fischer*-у најчешће примењује.

Код парафинских шкриљаца који не садрже карбонате, пирит, или неки други неоргански састојак који се мења при жарењу, органска материја се лако одређује као губитак при жарењу. На овај начин је одређена органска материја у шкриљцу из Мирановца¹).

Код шкриљаца који садрже поменуте састојке, одређивање на овај начин није могуће. При жарењу, карбонати се разлажу отпуштајући угљендиоксид, пирит прелази у ферооксид, сулфати и силикати поред осталог отпуштају своју кристалну воду, те би се сви ови губици урачунавали у органску материју.

H. M. Thorne, W. I. R. Murphy, J. S. Ball, K. E. Stanfield и *J. W. Horne*²) одређивали су органску супстанцу апроксимативно, као губитак при жарењу, умањен за неоргански угљендиоксид. Узевши у обзир и друге промене које се могу дешавати поред разлагања карбоната, као и недовољну прецизност метода за одређивање процента неорганског угљендиоксида у парафинском шкриљцу, овакво апроксимативно одређивање органске материје није нас задовољавало за одређивање органске супстанце у парафинским шкриљцима.

Методе које имају за циљ тачније одређивање количине као и састава органске материје, могле би се поделити у две принципијелно различите групе. У једном и у другом случају органска материја се најпре одваја од неорганске, потпуно или делимично, па јој се затим елементарном анализом одређује састав; само се у једном случају служе хемиским, а у другом механичким методама.

Још 1922 године су *J. Nabutt*³) и нешто касније *E. Hentze*⁴) покушали да изолују органску материју комбинацијом, међусобно скоро сличним поступцима: екстракцијом неорганског дела помоћу хлороводоничне киселине и затим флуороводоничне киселине, и, најзад, екстракцијом органске материје неким органским растварачем.

Сличан начин изоловања предлагао је и *J. Barlot*⁵), само што је он удаљавао и пирит помоћу азотне киселине.

J. W. Horne и *W. W. Purdy*⁶) третирањем најпре хлороводоничном киселином и затим смешом хлороводоничне и флуороводоничне киселине, екстраховали су све неорганске састојке изузев пирита. Пирит су одвајали користећи се његовом већом специфичном тежином: органску материју која садржи пирит суспендовали су у води, па су после

стајања од 20 до 60 минута декантовали горњи слој који је садржавао чисту органску супстанцу. Понављањем овога поступка до 20 пута, пирит се могао скоро потпуно одвојити. Они су на овај начин смањивали количину пепела у органској супстанци до 0,5%. Тако добивену органску материју су сушили на 104° и затим анализирали. Недостатак ове методе је у томе што захтева много времена. Било је потребно 2 до 4 месеца да се пепео сведе на минимум од 0,5%. Аутори нису могли доказати промене органске материје, али исто тако нису могли да пруже доказе да се органска материја оваквим енергичним и дуготрајним третирањем не мења.

Један сасвим сличан процес којим се може садржај неорганске супстанце смањити до 1%, обрадио је и стандардизовао *A. L. Down⁷⁾*. И овај процес обухвата 3 фазе: а) третирање хлороводоничном киселином да би се удаљио карбонат и сулфат, б) третирање хлороводоничном и флуороводоничном киселином за разлагање силиката, и в) одвајање пирита. Пирит је у почетку испитивања удаљавао третирањем азотном киселином, али касније када је увидео да азотна киселина дејствује и на органску материју, пирит је елиминисао дејством *Zn* праха и хлороводоничне киселине. Експерименти су показали да се на овај начин органска материја само незнатно мења.

Супротно овим два метода која имају за циљ да отстране минерални део парафинског шкриљца и да добију неизмењену органску материју са врло мало пепела, поједини аутори су покушавали да употребом органских растварача директно екстрахују органску материју парафинског шкриљца.

Код ових метода разликују се два начина рада:

По једном врши се потпуна екстракција органске материје без обзира да ли ће се она током процеса хемиски променити или не. При томе се пре екстракције, загревањем до 250—350°, претвара органска материја у пиробитумен који се онда може потпуно екстраховати.

По другом треба добити непромењену органску материју. У овом случају потребно је врло дуго време да би се екстраховао само мали део органске материје. Температура при екстракцији не сме се повишавати да се органска материја не би пиролитички разлагала.

Резултати ових метода не задовољавају, јер у већини случајева екстракција органске материје није потпуна; стога се оне за квантитативно одређивање органске материје парафинских шкриљаца и не примењују.

F. W. Quass⁸⁾ је одвајао органску материју механичким путем. Он меље шкриљац са водом и уљем у млину са куглама, при чему већи део минералне материје остаје суспендован у води, и може се одвојити од органске

материје која гради са уљем пасту. Уље се одваја од органске материје екстракцијом петролеумом и затим угљен-тетрахлоридом. Оваквим поступком, према дужини третирања, могу се добити фракције са 4 до 91% pepела.

Анализом ових фракција са различитом количином pepела, *G. W. Himus* и *G. C. Basak*⁹⁾ утврдили су да постоји линеаран однос између % pepела и садржаја *C*, *H*, *N* и *S*. Овим начином се може, уносећи у дијаграм податке за *C*, *H*, *N* и *S* за поједине фракције и затим екстраполацијом на нулу према pepелу, одредити састав и количина органске материје.

Незгодна страна методе је што овакво одређивање дуго траје (7 дана). Осим тога, може се десити да се уље које се употребљава при млевењу не одвоји потпуно од органске материје, као и да се приликом испирања уља екстрахује и део органске материје, што би знатно изменило састав фракција.

Огледи за одвајање органске материје флотацијом нису дали очекиване резултате.

Ниједна од наведених метода за одређивање било количине, било састава органске материје није се показала погодном за испитивање наших парафинских шкриљаца.

Имајући у виду поменуте недостатке наведених метода с једне стране, и потребу за једном релативно бржом методом с друге стране, ми смо, при нашим испитивањима, одређивали органску материју на овај начин:

Одмерен, сув парафински шкриљац смо екстраховали хлороводоничном киселином (1:1) и тако удаљили карбонате и сулфате. Екстраховани парафински шкриљац смо цедили кроз подмерено квантитативно цедило, испирали до негативне реакције на хлор, сушили на 105° и мерили.

Тако смо добили парафински шкриљац који не садржи карбонате и сулфате, а садржи поред органске материје силикате и пирит. Њега смо жарили до константне тежине и пепео мерили. Из разлике смо обрачунавали органску материју не узимајући у обзир губитак који настаје при сагоревању пирита у фериоксид. Овакав начин рада даје приближно добре резултате за парафинске шкриљце који садрже мало пирита или га уопште не садрже. Како наши парафински шкриљци садрже доста пирита, и овај приликом жарења прелази у фериоксид уз губитак у тежини, то се резултат за органску материју увећава за ову количину. Да би добили садржину чисте органске материје, потребно је било да извршимо корекцију за износ који потиче од губитка при жарењу пирита.

У ову сврху смо одређивали у pepелу екстрахованог шкриљца квантитативно фериоксид, па смо га прерачунавали на пирит. Разлика између израчунате количине пирита и нађене количине фериоксида јесте губитак који је при-

жарењу одлазио са органском материјом, те смо га од вредности за органску материју и одбијали. Ове корекције би биле нарочито важне за шкриљце који садрже мањи проценат органске материје. Парафински шкриљци из Алексинца садрже доста пирита, те су корекције знатне (до 2%).

Начин описаног рада има ова преимућства:

а) непотребно је третирање флуороводоничном киселином које захтева дуже време рада и ствара могућност да се при томе врше промене органске материје,

б) краће трајање анализе; а с тим у вези и вероватноћу да се органска материја при анализи не мења, и

в) упрошћеност операција.

Б. Испарљивање полукокса

Пирогеном дестилацијом парафинских шкриљаца добивају се као производи гасови, катран и полукокс. Како је полукокс по количини главни производ дестилације, то се одувек постављало питање његове примене, да би процес прераде парафинских шкриљаца био што економичнији.

Полукокс садржи, поред минералних састојака, и део органске материје која није предестилувала до температуре на којој се врши дестилација (испарљиве материје), као и фиксни угљеник који постаје краковањем органске материје. Од количине испарљивих материја и нарочито од количине фиксног угљеника зависи да ли ће се полукокс моћи успешно употребити као гориво.

Постоји више метода за одређивање фиксног угљеника и испарљивих материја у коксу од угљева и коксу од асфалта. Принцип одређивања је овај: кокс се жари најпре без приступа ваздуха на око 900°, губитак у тежини су испарљиве материје. Затим се остатак жари на ваздуху, при чему фиксни угљеник потпуно сагори, а пепео се мери. Из разлике у тежини израчунава се проценат фиксног угљеника.

Овакав начин одређивања се не може у свим случајевима применити за анализу полукокса од парафинских шкриљаца. Минерални део полукокса садржи карбонате који се при жарењу разлажу отпуштајући угљендиоксид. Ослобођени угљендиоксид реагује са угљеником по једначини



Ова равнотежа је изнад 850° померена јако удесно. Већ и на температурама испод 1000°, у равнотежном стању је присутан практично само угљенмоноксид⁴⁰). Из овога се види да би при одређивању испарљивих материја жарењем без присуства ваздуха, угљендиоксид који постаје разлагањем минералних карбоната полукокса реаговао са фиксним угљеником дајући угљенмоноксид. Ово нам онемогућује примену метода које су разрађене за угљеве.

У литератури која нам је стајала на расположењу, нисмо могли наћи описану методу за одређивање фиксног угљеника и испарљивих материја у полукоксу од парафинских шкриљаца који садрже карбонате.

*H. M. Thorne, W. I. R. Murphy, J. S. Ball, K. E. Stanfield и J. W. Horne*¹¹⁾ су одређивали испарљиве материје и фиксни угљеник заједно, апроксимативно, као губитак при жарењу одузимајући при обрачуну неоргански угљендиоксид.

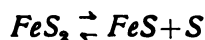
Ми смо испарљиве материје поред фиксног угљеника одређивали на овај начин:

Одмерен сув полукокс смо екстраховали хлороводоничном киселином (1:1), при чему смо удаљили карбонате, феросулфид, сулфате и могуће друге неорганске састојке растворне у хлороводоничној киселини. Екстраховани полукокс смо цедили кроз подмерено квантитативно цедило, испирали до негативне реакције на хлор, сушили на 105° и мерили.

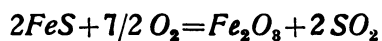
Овако добивен полукокс жарили смо у пећи за елементарну анализу у струји азота. При жарењу су одлазили испарљиви делови. Остатак који је садржавао, поред неорганског дела, само фиксни угљеник, мерили смо, и разлику узимали за количину испарљивих материја, па затим сагоревали у струји кисеоника, апсорбујући наgraђени угљендиоксид. Пепео смо такође мерили, па смо или из губитка у тежини или из прираштаја у апсорпционом апарату израчунавали фиксни угљеник.

И у овом случају приликом одређивања врше се промене неорганских састојака (FeS_2), које унеколико утичу на резултате.

При дестилацији парафинског шкриљца (520°), један део пирита се разлаже по једначини:



тако да у полукоксу имамо поред неразложеног пирита и феросулфид који постаје разлагањем пирита. При екстракцији полукокса хлороводоничном киселином, наgraђени феросулфид се раствара, а неразложени пирит остаје у полукоксу. Када се сада овај полукокс жари у струји азота да би се одредиле испарљиве материје па потом сагорева да се одреди фиксни угљеник, онда се остатак пирита мења, и то у првој фази прелази у феросулфид а у другој се феросулфид оксидује у фериоксил:



Будући да се ове промене врше с губитком у тежини, то овај губитак утиче на резултате добивене за испарљиве материје и фиксни угљеник.

Одређивањем ферооксида у пепелу екстрахованог полу-кокса и прерачунавањем ферооксида на пирит могу се извршити корекције.

Експериментални део

Испитивања су вршена на примерку врло богатог алексиначког парафинског шкриљца.

При дестилацији на 520° у стандардној *Fischer*-овој реторти шкриљац је давао:

	на влажан шкриљац	на сув шкриљац
Катрана	27,00%	28,00%
Воде:		
Влаге	3,70%	—
Конституционе	4,30%	4,50%
Полуовкса	56,60%	58,80%
Гаса + губитака (из разлике)	8,40%	8,70%

Одређивање органске материје парафинског шкриљца

Парафински шкриљац смо најфиније иситнили у ахатном авану и сушили 2 часа на 105°. Тако сушени парафински шкриљац одмеравали смо (по око 1,0000 *gr*), стављали у порцеланске шоље и додавали хлороводоничну киселину (1:1) у вишку (водили смо рачуна да крајња концентрација киселине буде довољно висока, па смо ни 1 *g* парафинског шкриљца додавали око 20 *ml* киселине). Шкриљац се ква-сио тек после стајања од 1 часа и повремениог мешања. После тога смо загревали на воденом купатилу 15 минута и цедили кроз (претходно сушено и подмерено) квантитивно цедило, затим испирали дестилованом водом загрејаном на око 50°, до негативне реакције на хлор, па сушили до константне тежине на 105° и најзад мерили.

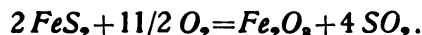
Овако екстраховани шкриљац смо пренели у порцеланску теглицу, цедило посебно сагорели и пепео спојили са екстрахованим шкриљцем, па затим све жарили на пуном пламену *Bunsen*-ове грејалице до константне тежине и пепео мерили.

Филтрат, заједно са водом којом је вршено испирање, у овим као и у доцнијим огледима, испаравали смо до сува на воденом купатилу; ако се испирање врши кључалом водом, извесна количина органске материје (што се познаје по боји) пролази кроз цедило при испирању. То се не дешава ако се испирање врши дестилованом водом која је загрејана само до око 50°.

Ради израчунавања корекције за пирит, одређивали смо квантитативно фериоксид у пепелу екстрахованог шкриљца (одређивањем пиритног сумпора може се показати да фериоксид постаје углавном из пирита, и да утицај евентуално органски везаног гвожђа не може бити знатан).

Добивени фериоксид обрачунавали смо на сув шкриљац и прерачунавали на пирит. Разлика је губитак у тежини који је изражен у % на сув шкриљац и уједно претставља корекцију.

Пирит се оксидује према једначини:



Ако са b означимо количину одређеног фериоксида изражену у % на сув шкриљац, онда је

$$\frac{239,96 \cdot b}{159,70} \text{ количина пирита из које је фериоксид постао.}$$

Одавде се добива корекција $k = 0,503 \cdot b$.

Према томе проценат чисте органске материје биће:

$$\% = a - 0,503 \cdot b$$

где је a проценат некориговане органске материје, а b количина фериоксида изражена у % на сув шкриљац.

Добивени резултати изнети су у таблицама I и II.

Таблица I

Проба	Одмерено шкриљца g	Теж. после екстрах. g	Екстраховано %	Пепео екстр. шкриљца % на шкриљ.	Органске мат. (некориговане) % на сув шкр.
I	0,8580	0,5838	31,96	13,27	54,77
II	1,3777	0,9363	32,04	13,32	54,64
III	1,3434	0,9068	32,50	13,95	53,55
IV	0,8466	0,5756	32,01	13,49	54,50
V	1,1513	0,7797	32,28	13,27	54,45
VI	1,3146	0,8804	33,03	12,85	54,12
	Средња вредност:		32,30	13,36	54,34

Таблица II

Корекција нађених вредности у табlici I

Проба	Органске материје некориговане на сув шкриљца %	Fe_2O_3 на сув шкриљца %	Корекција	Чисте органске материје на сув шкриљца у %
IV	54,50	3,14	1,58	52,92
V	54,45	3,42	1,72	52,73
VI	54,12	3,05	1,53	52,59
Средња вредност	54,36	3,20	1,61	52,75

*Одређивање испарљивих материја и фиксног угљеника
у полукоксу*

Одмеравали смо око 1,0000 g полукокса, стављали га у порцеланске шоље и додавали хлороводоничну киселину (1:1) у вишку (на 1 g полукокса додавали смо око 25 ml киселине). Полукокс се бурно разлаже. Када се маса умири, загрева се 15 минута на воденом купатилу и затим цеди кроз (претходно сушено и подмерено) квантитативно цедило. Испира се до негативне реакције на хлор, па онда суши до константне тежине на 105°.

Са овако третираним полукоksom приступили смо одређивању испарљивих материја и фиксног угљеника.

Око 0,2000 g полукокса стави се у порцелански чунић и жари у струји азота у пећи за елементарну анализу на пуном пламену 1 час. Азот смо уводили из бомбе кроз испираницу са раствором пирогалола и преко усијане бакарне спирале која се налазила у цеви испред чунића, да бисмо удаљили кисеоник, који се у малој количини може налазити у азоту. После жарења, кокс смо хладили у струји азота и затим мерили. Из разлике се добива количина испарљивих материја.

Кокс смо после тога сагоревали у струји кисеоника и апсорбовали производе сагоревања.

Пошто кокс обично садржи сумпора потребно је цев пунити и оловохроматом.

Пепео који заостаје у чунићу се мери.

Фиксни угљеник смо израчунавали на два начина, и то 1) из тежине пепела који заостаје после сагоревања и 2) из тежине угљендиоксида који је апсорбован у апсорпционим судовима.

Овај други начин је тачнији јер овде не постоје грешке које могу потицати од промена неорганских састојака.

При првом начину мора се увести корекција за промену пирита који се претвара у фериоксид. Када се и ова корекција узме у обзир при обрачунавању, ипак се добијају увек више вредности овим начином него што су вредности добивене из угљендиоксида.

Ради поређења, паралелно смо одређивали укупан садржај испарљивих материја и фиксног угљеника жарењем екстрахованог полукокса у порцеланској теглици на ваздуху до константне тежине. У исто време, у овако добивеном пепелу одређивали смо фериоксид ради израчунавања корекције за пирит.

Резултати су изнети у таблицама III, IV, V и VI.

Таблица III
 Екстраховање полукокса помоћу хлороводоничне киселине (1:1)

Проба	Одмерено	Добивено екстрахованог		Екстраховано неорганске
	полукокса	полукокса		материје
	g	g	%	%
I	0,5138	0,2000	38,93	61,07
II	0,8093	0,3145	38,86	61,14
III	0,9957	0,3850	38,67	61,33
IV	1,4530	0,5702	39,24	60,76
V	0,7704	0,2965	38,46	61,54
VI	1,1462	0,4381	38,22	61,78
VII	0,6828	0,2666	39,04	60,96
VIII	0,9918	0,3860	38,92	61,08
	Средња вредност		38,79	61,21

Таблица IV
 Одређивање процента испарљивих материја
 полукокса жарењем екстрахованог полукокса у струји азота

Проба	Одмерено екстрах. полукокса	Губитак у тежини	Процент испарљивих материја		
			на екстрах. полукокс	на неразд. полукокс	на сув. шкриљац
	g	g			
I	0,1588	0,0232	14,61	5,69	3,34
II	0,2182	0,0324	14,85	5,77	3,39
III	0,1443	0,0207	14,34	5,55	3,26
IV	0,1709	0,0252	14,74	5,79	3,40
V	0,1968	0,0286	14,53	5,59	3,29
VI	0,1557	0,0214	13,74	5,26	3,09
VII	0,2010	0,0274	13,63	5,32	3,18
VIII	0,1570	0,0228	14,52	5,65	3,38
	Средња вредност		14,37	5,57	3,29

Таблица V
 Одређивање фиксног угљеника полукокса жарењем остатка после
 одређивања испарљивих материја у струји кисеоника

Проба	Одмерено	Губици у тежини чунџа	% фиксног угљ. израч. из губитка у тежини			% фиксног угљен. израч. из тежине апсорп. CO ₂		
			на екс. полук.	на нер. полук.	на сув. шкриљац.	на екс. полук.	на нер. полук.	на сув. шкриљац.
		g						
I	0,1588	0,0728	45,84	17,85	10,49	—	—	—
II	0,2182	0,0984	45,10	17,52	10,30	43,67	16,97	9,98
III	0,1443	0,0649	44,98	17,39	10,23	42,34	16,37	9,63
IV	0,1709	0,0754	44,12	17,31	10,18	42,17	16,55	9,73
V	0,1968	0,0876	44,51	17,12	10,07	42,56	16,37	9,62
VI	0,1557	0,0706	45,34	17,33	10,19	42,49	16,24	9,55
VII	0,2010	0,0930	46,27	18,06	10,80	42,65	16,65	9,96
VIII	0,1570	0,0708	45,10	17,55	10,50	43,71	17,01	10,17
	Средња вредност		45,16	17,52	10,35	42,80	16,59	9,81

Таблица VI

Одређивање испарљивих материја и фиксног угљеника заједно, жарењем екстрахованог полукокса

Проба	Одмерено екстрах. полукокса <i>g</i>	Губитак при жарењу <i>g</i>	Процент испарљивих материја и фиксног угљеника заједно		
			на екстрах. полукокс	на нераз. полукокс	на сув шкриљцац
I	0,1043	0,0628	60,21	23,59	13,87
II	0,1779	0,1077	60,54	23,41	13,77
III	0,1165	0,0710	60,94	23,17	13,62
IV	0,1571	0,0942	59,96	23,53	13,84
V	0,0862	0,0534	61,95	24,11	14,42
VI	0,1017	0,0631	62,05	24,23	14,49
	Средња вредност		60,94	23,67	14,00

Исту ону коректуру за пирит коју смо уводили при обрачунавању органске материје у парафинском шкриљцу морали смо увести и при обрачунавању фиксног угљеника и испарљивих материја.

Стога смо одређивали фериоксид у пепелу екстрахованог полукокса и обрачунавали га на неразложен полукокс.

Како се овде промене пирита врше у две фазе, то ако је укупан губитак у тежини, односно корекција, k , онда ће губитак у I фази износити $0,799 \cdot k$, а губитак, односно корекција у другој фази бити $0,201 \cdot k$.

Израчунате корекције одбијали смо директно од резултата за $\%$ испарљивих материја и $\%$ фиксног угљеника, а ови су проценти били сведени на неразложен полукокс.

Израчунавање корекција:

Нађено фериоксида (просечна вредност обрачуната на полукокс)	$b = 1,67\%$
Укупна корекција ($k = 0,503 \cdot b$)	$k = 0,84\%$
Корекција за испарљиве материје	$0,799 \cdot k = 0,67\%$
Корекција за фиксни угљеник	$0,201 \cdot k = 0,17\%$

Ако унесемо корекције:

	Испарљиве материје $\%$	Фиксни угљеник $\%$
Некоригована вредност (просечна)	5,57	17,52
Корекција (просечна)	0,67	0,17
Коригована вредност обрач. на полукокс	4,90	17,35
Коригована вредност обрач. на шкриљцац	2,88	10,20

Види се да садржај пирита у овом случају знатно утиче једино на резултат за испарљиве материје, а за фиксни угљеник је без великог значаја, те се у овом случају добивена корекција може и занемарити.

Из добивених података може се саставити биланс поделе органске материје:

	На шкриљац	На органске материје
Катрана	28,0 %	53,08%
Констит. воде (са крист.)	4,5 %	8,53%
Испарљ. материја полукокса	2,88%	5,46%
Фиксног угљеника	10,20%	19,34%
Гаса (из разлике)	7,17%	13,59%
Збир	52,75%	100,00%

И в о д

1) У литератури досада описане методе за одређивање органске материје парафинских шкриљаца захтевају дуго времена те нису погодне за сериске анализе.

Описана је метода за квантитативно одређивање органске материје парафинских шкриљаца која је релативно бржа и скрађује време третирања парафинског шкриљаца, при чему се смањује могућност оксидације органске материје и избегавају извесне операције од којих би могле потицати грешке. Метода обухвата: а) екстраховање карбоната и сулфата хлороводоничном киселином (1:1), б) жарење ради удаљавања органске материје, при чему се оксидује и пирит, и в) квантитативно одређивање фериоксида у пепелу екстрахованог шкриљаца ради израчунавања и уношења корекције за промену пирита.

2) Описана је метода за одређивање процента испарљивих материја и фиксног угљеника у полукоксу парафинских шкриљаца. Метода обухвата: а) екстраховање карбоната, феросулфида и сулфата помоћу хлороводоничне киселине (1:1), б) одређивање испарљивих материја жарењем екстрахованог полукокса у струји азота, в) сагоревање фиксног угљеника у струји кисеоника и г) квантитативно одређивање фериоксида у пепелу екстрахованог полукокса на основу чега се израчунава корекција за промене пирита.

3) Састављен је биланс поделе органске материје богатог парафинског шкриљаца из Алексинца.

Овај парафински шкриљац садржи 52,75% органске материје и даје 28% катрана; што износи 53,08% обрачунато на органске материје. Полукокс од овог шкриљаца садржи 4,90%, испарљивих материја и 17,35% фиксног угљеника.

Хемиски Институт
Природно математичког факултета
у Београду

Примљено 21 маја 1952

S U M M A R Y

Contribution to the study of oil shales from Aleksinac

(Determination of organic material in oil shale. Determination of volatile material and fixed carbon in spent shale)

by

S. Lj. Jovanović and D. K. Vitorović

1) Methods for the determination of organic material in oil shales described in the literature are rather long and tedious, and are not suitable for serial analyses.

In this paper is described a method for the quantitative determination of organic material in oil shales, which requires less time and shortens the period of treatment of the oil shale, thus diminishing the possibility of oxidation of the organic material. Moreover by eliminating several operations the number of possible sources of errors is diminished. This method involves: a) the extraction of carbonates and sulphates with hydrochloric acid (1:1), b) the ignition of organic material, including the oxidation of pyrite, and c) the quantitative determination of ferric oxide in the ash of the extracted oil shale in order to calculate and introduce the correction for the change of pyrite.

2) A method is described for the determination of volatile material and fixed carbon in spent shale. This method consists: a) in the extraction of carbonates, sulphates and ferrous sulphide by means of hydrochloric acid (1:1), b) in the determination of volatile material by the ignition of the extracted spent shale in an atmosphere of nitrogen, c) in the combustion of fixed carbon in a stream of oxygen and d) in the quantitative determination of ferric oxide in the ash of the extracted spent shale which makes it possible to compute the corrections for the change of pyrite.

3) A distribution survey of organic material for a rich oil shale from Aleksinac, Serbia, is given.

This oil shale contains 52,75% of organic material and gives 28% of oil upon distillation; therefore the yield is 53,08% based on the organic material. The spent shale from this oil shale contains 4,90% of volatile material and 17,35% of fixed carbon.

Institute of Chemistry
of the Faculty of Science
University of Belgrade

Received Mai 21th 1952

Литература

- 1) С. Љ. Јовановиќ и сарадници, Гласник хемиског друштва, 12, 149 (1947)
- 2) H. M. Thorne, W. I. R. Murphy, J. S. Ball, K. E. Stanfield и J. W. Horne, Ind. Eng. Chem., 43, 20 (1951)
- 3) J. Nabutt, Z. angew. Chem. 35, 238 (1922)
- 4) E. Hentze, Z. angew. Chem. 35, 330 (1922)
- 5) J. Barlot, Mat. grasses 29, 256 (1937); cit. no Chem. Abstr. 1435 (.938)
- 6) J. W. Horne, и W. W. Purdy, U. S. Bur. Mines Bull. № 415, 105 (1938)
- 7) A. L. Down, J. Inst. Petroleum 25, 230 (1939); cit. no Chem. Abstr. 6576 (1939)
- 8) F. W. Quass, J. Inst. Petroleum 25, 813 (1939); cit. no C. II, 430 (1940)
- 9) G. W. Himus и G. C. Basak, Fuel 28, 57 (1949)
- 10) Pascal: Traité de chimie minérale, V, 125 (1832)
- 11) H. M. Thorne, W. I. R. Murphy, J. S. Ball, K. E. Stanfield и J. W. Horne, Ref., Scnd Oil Shale conf. Glasgow, (1950).

Лужење бакроносног мајданпечког лимонита разблаженом сумпорном киселином

од

Јерна З. Аљанчића

У Мајданпеку је познато неколико појава руда бакра, од којих се данас не експлоатише још ни једна. Пре Другог светског рата експлоатисан је у Мајданпеку један бакроносни материјал, мада не ради добијања бакра, него у сврху добијања лимонита као сировине за високу пећ која је тада радила у близини Мајданпека. Бакар из те руде не само да није коришћен већ је претстављао баласт и некорисну примесу која није могла да буде уклоњена из гвожђа нормалним начином рада, већ је она извожена у Чехословачку, где је железара у Витковицама, једина у Европи, имала потребан уређај за уклањање бакра.

Лимонит се у Мајданпеку налази као контактни минерал између кречњака са једне стране и еруптива са друге. На местима самог контакта са кречњаком и еруптивом лимонит је бакроносан и то тако да се количина бакра креће у границама од 0,4 до преко 5%.

Експлоатација се пре рата вршила у окнима Saint André 408, Кречана 330 и Thorez 296 и то на тај начин што је бакроносни материјал одабиран и одбациван, док је у високу пећ слат само материјал који је садржао незнатне количине бакра.

Овакав начин рада наравно да је одмах поставио проблем могућности раздвајања минерала бакра од минерала гвожђа и њихове посебне прераде.

Полазећи од извесних минералošких својстава лимонита и претходних студија растворљивости мајданпечког лимонита у разблаженој киселини *П. С. Тушунцић* (1) је проучавао могућност лужења бакроносног лимонита разблаженом сумпорном киселином у циљу искоришћења бакра и евентуалног привођења излуженог лимонита високим пећима. Опити су вршени на пробраном материјалу из окна Кречана који је садржао 5,5% бакра, највећим делом у облику азурита. Изведени опити су показали да је лужењем са 8%-ном сумпорном киселином могуће за 24 h излужити из лимонита

преко 80% бакра, а да при томе пређе у раствор само 0,45% гвожђа и преко 70% алуминијума.

Ослањајући се на ове опите извршена су испитивања на једној проби од око 200 kg бакроносног лимонита из окна Thorez, која је по садржају бакра била знатно сиромашнија од горе наведене, али је у погледу осталих састојака углавном имала исти карактер. Анализа је показала следећи састав:

Губитак жарењем	16,55%
Нерастворно у киселинама	31,36%
SiO_2	23,92%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	57,34%
Fe	25,17%
Al	11,32%
Cu	1,59%
Mn	0,37%
S	0,27%
As	0,12%
CaO	0,48%
MgO	0,17%
Ag	трагови
Au	нема

Испитивањем руде под рудним микроскопом утврђено је да су од минерала бакра присутни само малахит и у незнатним количинама азурит. Од сулфида запажени су једино трагови сулфида гвожђа, маркасита.

Рационална анализа бакроносног лимонита на минерале бакра такође је потврдила овај налаз, али је показала да је за тачну анализу неопходно далеко финије ситњење него што је то у рационалној анализи уобичајено (- 50 меш.).

На основу ових налаза, као и претходних опита лужења разблаженом сумпорном киселином који су показали да је после 24 h лужења са 200 ml 10%-не сумпорне киселине могуће излужити из 100 g руде 45% бакра и 2% гвожђа, приступљено је систематском испитивању лужења под различитим условима. Сва лужења су вршена на материјалу осушеном на 105° и самлееном до крупноће 16,8% - 0,25 mm.

(1) Лужење сумпорном киселином разних концентрација у времену од 24 h, на собној температури, дало је резултате који су наведени у табlici 1.

При томе је разблажена киселина употребљена увек у толикој количини да је остајала у сувишку. Тако је на 100 g руде одмерено 1000 ml 2,04%-не H_2SO_4 , 500 ml 4,03%-не H_2SO_4 , 300 ml 6,30%-не H_2SO_4 , 300 ml 8,25%-не H_2SO_4 и 200 ml 11,70%-не H_2SO_4 . У свим случајевима на 100 g руде деловано је са око 20 g сумпорне киселине различитих концентрација.

(2) Лужење 4,06%-ном H_2SO_4 у разним временским размацима показало је да се растварање минерала бакра не пове-

љава у знатној мери продужењем времена лужења. Резултати су изнети и табlici 2 (однос: 2 kg руде према 10 литара 4,06%-не H_2SO_4).

Таблица 1

Лужење сумпорном киселином различитих концентрација на собној температури и састав добивених лугова

Употре- бљена киселина %	Почетна количина киселине g	И з л у ж е н о						H_2SO_4	
		Cu		Fe		Al		%	g/l
		%	g/l	%	g/l	%	g/l		
2,04	20,40	44,15	0,70	1,94	0,49	10,20	1,16	30,18	14,27
4,03	20,15	45,30	1,44	1,64	0,82	14,70	3,04	31,97	27,42
6,30	18,90	46,20	2,45	2,06	1,73	14,90	5,40	44,51	35,27
8,25	24,75	46,62	2,47	2,31	1,94	15,20	5,74	38,97	50,39
11,70	23,40	47,65	3,79	2,76	3,46	14,90	8,45	40,30	69,70

Таблица 2

Лужење 4,06%-ном H_2SO_4 у разним временским размацима на собној температури

Време лужења	И з л у ж е н о		
	% Cu	% Fe	% Al
24 h	42,90	1,49	12,40
48 h	47,48	1,92	13,21
72 h	53,05	2,40	15,23
6 дана	57,00	3,50	16,41

(3) Резултати лужења 4,03%-ном H_2SO_4 на температури од 50° са односом 2 kg руде према 10 литара 4,03%-не H_2SO_4 изнети су у табlici 3.

Таблица 3

Лужење 4,03%-ном H_2SO_4 у разним временским размацима на температури од 50°

Време лужења	И з л у ж е н о		
	% Cu	% Fe	% Al
24 h	53,90	4,26	17,49
48 h	61,48	5,93	19,74
72 h	63,35	7,06	22,58
6 дана	66,00	8,05	24,19

(4) Лужење растварачем који је садржао 100 g/l H_2SO_4 и 10 g/l гвожђа у облику ферисулфата такође није дало много боље резултате (2). Лужење је вршено на температури од 50° у односу 100 g руде према 200 ml закисељеног раствора ферисулфата (таблица 4).

Таблица 4

Лужење зависелиним раствором ферисулата на температури од 50°

Време лужења:	24 h	48 h	72 h	6 дана
Излужено % <i>Си</i> :	57,30	59,77	62,27	68,15

(5) На крају је извршен низ лужења лимонита, при чему је испитиван утицај крупноће материјала. Млевењем у млиновима са куглама на суво добивено је 6 проба различите крупноће као што следи:

(a)	+2 mm	1,8%
	1-2 mm	8,4%
	0,5-1,0 mm	29,8%
	0,2-0,5 mm	26,2%
	0,1-0,2 mm	10,4%
	0,06-0,1 mm	6,2%
	-0,06 mm	16,4%
(b)	-0,06 mm	37,9%
(c)	-0,06 mm	45,6%
(d)	-0,06 mm	51,3%
(e)	-0,06 mm	56,0%
(f)	-0,06 mm	95,2%

Лужење је вршено 7%-ном сумпорном киселином на собној температури, а у односу 100 g руде према 200 ml киселине. Време лужења износило је 24 h. Киселине није било довољно, тако да раствори после лужења више нису садржали слободне сумпорне киселине. Резултати су изнети у табlici б и дијаграму I.

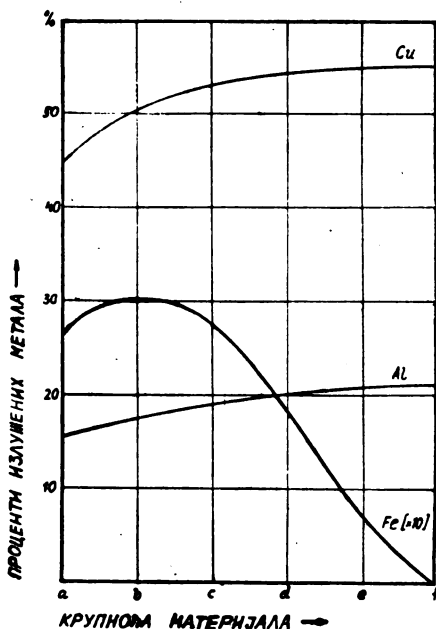
Таблица 6

Лужење 7%-ном H_2SO_4 материјала различите крупноће са недовољним количинама киселине

Крупноћа материјала	И з л у ж е н о		
	% <i>Си</i>	% <i>Fe</i>	% <i>Al</i>
a	45,98	2,69	15,60
b	49,89	3,05	17,63
c	53,76	2,78	18,23
d	54,10	1,84	19,99
e	55,31	0,43	20,45
f	55,09	0,42	22,81

Резултати показују интересантну појаву да се услед недостатка сумпорне киселине смањује количина раствореног лимонита, јер се киселина претежно троши на растварање минерала бабра и алуминијума услед њихове веће растворљивости (3).

Дијаграм I — Лужење недовољном количином 7%-не сумпорне киселине



Друга серија лужења извршена је под истим условима, изузев што је промењен однос руде према киселини, наиме употребљен је раствор киселине у сувишку (на 100 g руде додавано је по 400 ml 7%-не H_2SO_4). Резултати су изложени у табелици 7.

Таблица 7

Лужење 7%-ном сумпорном киселином материјала различите крупноће са киселином у вишку

Крупноћа материјала	И з л у ж е н о		
	% Cu	% Fe	% Al
a	54,18	2,40	13,72
b	57,32	4,83	17,60
c	61,33	5,30	20,01
d	68,45	5,61	23,11
e	74,32	6,39	28,73
f	79,81	6,59	30,81

Овим опитима се показало да је ситњењем до величине зрна од 0,06 mm могуће излужити око 80% Cu, али по цену растварања знатних количина Fe и Al.

Паралелно са лужењем вршени су и опити флотације ове руде. Мада је флотација малахита принципијелно могућа

и мада се и код ових опита показало да је активисањем са Na_2S на повишеној температури од 40 до 70° могуће префлотирати сав малахит, видљив под микроскопом, количина бакра која се могла превести у концентрат са максимално 5% бакра није била никада већа од 15% од количине бакра у полазном материјалу, док се садржај бакра у јаловини није могао никако смањити испод 1% Cu , иако малахит у јаловини није био више видљив под микроскопом.

Извршени су и покушаји да се концентрисање минерала бакра изврши просејавањем и радом на вибрационом столу. Међутим, показало се да је бакар подједнако расподељен у свим фракцијама добивеним просејавањем. Резултати су изнети у таблици 8.

Таблица 8

Анализа фракција различите крупноће мајданпечког лимонита

Крупноћа материјала, <i>mm</i> :	+0,2	0,1–0,2	0,075–0,1	0,06–0,075	–0,06
Садржај Cu , %:	1,61	1,49	1,91	1,85	1,65

Радом на столу лимонит је разложен на фракције по специфичној тежини. Ни на овај начин није добивен концентрат богатији бакром. Добивени су производни са 3,54, 2,19 и 1,63% Cu и јаловина са 1,18% Cu .

Сви изведени опити показују да растварање минерала бакра остаје непотпуно чак и при употреби таквог растварача као што је закисељени раствор ферисулфата на температури од 50°, под којим условима се растварају сви оксидни и сулфидни минерали бакра изузев халкопирита и кубанита.

У погледу растворљивости минерала гвожђа и алуминијума потврђени су резултати *П. С. Тушунџића* који је такође нашао да се лимонит, противно очекивању, раствара врло тешко, док се знатно брже и лакше растварају минерали бакра и оксид алуминијума.

Од свију фактора који су мењани — концентрација киселине, време лужења, температура, састав растварача (употреба ферисулфата) и крупноћа полазног материјала — највећи утицај на растварање минерала бакра показао је овај последњи, истина по цену знатног повишења растворљивости гвожђа и алуминијума.

Овакво понашање објашњава се присуством минерала бакра у облику који је у толикој мери уклопљен и атсорбован у лимонитском гелу, а можда и силификован, да није приступачан дејству киселине пре него што се основно ткиво не разори, било ситњењем, било дејством јаких, концентрованих киселина.

И з в о д

Извршени су опити лужења бакроносног лимонита из окна Thorez у Мајданпеку са циљем да се испита могућност примене хидрометалуршких поступака на овај материјал. Опити су потврдили већ запажено својство овог лимонита (4) да се врло тешко раствара у разблаженој киселини, за разлику од минерала бабра — малахита и азурита — као и оксида алуминијума који се растварају много лакше.

Лужења су вршена при разним условима концентрације киселине, температуре и времена лужења, али је највећи утицај показало ситњење полазног материјала. При крупноћи од 95,2% — 0,06 mm могуће је за 24 h лужења излужити око 80% Cu, уз 6,59% Fe и 30,81% Al.

Овакво понашање објашњава се присуством минерала бабра у облику који је у толикој мери уклопљен и атсорбован и лимонитском гелу, а можда и силификован, да није приступачан дејству киселине, пре него што се то основно ткиво не разори било ситњењем, било дејством јаких, концентрованих киселина.

Институт металургије, Београд

Примљено 25 јула 1952 г.

ZUSAMMENFASSUNG

Auslaugen des kupferhaltigen Limonits aus Majdanpek mittels verd. Schwefelsäure

von

Jerko Z. Aljančić

Es wurden Versuche gemacht kupferhaltigen Limonit aus der Grube Thorez des Bergwerkes Majdanpek auszulaugen mit dem Ziele die Möglichkeit der Anwendung hydrometallurgischer Prozesse auf dieses Material zu untersuchen. Die Versuche haben die bereits beobachtete Eigenschaft dieses Limonits bestätigt, dass er in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich ist wodurch er sich von den Kupfererzen — Malachit und Azurit — und Aluminiumoxyd unterscheidet, die sich viel leichter auflösen.

Das Auslaugen wurde unter verschiedenen Bedingungen der Säurekonzentration, Temperatur und Auslaugungsdauer durchgeführt, doch hat das Zerkleinern des Materials den grössten Einfluss ausgeübt. Bei einer Korngrösse von 95,2% < 0,06 mm ist es möglich während 24 Stunden ca. 80% Cu, 6,59% Fe und 30,81% Al auszulaugen.

Ein derartiges Verhalten erklärt sich durch die Anwesenheit der Kupferminerale in einer Form die in solchem Ausmasse eingeschlossen und adsorbiert, vielleicht auch silifiziert sind, dass sie der Wirkung der Säure nicht zugänglich sind, bevor das Grundgefüge zerstört wird, sei es durch mechanische Zerkleinerung, sei es durch Wirkung starker und konzentrierter Säuren.

Institut für Metallhüttenkunde,
Beograd

Bei der Redaktion eingegangen
am 25 Juli 1952

Литература

- 1) *П. С. Тушунџић*, Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда I, Бахроносни лимонити Источне Србије, Гласник хем. др. *11*, 74 (1944—1946).
- 2) *П. С. Тушунџић* и *Ј. З. Аљанчић*, Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда IV. Бахроносни црвени пешчари Источне Србије, Гласник хем. др. *16*, 227 (1951).
- 3) *П. С. Тушунџић* и *Г. В. Павловић*, Електрометалуршка испитивања домаћих оксидних бакарних руда V, Бахроносни пропилитисани андезити Источне Србије, Гласник хем. др. *17*, 39 (1952).
- 4) Види примедбу под 1.

Један фотоелектрични колориметар за колориметрисање малих површина

од

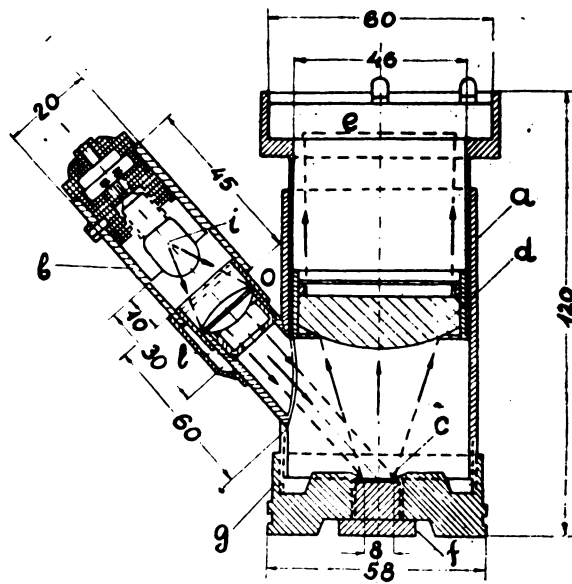
С. Кончар-Ђурђевића и С. Јоксимовићеве-Тјапкин

При проучавању атсорпције (1, 2) указала се потреба за колориметром који ће моћи да колориметрише чврсте непровидне површине не веће од $0,5 \text{ cm}^2$. Били смо приморани да од материјала којим располажемо начинимо такав колориметар. Како се овај у раду показао као врло добар, сматрамо да је корисно описати га.

При конструкцији овог колориметра послужили смо се познатим принципом да светлост из светлосног извора пада под углом на објекат, о њега се дифузно рефлектује и једним делом пада на фотоелемент, помоћу чије се фотострује мери интензитет обојења (3, 4). Пошто се у нашем случају ради са малим површинама, односно slabим фотострујама, које се нису смеле повећати употребом јаче светлости, због непостојаности органских боја према јакој светлости, била је потребна крајња економија са светлошћу одбијеном од објекта. Поред тога морало се пазити да светлост која пада на објекат пада само на њега, а не и на околне површине, како би се добио што специфичнији ефекат дифузног расипања светлости. У том циљу у колориметар је уграђен елипсаст заклон који је бацао на површину објекта кружан траг светлости, не већи него што он сам износи. Дифузно одбијена светлост сакупљана је помоћу великог сабирног сочива и усмеравана на активну површину фотоелемента.

Као што се из слике бр. 1 види колориметар се састоји из једног ширег (a) и једног ужег цилиндра (b) који су спојени један према другоме под углом од 48° . У цилиндру (b) налази се извор светлости (i) снаге $1,8 \text{ W}$, напајан из акумулатора великог капацитета. Сочиво (o), у чијој се жижи налази извор светлости, усмерава зраке паралелно. Елипсаст заклон (l) има задатак да паралелне зраке из сочива (o) баца у кружном снопу на објекат (c) који се налази на затварачу цилиндра (g). О објекат (c) дифузно одбијена светлост сакупља се помоћу оптике (d) и баца по целој активној површини *Lange*-овог селеновог фотоеле-

мента (e). Добијена фотоструја мерена Мултифлекс галванометром са највећом осетљивошћу ($K = 1,7 \times 10^{-9} \text{ A}$ по степену поделе) даје довољна скретања на галванометру, тако да се могу и слабе ниансе боја са успехом колориметрисати.



Сл. 1

Да би објекат имао увек равну површину, што је за прецизност колориметрисања од изванредног значаја, притезан је уз плитко коничан отвор пречника 8 *mm* помоћу навртке (f). Ако се желе колориметрисати прахови тада се ови могу ставити у плитке лончиће па заједно са њима притегнути помоћу навртке (f) уз отвор за колориметрисање. При свим овим мерењима врло је важно да струја из акумулатора има константан напон због чега се овај мора стално мерити, односно потенциометрским путем држати константним. При узастопном мерењу исте равне површине, када се ова извади из колориметра и поново стави у њега, грешка репродукције износи испод $\pm 1\%$. Скидањем затварача цилиндра (g) могуће је колориметрисати површине, а да ове није потребно претходно исећи у одговарајуће котуриће, што омогућава колориметрисање врло великих површина превлачењем колориметра с једног на друго место. У таквим случајевима, захваљујући покретљивости оптике (o и d) могуће је осветљавати и веће површине што повољно утиче на јачину фотоструја.

Београд, Техничка велика школа
Технолошки факултет
Завод за неорганску хемиску
технологију

Примљено 6-IX-1952 год.

ZUSAMMENFASSUNG

**Ein photoelektrisches Kolorimeter zum Kolorimetrieren
kleiner Flächen**

von

S. Končar Djurdjević und S. Joksimović-Tjapkin

Die Konstruktion eines Kolorimeters mit Selenzelle zum Kolorimetrieren kleiner Flächen im diffus-zerstreuten Licht wird beschrieben. Das zu kolorimetrierende Objekt wird gegen eine Öffnung von 8 mm \varnothing gespannt, um eine ebene, reproduzierbare Fläche zu erhalten. Pulverförmige Substanzen, in geeigneten Tiegeln, können gleichfalls mit Erfolg kolorimetriert werden. Der Fehler beim Reproduzieren der Messungen beträgt unter $\pm 1\%$.

Beograd. Technische Hochschule
Technologische Fakultät
Institut für Anorganische chemische
Technologie

An die Redaktion eingegangen
6-IX-1952.

Литература

- 1) *S. Končar-Burđević*, Гласник хемиског друштва, **14**, 233 (1949)
- 2) *S. Končar-Burđević*, Гласник хемиског друштва **17**, 127 (1952)
- 3) *R. G. Macdonald*: Paper Trade Journ, **67**, 29 (1938)
- 4) *B. Lange*, Glanzmesser, Liste 14

БИБЛИОГРАФИЈА

Архив за хемију, уређује Редакциони одбор. Главни уредник **Dr. Stanko Miholić**. Година XXIII. Број 3 и 4. Хрватско природословно друштво. Загреб 1951. Хрватско хемијско друштво. Издао октобра 1952.

У овом двоброју налазе се 7 радова из физичке и неорганске хемије, 5 радова из органске хемије и биохемије, 5 технолошких чланака, 4 реферата и 3 рецензије.

Од експерименталних радова 12 је израђено у Загребу, 1 у Сплиту, 1 у Прагу, 1 у Лозовику и 1 у Љубљани.

У загребачким универзитетским институтима израђено је 7 радова и то:

У Заводу за анорганску, аналитичку и физикалну хемију, Фармацеутски факултет 2 рада (*И. Филиповић*: Поларографске студије с бизмутовим амалгамом I. Поларографске струја-напетост кривуље с капајућом амалгамском електродом и *И. Филиповић*: студија II. Анодне реакције у јако киселим и тампонским хлоридним отопицима).

У Институту за судску медицину и криминалистику, Медицински факултет 1 рад (*К. Вебер*: О луминисценцији луминола V).

У Хемиском институту Природословно-математичког факултета 3 рада *Н. Бреганш*: О неким халогеним супституираним карбоцијанским бојама. (*Н. Бреганш*: Синтеза једне 1,3 диоксо-изоиндолин карбоцијанске боје. *И. Јамбрешић* и *Д. Сунко*: Синтеза β -фталимидопропионалдехида).

У Физичко-хемијском институту Природословно-математичког факултета 1 рад (*Л. Шулиц* и *Б. Тежак*: Топљивост сребрног јодида у воденим отопицима калијева и натријева јодида).

У научним и индустријским институцијама израђено је 8 радова и то:

У Институту за океанографију и рибарство ФНРЈ, Сплит 1 рад (*М. Буљан*: Једна измена *Teorell*-ове методе за одређивање малих количина амонијака).

У Лабораторији за органску синтезу Институт за индустријска истраживања 1 рад (*Т. Врбашић*: Студија о хлорофилу III).

У истом институту израђени су и поменути радови *Н. Бреганша* (2 рада) и 1 рад (*И. Брехша* и *П. Луешић*: Добивање колофонијско-фумарних смола).

У Научној лабораторији „Плива“, Творница лекова, Загреб 1 рад (*Д. М. Дворник*. О нузпродуктима код препарације 5-етил-5-фенил-барбитурне киселине).

У Институту за лаке метале, Загреб, и Творници глинице и алуминија, Лозовац—Шибеник 1 рад (*Е. Херман, С. Маричић и В. Машковић*: Вискозиметрија као метода одређивања физикално-хемијских карактеристика црвеног муља).

У Заводу за индустријска разисковања Љубљана 1 рад (*И. Белић, Б. Штраух и М. Башешић*: Семимикро хроматографско долочевање гама хексахлорциклохексана).

У овим радовима учествовало је 19 сарадника.

Инж. *Милан Радојковић*: Заваривање. Савет за индустрију и грађевинарство Владе ФНРЈ. Савезни институт за техничко-економска истраживања. Београд 1952. Т 06.1-001-008.

У својој серији реферата Савет за индустрију и грађевинарство издао је још једну свеску.

Овај последњи реферат подељен је у два поглавља:

I Зашто треба да заварујемо?

II Које услове морамо остварити да бисмо успешно заваривали?

Реферат садржи 6 цртежа и 10 фотографија.

ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

СПИСАК ЧЛАНОВА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

на дан 31 децембра 1952 год.

- 1) Аврамовић Велинка, дипл. хем., Ал. Стамболиског 18, Београд
- 2) Аврамовић Лазар, дипл. хем., Јована Цвијића 11, Бела Црква
- 3) Алагић Стојанка, дипл. хем., Алајбеговићева 2/II, Сарајево
- 4) Алџин Видосава, технл., Саве Ковачевића 2, Земун
- 5) Алмажан Владимир, инж., Рударски факултет, ТВШ, Београд
- 6) Аљанчић Јернеј, инж., Молерова 41, Београд
- 7) Ангелов Никола, дипл. хем., Ламартинова 25, Београд
- 8) Антић Михајло, дипл. хем., Пољопривредно-шумарски факултет, Земун
- 9) Арсенијевић Владимир, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 10) Арсенијевић Миро, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 11) Аршин Љубица, Институт за угаљ САН, Гепратова 16, Београд
- 12) Аћимов Наталија, дипл. хем., Јевремова 23, Београд
- 13) Аћимовић Витор, студ., Кнеза од Семберије 5, стан 2, Београд
- 14) Аћимовић Сима, инж., Булевар Револуције 125, Београд
- 15) Бајаловић Иван, инж., Фармацеутски факултет, Београд
- 16) Бајић Даница, дипл. хем., Грачаничка 7/III, Београд
- 17) Бајић Наталија, инж., Хаџи Мелентијева 78, Београд
- 18) Бакарчић Мирослава, инж., „29 Новембра“ 22/VI, Београд
- 19) Ванковић Добрила,
- 20) Варловац Станиша, настав., П. Стамболића 25, Ранковићево
- 21) Басарић Ђорђе, дипл. физ., Цвијићев Булевар, павиљон XVI, I улаз, стан 5, Београд
- 22) Бастић Боривоје, д-р инж. Технолошки факултет, Београд
- 23) Безуховић Даница, инж., Адмирала Гепрата 10, Београд
- 24) Бесарабић Михаило, инж., Хилендарска 4, Београд
- 25) Бесарић Риста, д-р, Интернационалне бригаде 27, Београд
- 26) Бешлин Стеван, инж., Подгоричка 3, Београд
- 27) Бијелић Жарко, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 28) Бијелић Душан, инж., Расинска 10, Београд
- 29) Билички Ласло, студ., Милутина Благојевића 51, Београд
- 30) Вингулац Радомир, инж., Молерова 41, Београд
- 31) Бирманчевић Миомирка, фарм., Моше Пијаде 27, Београд
- 32) Благојевић Зора, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 33) Божич Божича, инж., Личка 1а, Београд
- 34) Божич Бранко, д-р инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 35) Војановић Јелена, дипл. хем., Радоја Домановића 18, Београд
- 36) Борели Мирко, инж., Предузеће „Прва Искра“, Барич
- 37) Бошковић Бранислава, инж., Светозара Марковића 41, Београд
- 38) Бошковић Добрила, настав. гимназије, Приштина
- 39) Бранковић Стојан, хем.,

- 40) Бркић Љиљана, инж., Георги Димитрова 19/I, Београд
- 41) Брук Матија, д-р инж., Жарка Зрењанина 10, Суботица
- 42) Бугарски Олга, фарм., Др Касапиновића 31, Панчево
- 43) Будић Невенка, дипл. хем., Кнеза Милоша 43, Београд
- 44) Вајагић Богдан, инж., Рокова 15, Загреб
- 45) Вајганд Вилим, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 46) Ванђел Вера, дипл. хем., Косте Живковића 2, Београд
- 47) Василић Јулијана, дипл. хем., Косовска 9, Титово Ужице
- 48) Васиљевић Коста, инж., Голсвортијева 35, Београд
- 49) Васиљевић Станко, дипл. хем., Чонопљанска 5, Сомбор
- 50) Васић Јелица, Војводе Бране 17, Београд
- 51) Васовић Наталија, инж., Таковска 43, Београд
- 52) Велицки Јован, инж., фабрика стакла, Параћин
- 53) Велицки Људевит, настав., Осмољетка „Жарко Зрењанин, Апатин
- 54) Величковић Јован, студ., Косанчићев Венац 26, Београд
- 55) Величковић Живојин, инж., Бошка Вребалова 16/I, Београд
- 56) Вешовић Бранислав, инж., Господар Јованова 38, Београд
- 57) Викторовић Јован, инж., Комбинат шећера и врења, Београд
- 58) Витковић Миливоје, инж., фабрика шамота, Аранђеловац
- 59) Виторовић Драгомир, дипл. хем., Д-р Кестера 4, Београд
- 60) Влајчић Јован, инж., Теразије 16/IV, Београд
- 61) Војводић Милан, лабор., Тршћанска 1, Београд
- 62) Воук Велимир, д-р инж., Гундулићева 20, Загреб
- 63) Вујков Стеван, студ., Војводе Бране 11/I, Београд
- 64) Вуловић Вера, инж., Звечанска 38, Београд
- 65) Вуњак Михаило, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 66) Вучић Софија, инж., Пролет. Бригада 4, Београд
- 67) Гавриловић Ђорђе, апсл., Вразова 47, Београд
- 68) Гвоздаревић Нада, инж., Кнез Михајлова 25, Београд
- 69) Главаш Андрија, инж., Црвене Армије 7, Загреб
- 70) Глигоријевић Василија, студ., Малајничка 7, Београд
- 71) Голубовић Василије, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 72) Гризо Александар, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 73) Грујић Бојана, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд
- 74) Дамански Александар д-р, Фармацеутски факултет, Београд
- 75) Дамјановић Бланка, инж., Теразије 16, Београд
- 76) Дворник Душан, инж., Богишићева 4/II, Загреб
- 77) Дедијер Александар, инж., Балтазара Богишића 8, Београд
- 78) Делић Дејан, д-р инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 79) Деспић Александар, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 80) Диздар Зденко, инж., Институт за испит. структуре материје, Београд — Винча, Пошт. фах 522
- 81) Димитријевић Ђорђе, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 82) Димитријевић Никола, инж., Палмотићева 8, Београд
- 83) Димитријевић Слободан, инж., Страхињића Бана 82, Београд
- 84) Доброцветов Ексакустодијан, дипл. хем., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 85) Донковић Александар, дипл. хем., Маршала Тита 238, Рума
- 86) Дорословачки Иван, инж., Иванковачка 11, Београд
- 87) Драгићевић Јованка,
- 88) Драгојевић Милосав, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 89) Дреновац Светолик, дипл. хем., Врњачка 7, Београд
- 90) Дуганчић Милорад, фармац., Фармацеутски факултет, Београд
- 91) Дулић Михаило, инж.,
- 92) Ђермановић Милан, дипл. хем., Цара Уроша 43, Београд

- 93) Борђевић Душан, инж., Симићева 1, Београд
 94) Борђевић Спасоје, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 95) Ђорић Јелена, д-р, Научно истраж. институт САН, Кр. Милутина 25, Београд
 96) Ђукин Зорка, студ., Боже Јанковића 17, Београд
 97) Ђурковић Олга, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 98) Жежел Радмила, дипл. хем., Војводе Степе 273, II зграда, Београд
 99) Живадиновић Радивоје, д-р, Андре Николића 30, Београд
 100) Живановић Душан, инж., Белимарковића 8, Београд
 101) Живановић Светислав, инж., Научно истраж. институт НРС, Франше Д'Еперea 78, Београд
 102) Живојиновић Јованка, дипл. хем., Војводе Миленка 48, Београд
 103) Жигић Радивој, технол., „Шемекс“ кемичка лабораторија, Горњиград, Словенија
 104) Зивгаревић Милица, дипл. хем., гимназија, Призрен
 105) Златановић Јован, инж., Илинденска 57, Скопље
 106) Златоверховников Владимир, инж., рудник Трепча (лабораторија), Звечан
 107) Зупанец Рада, инж., Хигијенски завод, Цетиње
 108) Ивановић Радмила, инж., Кнеза од Семберије 10, стан 9, Београд
 109) Ивачковић Никола, инж., Павла Папа 12/II, Београд
 110) Ивковић Властимир, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 111) Ивковић Живојин, инж., Звечанска 14а, Београд
 112) Илинчић Радмила, дипл. хем., Хади Ђерина 4, Београд
 113) Илић Зорка, дипл. хем., Алексе Ненадовића 38/III, Београд
 114) Илић Јован, дипл. хем., Коларчева 1, Београд
 115) Илић Персида, дипл. хем., Маршала Тита 10, Београд
 116) Јанковић Борђе, инж., Коксара, Лукавац
 117) Јанковић Јулијана, инж., Сање Живановића 14, Београд
 118) Јанковић Стева, дипл. хем., Проте Матеје 65, Београд
 119) Јанчић Миодраг, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 120) Јањић Озра, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 121) Јањић Томислав, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 122) Јевтић Јулка, настав., Врандучка 9, Београд
 123) Јевтић Надежда, инж., „Хромос“, Радничка ц. 43, Загреб
 124) Јегер Алфред, инж., „Хромос“, Радничка ц. 43, Загреб
 125) Јелачић Ђурило, дипл. хем., Вишеградска 12, Београд
 126) Јеленчић Ђурђе, инж., Пољопривредни факултет, Земун
 127) Јелисавчић Илија, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 128) Јелић Оливера, наст., Економска средња школа, Ваљево
 129) Јенић Чедомир, инж., Савет за прерађивачку индустр. ФНРЈ, Милоша Великог, Београд
 130) Јовановић Илија, инж., Дубљанска 60, Београд
 131) Јовановић Милутин, инж., Јевремова 57, Београд
 132) Јовановић Момир, дипл. хем., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 133) Јовановић Радојка, инж., Курсулина 31, Београд
 134) Јовановић Стаменко, инж., Ђуре Ђаковића 26, Београд
 135) Јовић Александра, инж., Немањина 3, Земун
 136) Јовичић Бранко, инж., Влаха Буковца 8, Београд
 137) Јоковић Благоје, наст., Пикијева 5, Неготин
 138) Јоксиминовић Душан, настав., Масаријева 8, Пирот
 139) Јорговић-Кремзер Вранислава, фармац., Фармацеутски факултет, Београд
 140) Јузбашаић Кајица, инж., Лоле Рибара 28, Београд
 141) Јуковић Живојин, Звечанска 14а, Звечан
 142) Кановић Миодраг, инж., Ђиласова 6, Београд
 143) Карапанчић Добрила, дипл. хем., Пољопривредно-шумарски факултет, Земун

- 144) Каршулин Мирослав, д-р, Марулићев трг 20, Загреб
 145) Касаш Луција, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
 146) Кешљевић Станислав, инж., Смиљанићева 36, Београд
 147) Клајн Еуген, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
 148) Кнежевић Милош, инж., Милана Топлице 8, Ранковићево
 149) Ковачевић Јован, дипл. хем., Карађорђева 107, Ваљево
 150) Ковачевски Здравко, инж., Фабрика стакла, Скопље
 151) Кожухар Петар, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 152) Којић Слободан, инж., Комбинат шећера и врења, Београд
 153) Коларић Јожа, инж., Пролетерских Бригада 70, Београд
 154) Кончар-Ђурђевић Слободан, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 155) Кораћ Драгица, настав.,
 156) Косицки Александар, инж., Билећка 39, Београд
 157) Костић Драгомир, настав., гимназија, Неготин
 158) Костић Иванка, инж., Фармацеутски факултет, Београд
 159) Костић Косовка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд
 160) Криштоф Стеван, инж., Пољопривредно-шумарски факултет, Земун
 161) Кубичела Милош, инж., Петроварадинска 3, Београд
 162) Лазаревић Александар, инж., фабрика „Галеника“, Земун
 163) Лазић Вера, настав., гимназија, Аранђеловац
 164) Лазовић Димитрије, апсолв., Космајска 22/III, Београд
 165) Лазовић Живка, дипл. хем., Лабораторија ИОНО-а, ул. „29 Новембра“ 54, Београд
 166) Лаковић Богдан, инж.,
 167) Лаковић Вера, инж., Молерова 27, Београд
 168) Лалић Милорад, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 169) Лебедев Сергије, д-р, Српска академија наука, Београд
 170) Лeko Александар, д-р, Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 171) Лилер Милица, инж., Чарла Чаплина 31, Београд
 172) Логомерац Владимир, инж., Институт за испитивање структуре материје, Београд — Винча, пошт. факс 522
 173) Лозанић Миливоје, д-р, Природно-математички факултет, Београд
 174) Лукић Коста, инж. Брсјачка 12, Београд
 175) Макајић Крста, инж.,
 176) Максимовић Божићарка, дипл. хем., Георги Димитрова 24, Београд
 177) Максимовић Петар, инж., предузеће „Милан Благојевић“, Лучане
 178) Максимовић Тома, инж.,
 179) Максић Крста, инж., Његошева 51, Београд
 180) Малетић-Сиротановић Ксенија, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 181) Мандић Нада, инж., Змај Јовина 4/V, Београд
 182) Маноилов Михаил, настав., гимназија, Димитровград
 183) Маричић Сениша, настав., Вука Караџића 8, Смед. Паланка
 184) Марјановић Божићар, инж., Гаврила Принципа 20/I, Београд
 185) Марковић Владета, инж., Шећерана Црвенка
 186) Марковић Зора, инж., Ивана Милутиновића 49, Београд
 187) Марковић Нада, инж., Пољопривредно-шумарски факултет, Земун
 188) Матијевић Егон, д-р инж., Карасова 5, Загреб
 189) Маширевић Ђорђе, инж., Вевче 121, Љубљана — Поље
 190) Међумурац Ђорђе, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 191) Миглевски Владимир, инж., Саве Ковачевића 18, Лесковац
 192) Мијатовић Иван, студ., Ст. Сремца 4, Београд
 193) Мијовић Мирослав, инж., Јевремова 36, Београд
 194) Микијељ Ђуро, дипл. хем., Моше Пијаде 28/I, Београд
 195) Микић Катарина, дипл. хем., Кумановска 2а/III, Београд

- 196) Миленковић Милош, инж., Цвијићев Булевар, павиљ. 9/15, Београд
- 197) Миленковић Радмила, наст., нижа гимназија, Брус (срез Копаонички)
- 198) Милић Миленко, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд
- 199) Милићевић Бранимир, дипл. хем., Војводе Драгомира 18, Београд
- 200) Милићевић Душан, инж., Институт за испит. материјала САН, Булевар Војводе Мишића 41, Београд
- 201) Милосављевић Вида, дипл. хем., Медицински факултет, Београд
- 202) Милошевић Љубинка, настав., Светозара Милетића 7, Вуприја
- 203) Милошевић Миодраг, инж., фабрика боја „Дуга“, ул. Буре Ваковића, Београд
- 204) Милошевић Станислав, хем., Тошин бунар 51, Земун
- 205) Милутиновић Вукица, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 206) Милутиновић Никола, инж., Вишњићева 11, Београд
- 207) Мирковић Љубомир, инж., Љубићска 26, Београд
- 208) Марковић Миодраг, инж., Жељезара, Шторе при Цељу
- 209) Митрашиновић Миодраг, инж., Космајска 45, Београд
- 210) Митровић Мира, инж., Призренска 6, Београд
- 211) Мићић Јован, инж., Технолошки факултет, ТВП, Београд
- 212) Мићовић Вукић, д-р, Природно-математички факултет, Београд
- 213) Михајловић Михаило, дипл. хем., Хилендарска 9, Београд
- 214) Михајловић Славко, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 215) Михолић Станко, д-р, Свивовац 10, Загреб
- 216) Младеновић Милош, д-р, Фармацеутски факултет, Београд
- 217) Младеновић Сретен, инж., Кр. Милутина 4, Београд
- 218) Млакар Иван, инж., Електробосна, Јајце
- 219) Мокрањац Момчило, д-р, Фармацеутски факултет, Београд
- 220) Момчиловић Никола, дипл. хем., Карђорђева 52, Шабац
- 221) Мошић Александар, инж., рафинерија нафте, Сисак 3 (Предграђе)
- 222) Мундрић Глигорије, д-р инж., Саве Ковачевића 49, Београд
- 223) Мушицки Душан, инж., Бранкова 26/III, Београд
- 224) Небригић Љубомир, хем., Косанчићев Венац 1а, Београд
- 225) Немеш Ружица, настав., Свачићева 1а, Петроварадин
- 226) Нешић Драгомир, инж., Јиричекова 3, Београд
- 227) Нешић Зора, дипл. хем., Мил. Маринковића 19, Београд
- 228) Никитовић Загорка, инж., Кичевска 13а, Београд
- 229) Николић Ангелина, дипл. хем., Буре Даничића 13, Београд
- 230) Николић Варадинка, студ., Боре Продановића 6, Београд
- 231) Николић Вељко, д-р „Улица 10“ бр. 50, Скопље
- 232) Николић Даринка, инж., Хем. лабораторија ИОНО-а, ул. „29 Новембра“, Београд
- 233) Николић Јелица, дипл. хем., Хаџи Рувимова 22, Београд
- 234) Николић Оливера, дипл. хем., Пролетер. Бригада 29/II, Београд
- 235) Николић Радомир, настав., Војводе Мишића 14, Зајечар
- 236) Николић Стеван, д-р инж., Пољопривредно-шумарски факултет, Земун
- 237) Његован Владимир, д-р, Ливадићева 16, Загреб
- 238) Обрадовић Милева, инж., Рачког бр. 3, Београд
- 239) Окрајинон Божица, дипл. хем., Медицински факултет, Београд
- 240) Острогнонац Марко, инж., Пут Југословенске Армије 20, Суботица
- 241) Отовић Надежда, дипл. хем., Српска гимназија, Пећ
- 242) Павичић Милица, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 243) Павлов Павле, инж., Цвијићева, павиљон 9, Београд

- 244) Павловић Бошко, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 245) Павловић Васа, лабор., Технолошки факултет, Београд
- 246) Павловић Градимир, Проте Матеје 21, Београд
- 247) Павловић Даница, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 248) Павловић Олга, инж., Ул. „27 Марта“ 68, Београд
- 249) Пајевић Милан, инж., Страхинића бана 69, Београд
- 250) Панковић Живан, инж., Лоле Рибара 14, Београд
- 251) Пејковић Иванка, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 252) Пејчић-Петровић Надежда, инж., Радничка 32, Нови Сад
- 253) Петровић Милан, Грчића Миленка 71, Београд
- 254) Петровић Мирјана, Санитарно епидемиолошка станица, Сремска Митровица
- 255) Петровић Никола, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 256) Петровић Чедомир, инж., Јевремова 25, Београд
- 257) Подбрежник Фран, инж., Буре Ђаковића 5, Београд
- 258) Подгорни Виктор, инж., Вељка Миличевића 8, Београд
- 259) Поповић Атанасије, инж., Страхинића Бана 75/II, Београд
- 260) Поповић Војидар, инж., Бушина 11, Београд
- 261) Поповић Небојша, инж., Јове Илића 86, Београд
- 262) Поповић Петар, дипл. хем., Булевар Револуције 94, Београд
- 263) Прендић-Јовановић Нада, инж., Теразије 31, Београд
- 264) Прикић Бранислав, инж.,
- 265) Радановић Војислав, инж., Колонија фабрике стакла, Панчево
- 266) Радмић Сава, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 267) Радовановић Даница, Кајмакчаланска 77, Београд
- 268) Радовановић Драгољуб, наст., гимназија, Трстеник
- 269) Радовановић Радмила, дипл. хем., Виша педагошка школа (Душанова ул.), Београд
- 270) Радичић Милка, д-р инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 271) Радосављевић Милица, апсол., Јованова 30, Београд
- 272) Радосављевић Слободан, д-р инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 273) Радуловић Миладин, дипл. хем., Савет за енергетику ФНРЈ, Немањина 9, Београд
- 274) Рајковић Драгица, дипл. хем., Таковска 12, Београд
- 275) Ранчић Душан, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 276) Ратајац Драгољуб, Маршала Тита 198, Обреновац
- 277) Рашајски Војидар, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 278) Рашајски Славко, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 279) Рехницер Антон, инж., Лабораторија, Бор
- 280) Рекалић Владимир, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
- 281) Рибар Драгица, Саве Ковачевића 17/I, Београд
- 282) Риковски Илија, д-р, Пољопривредно-шумарски факултет, Земун
- 283) Ристић Воја, д-р, Фармацеутски факултет, Београд
- 284) Ристић Слободан, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 285) Ристић Софија, инж., Фармацеутски факултет, Београд
- 286) Ристић Сретен, апсолв., Захумска 14, Београд
- 287) Ришковић Александар, дипл. хем., Хаџи Ђерина 23, Београд
- 288) Савић Павле, д-р, Природно-математички факултет, Београд
- 289) Самец Макс, д-р, Словенска академија знан. и умет., Љубљана
- 290) Самчовић Борислав, инж., Јове Илића 82, Београд
- 291) Секулић Александар, инж., Фабрика пеницилина, Земун
- 292) Сенић Радомир, инж., Интернационалне бригаде 71, Београд
- 293) Симић Милица, дипл. хем., IV мушка гимназија, Београд
- 294) Синђелић-Шимурина Милица, дипл. хем., Виа Галвани 7/III, Ријека
- 295) Соколовић Војин, инж., вила „Примавера“, Опатија

- 296) Станковић Глигорије, инж., Топионица олова Трепча, Звечан
 297) Станковић Даница, Чарла Чаплина 2, Београд
 298) Станковић Синиша, инж., Пољопривредно-шумарски факултет Земун
 299) Станојевић Аца, проф., Капетана Завишића 6, Београд
 300) Станчић Богдан, фарм., Медицински факултет, Сарајево
 301) Старчевић Стеван, дипл. хем., Рудничка 4, Београд
 302) Стевановић Јулка, дипл. хем., Драгослава Поповића 6, Београд
 303) Стевановић Марија, инж., Техничка велика школа, Београд
 304) Стеванчевић Душан, инж., Гундулићев Венац 3/III, Београд
 305) Стефановић Ђорђе, д-р, Природно-математички факултет, Београд
 306) Стефановић Милутин, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 307) Стефановић Олга, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
 308) Стојановић Душан, дипл. хем., гимназија, Прокупље
 309) Стојановић Живка, инж., Незнаног Јунака 15, Београд
 310) Стојановић Мирјана, дипл. хем., Држ. реална гимназија, Вел. Градиште
 311) Стојановић Нада, дипл. хем., Војвођанска 99, Срем. Митровица
 312) Стојиљковић Загорка, дипл. хем., Виша гимназија „Свет. Марковић“, Светозарево
 313) Стојиљковић Александра, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 314) Стојичевић Стојан, студ., Драже Павловића 24, Београд
 315) Стојковић Даринка, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 316) Стојшић Светолик, инж., Фабрика шећера, Ђуприја
 317) Стошић Предраг, инж., Лоле Рибара 34, Београд
 318) Ступар Јелена, дипл. хем., Молерова 66, Београд
 319) Танасин Анка, дипл. хем., Војводе Саватија 31, Београд
 320) Тежак Божо, д-р инж., II Цвјетно насеље 24, Загреб
 321) Тодоровић Коста, инж., Косте Стојановића 1, Београд
 322) Тодоровић Миољуб, дипл. хем., Врњачка 1, Београд
 323) Топаловић Радмила, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
 324) Тотић Миодраг, инж., Војводе Бране 17, Београд
 325) Трамер Ернест, инж., Сарајево
 326) Трпињац Павле, д-р, Медицински факултет, Београд
 327) Трпковић Антоније, инж., Скадарска 43, Београд
 328) Тутунџић Панта, д-р инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 329) Туцаков Јован, д-р мр., Фармацеутски факултет, Београд
 330) Ђелап Миленко, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 331) Ђосић Драгаш Ранка, дипл. хем., Тодора Драјзера 5а, Београд
 332) Угљешин Радмила, Ђорђа Вашингтона 9, Београд
 333) Укропина Вукосава, фарм., Милоша Поцерца 34, Београд
 334) Урошевић Драгутин, инж., Лазе Симића 18, Београд
 335) Урошевић Радмила, дипл. хем., Виша педагошка школа (Душанова ул.), Београд
 336) Фабри Геза, настав., потпуна гимназија, Сента
 337) Филиповић Александар, апсолв., Кнез Данилова 22, Београд
 338) Филиповић-Павковић Загорка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд
 339) Фодор Мандушић Даница, фарм., Фармацеутски факултет, Београд
 340) Хахн Виктор, д-р инж., Гољак 48, Загреб
 341) Хасанагић Курт, инж., Пољопривредно-шумарски факултет, Сарајево
 342) Хасанагић Омер, дипл. хем., Завод за индустр. истраживања, Сарајево
 343) Хојман Јоланда, д-р, Институт за испит. струк. материје, фах 522, Београд — Винча

- 344) Хоровиц Александар, д-р, Теразије 31-33, Београд
 345) Хранисављевић Мирјана, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 346) Христић Бисенија, инж., Хемиски институт САН, Кр. Милутина 25, Београд
 347) Хрустановић Касим, инж.,
 348) Цанић Велимир, инж., Технолошки факултет, ТВШ, Београд
 349) Цветковић Даринка, дипл. хем., Булевар Југословенске Армије 29, Београд
 350) Цветковић Живојин, инж., Обилићева 52, Крушевац
 351) Чемерић Димитрије, инж., Предузеће „Крушић“, Ваљево
 352) Чукић Душан, инж.,
 353) Чупић Живан, фарм., Студентски трг 8, Београд
 354) Чупић Марија, дипл. хем., Медицински факултет, Београд
 355) Цамић Миломир, инж., Пољопривредни факултет, Земун
 356) Цокић Димитрије, инж., Ивана Милутиновића 6, Београд
 357) Шеварлић Зорка, дипл. хем., I женска гимназија, Београд
 358) Шепа Јован, хем., Делиградска 30, Београд
 359) Шећеров Милета, инж., рудник антимона, Зајача (код Лознице)
 360) Шећеров Нада, инж., рудник антимона, Зајача (код Лознице)
 361) Шилов Александар, инж., лабораторија, Мајданпек (Рудник)
 362) Шолаја Богдан, д-р, Пољопривредни факултет, Земун
 363) Шонда Коста, инж., Косовска 5, Београд
 364) Шоштарић Јелена, дипл. хем., Мачванска 21, Београд
 365) Шуговић Матеја, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
 366) Шушић Слободан, инж., Пољопривредни факултет, Земун

ПОДРУЖНИЦА НОВИ САД

- 1) Бутор Александар, Фабрика „Новкабел“, Нови Сад
- 2) Ваго Јулио, инж., Фабрика „Албус“, Нови Сад
- 3) Грба Невенка, проф., Средња техничка школа, Нови Сад
- 4) Грујић Ђорђе, проф., Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад
- 5) Гиатрошић Аранка, инж., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад
- 6) Гере Клара, наст., Купусина
- 7) Келеман Армин, инж., Нови Сад
- 8) Кунц Виктор, проф., Виша педагошка школа, Нови Сад
- 9) Крижнар Мара, инж., Фабрика „Електропорцелан“, Нови Сад
- 10) Лесковац Смиља, проф., Женска гимназија, Нови Сад
- 11) Максимовић Војислав, инж., Виша педагошка школа, Нови Сад
- 12) Малчић Степан, Виша педагошка школа, Нови Сад
- 13) Марић Тамара, инж., Хигијенски завод АП Војводине, Нови Сад
- 14) Мина Нестор, проф., Мађарска гимназија, Нови Сад
- 15) Матијевић Ранка, лабор., Хигијенски завод АП Војводине, Нови Сад
- 16) Мокуш Јелена, лабор., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад
- 17) Нејгебауер Виктор, д-р, Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад
- 18) Николић Зора, настав., Виша педагошка школа, Нови Сад
- 19) Ол'х Ружа, лабор., Фабрика „Албус“, Нови Сад
- 20) Павловић Ранко, Творница свиле „Соња Маринковић“, Нови Сад
- 21) Ракић Нада, инж., Средња економска школа, Нови Сад
- 22) Ригер Фрања, инж., Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад
- 23) Симић Иван, инж., Хигијенски завод АП Војводине, Нови Сад
- 24) Симоновић Христина, инж., Виша педагошка школа, Нови Сад
- 25) Славић Ладислав, д-р, Покрајински завод за сточарство, Нови Сад
- 26) Слани Људевит, инж., Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад

- 27) Стевин Нада, инж., Средња техничка школа, Нови Сад
- 28) Ферко Павел, инж., Војвођанска индустрија свиле, Нови Сад
- 29) Фараго Катица, лабор., Лабораторија за медицинску дијагностику д-р Шварца, Нови Сад
- 30) Хинић Душан, проф., Завод за пољоприведна истраживања, Нови Сад
- 31) Халаши Ружа, Нови Сад
- 32) Чонкаш Емил, настав., Мађарска гимназија, Нови Сад

ПОДРУЖНИЦА НИШ

- 1) Арсенијевић Станимир, дипл. хем., Владимира Назора 10, Ниш
- 2) Атовић Владимир, хем., Стојана Протића 38, Ниш
- 3) Бошњаковић Славка, дипл. хем., Душанова 65, Ниш
- 4) Никодијевић Бура, Југ Богданова 15, Ниш
- 5) Павловић Драгослав, инж., Текстилно предузеће „Ратко Павловић“, Ниш
- 6) Петровић Миленко, настав., Сретена Стефановића 10, Ниш
- 7) Петровић Миодраг, дипл. хем., Немањина 2а, Ниш
- 8) Петровић Босиљка, инж., Мачванска 26, Ниш
- 9) Прчић Јана, хем., РР Заводи, Ниш
- 10) Раденковић Бранко, дипл. хем., Ристићева 16, Ниш
- 11) Радивојевић Смиља, дипл. хем., Цвијићева 22, Ниш
- 12) Радовановић Радмила, дипл. хем., Мрњавчевића 5, Ниш
- 13) Радовановић Душан, настав., ул. IX Бригаде 29, Ниш
- 14) Стојановић Верослава, инж., Душанова 84а, Ниш
- 15) Тодоровић Предраг, настав., III Осмолетка, Ниш
- 16) Цветковић Никола, проф., Лешјанинова 36, Ниш
- 17) Цонев Игњат, хем., Белимировића 10, Ниш
- 18) Хловач Ана, хем., РР заводи, Ниш

ПОДРУЖНИЦА КРУШЕВАЦ

- 1) Антонов Василије, проф., ул. Првог маја 18, Крагујевац
- 2) Благојевић Милка, настав., I Осмолетка, Крагујевац
- 3) Браниш Војта, инж., Средња техничка школа, Крагујевац
- 4) Валков Илија, проф. IV Осмолетка, Крагујевац
- 5) Вељковић Владимир, проф. I виша мешовита гимназија, Крагујевац
- 6) Грбић Михајло, настав., Средња техничка школа, Крагујевац
- 7) Малетић Михајло, настав., Средња економска школа, Крагујевац
- 8) Мањарић Марко, инж., Средња техничка школа, Крагујевац
- 9) Марковић Радмила, проф., ул. 25 бр. 2/12
- 10) Матић Вера, проф., Крагујевац

ПОДРУЖНИЦА ЗРЕЊАНИН

- 1) Бакиш Борислав, дипл. хем., Државна српска гимназија, Зрењанин
- 2) Бегенишић Даница, дипл. техн., Хемиски научни институт Скробаре, Зрењанин
- 3) Божић Вера, маг. фарм., Санитарна епидемиолошка станица, Зрењанин
- 4) Бољац-Путник Радмила, дипл. хем., Фабрика уља, Зрењанин
- 5) Борјановић Војислав, д-р, Пупинова 23, Зрењанин
- 6) Величковић Станко, инж., Фабрика шећера, Зрењанин
- 7) Волф Сигмонд, инж., Хемиски научни институт Скробаре, Зрењанин
- 8) Георгијевић Бурица, маг. фарм., Шајкашка 1, Зрењанин

- 9) Јаношев Вукосава, дипл. хем., Хемиски научни институт Скробаре, Зрењанин
- 10) Јанушевић Милан, инж., Фабрика шећера, Зрењанин
- 11) Јовановић Теодора, Београдска 35, Зрењанин
- 12) Јозо Јанош, дипл. хем., Лоле Рибара 22, Зрењанин
- 13) Кобалик Драгутин, дипл. хем., Државна српска гимназија, Зрењанин
- 14) Комердељ Божа, дипл. хем., Осмољетка бр. 2, Зрењанин
- 15) Мандрино Ђорђе, инж., Хемиски научни институт Скробаре, Зрењанин
- 16) Матић Миле, дипл. хем., Државна трговачка академија, Зрењанин
- 17) Месарош Ласло, дипл. хем., Средња техничка школа, Зрењанин
- 18) Микашиновић Вељко, инж., Хемиски научни институт Скробаре, Зрењанин
- 19) Миливојевић Јелица, дипл. хем., Фабрика уља, Зрењанин
- 20) Мољац Миливој, маг. фарм., Лоле Рибара 20, Зрењанин
- 21) Нађ Эрне, дипл. хем., Државна мађарска гимназија, Зрењанин
- 22) Николић-Маркуш Дана, дипл. хем., Фабрика уља, Зрењанин
- 23) Обичан Лазар, дипл. агр. геол., Југословенске Армије 22, Зрењанин
- 24) Радојичић Нада, дипл. хем., Осмољетка бр. 3, Зрењанин
- 25) Сиришки Сима, инж., Средња техничка школа, Зрењанин
- 26) Торде Филип, дипл. хем., Лоле Рибара 58, Зрењанин
- 27) Ђук Софија, дипл. хем., Хемиски научни институт Скробаре, Зрењанин
- 28) Швиртлих Бела, инж., Фабрика „Луксол“, Зрењанин
- 29) Шлинггар Илонка, дипл. техн., Санитарно-епидемиолошка станица, Зрењанин.

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l'Université et des Ecoles Supérieures de Belgrade

Bulletin trimestriel

S O M M A I R E Vol. 17
N^o 6

	Page
<i>S. K. Sušić</i> : La détermination quantitative du manganèse en présence de mercure	321
<i>Jelena Djorić</i> : Les analyses des eaux minérales. Les eaux minérales de Pećska Banya et de Siarinska Banya	333
<i>S. Lj. Jovanović</i> and <i>D. K. Vitorović</i> : Contribution to the study of oil shales from Aleksinac	347
<i>Jerko Z. Aljančić</i> : Auslagen des kupferhaltigen Limonits aus Majdanpek mittels verd. Schwefelsäure	361
<i>S. Končar-Djurđević</i> und <i>S. Joksimović-Tjapkin</i> : Ein photoelektrisches Kolorimeter zum Kolorimetrieren kleiner Flächen	369

Comité de Redaction :

Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mičović)*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. *Dj. Dimitrijević*, Chim. dipl. *M. Milić*, Dr. *A. Horovic*, Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва
(за једну књигу, четири свеске) износи 400 динара.
Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског
хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-906031.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско
хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа Буле-
вар Револуције 73.

Пажња ауторима

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

проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,
Технолошки факултет Београд

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

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Нај-
боље 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 а то око 2 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 ко-
ректуре.

Сваких 25 отисака више стају:
чланци до $\frac{1}{2}$ табака — 180 дин., до 1 табака — 300 дин.,
до $1\frac{1}{2}$ табака — 480 дин., до 2 табака 600 дин.